



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET DE L'INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

**Mémoire de fin d'études**  
Présenté en vue de l'obtention  
du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Electronique

Option : instrumentation

*Thème:*

**Etude des facteurs influant le rendement des cellules  
photovoltaïques organiques à base de polymères  
conjugués**

**Proposé et dirigé par :**

**M<sup>me</sup> FARIDA NEMMAR**

**Présenté par :**

**M<sup>elle</sup> : BENSEBA      GHALIA**

**M<sup>elle</sup> : IBDJAUDENE      KAISSA**

**Soutenu le :**

**Année universitaire 2008/2009**

## REMERCIEMENTS

*On tient à remercier tout le corps professoral pour avoir ; contribué à notre formation ; et veillé sur notre orientation pour le meilleur essor de nos études.*

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

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

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

*KAÏSSA & GHALIA*



# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail:*

*A mon très cher père qui est toujours mon soutien et ma force.  
A ma très chère mère, le joyau de ma vie, que Dieu me les garde.  
A mes frères et mes sœurs (Zohra, Safia, Ahmed, Lydia, Mouhend).  
A ma défunte grand mère que dieu ait son âme.  
A ma belle sœur (Leticia).*

*Kaïssa*





# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents qui ont fait de leurs mieux pour que  
je réussisse dans mes études.*

*Mon frère Ali et Karim et son fils .*

*Mes très chères sœurs ( Samia , Sabiha , Farida Fatma et  
ma belle sœur Dalila ).*

*Mes cousins et cousines.*

*Mes tantes et oncles.*

*Mes fidèles amis : Farida(bendaou), Kaïssa,  
Kahina (belamri),..etc.*

*La promotion pédologie 2008 / 2009*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation  
de ce travail.*

*GHALIA*



## Liste des figures

Figure 1.1 : Structure électronique du Métal, Isolant et du Semi-conducteur.....	3
Figure 1.2: représentation des niveaux de Fermi pour les trois types de S-C.....	5
Figure 1.3 : Représentation de la fonction de Fermi-Dirac pour différentes températures .....	6
Figure 1.4: Jonction PN à l'équilibre thermodynamique. a) Charge d'espace, b) Champ électrique, c) Potentiel électrostatique.....	8
Figure 1.5 : Caractéristique courant-tension d'une jonction PN.....	10
Figure I-6: Jonction PN polarisée en directe.....	10
Figure I-7: Diagramme énergétique d'une jonction PN polarisée en inverse.....	11
Figure 1.8:schéma énergétique d'un contact ohmique entre un métal et un semi-conducteur de type P. (a) avant contact, (b) après contact.....	13
Figure 1.9: Schéma énergétique d'un contact rectifiant entre un métal et Semi-conducteur de type p. (a) avant contact. (b) après contact.....	14
Figure 1.10 : description du nombre d'aire masse (AM).....	16
Figure 1.12 : Référence ASTM 173-03 : Spectres extraterrestre (AM0), Terrestre AM1 et AM1.5. ....	17
Figure 1.13 : Schéma d'une cellule solaire.....	19
Figure 1.14 : Mouvement des porteurs créé dans la cellule Photovoltaïque.....	19
Figure 1.15 : schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous éclairement.....	21
Figure 1.16 : caractéristique courant tension I(V) d'une cellule PV.....	21
Figure 1.17 : schéma équivalent d'une cellule P V à l'obscurité.....	25
Figure 1.18 : Schéma équivalent d'une cellule PV sous éclairement.....	26
Figure 2.1 : formation d'un polymère à partir d'un monomère.....	27
Figure 2.2 : Types d'homopolymères.....	28
Figure 2.3 : Structure des polymères linéaires.....	29

Figure 2.4 : structure des polymères ramifiés.....	30
Figure 2.5 : Structure des polymères tridimensionnels.....	31
Figure 2.6 : modification des propriétés physiques des polymères avec la température .....	33
Figure 2.7 : Schéma synoptique représentant les étapes d'élaboration des polymères.....	35
Figure 2.8- (a) : La base structurale des matériaux organiques.....	39
Figure 2.8- (b) : Double liaison C-C formée par une liaison s et une liaison p (Recouvrement des orbitales $2p_z$ ).....	40
Figure 2.9 : Bande d'énergie d'un polymère semi-conducteur.....	42
Figure 2.10 : Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne ...	43
Figure 2.11 : Représentation schématique du mécanisme de conduction par états localisés ..	45
Figure 2.12 : Transport intramoléculaire (petite flèche) et intermoléculaire (Grande flèche).....	45
Figure 2.13 : Structure chimique de quelques polymères conjugués.....	49
Figure 3.1 : Principe de l'effet photovoltaïque dans les cellules organiques.....	51
Figure 3.2 : représentation des excitants singulets et triplets.....	53
Figure 3.3 : le diagramme énergétique à la jonction D\A et les conditions de dissociation d'un exciton généré dans le donneur.....	54
Figure 3.4 : Structure d'une cellule de type Schottky (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al (à droite).....	57
Figure 3.5 : Structure d'une cellule hétérojonction (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à droite).....	58
Figure 3.6 : Structure d'une cellule à hétérojonction en volume.....	58
Figure 3.7 : a) Schéma d'une cellule photovoltaïque constituée d'une couche active à réseaux interpénétrés de nano cristaux et d'un polymère conjugué. b) diagramme énergétique simplifié associé. c) photo d'une cellule test.....	59
Figure 3.8 : structure générale d'une cellule OPV.....	60

Figure 3.9 : Géométries d'anode utilisées.....	62
Figure 3.10 : Exemple d'un bâti pour CVD.....	63
Figure 3.11 : Schéma simplifié du dispositif expérimental de la technique Spray- pyrolyse.....	65
Figure 3.12 : les différentes étapes de dépôt par tournette.....	67
Figure 3.13 : schéma de principe de Doctor Blade.....	69
Figure 3.14 : Exemple de bâti pour LPCVD.....	70
Figure 3.15 : Illustration schématique de l'organisation semi-cristalline du P3HT.....	71
Figure 3.16 : Masque circulaire de 0,5 cm <sup>2</sup> (à gauche) et la dernière génération de masque développé au laboratoire et exclusivement dédié aux cellules Photovoltaïques de surface 0,5 cm <sup>2</sup> (à droite). ....	73
Figure 3.17 : Schéma représentant l'évaporation sous vide.....	73
Figure 3.18 : Angle de contact.....	75
Figure 3.19 : Schéma simplifié du dispositif expérimental de mesure d'angle de contact.....	76
Figure 3.20 : Processus de photoémission.....	77
Figure 3.21 : Schéma simplifié de l'analyseur des photoélectrons utilisé en XPS.....	78
Figure 3.22: Schéma synoptique du principe de l'AFM.....	80
Figure 3.23 : Configuration de la sonde de Kelvin.....	81
Figure 3.24 : schéma de principe de la spectroscopie de photo-courant.....	83
Figure 3.25 : Configuration de la cellule électrochimique.....	84
Figure 3.26 : a)- Vue de gauche de la boîte à gants.b)- Vue de droite de la boîte à gants...	85
Figure 4.1 : Différentes contributions intervenants sur la longueur du gap dans les systèmes poly aromatique.....	87
Figure 4.2 : Schéma d'une hétérojonction en volume avec le P3HT en rouge et le fullerène C <sub>60</sub> en bleu.....	89
Figure 4.3 : les diatomées.....	93
Figure 4.4 :Différences morphologiques entre structure interpénétrée et interdigitée.....	96
Figure 4.5 : Structure moléculaire des matériaux discotiques utilisés dans les cellules solaires.....	98
Figure 4.6 : Représentation schématique des étapes d'orientation.....	99
Figure 4.7 : Schéma des échantillons réalisés : a) le substrat et les 8 cellules,	

b) schéma de principe de l'empilement des molécules discotiques dans une cellule photovoltaïque .....99

Figure 4.8 : Valeurs normalisées de  $V_{co}$ ,  $I_{cc}$ , FF et  $\eta$  des trois cellules de cathode Al (cellule 1), LiF/Al(cellule 2) et Ca/Ag (cellule 3) en fonction du temps.....101

Figure 4.9 : Noir carbone.....103

### **-Liste des tableaux-**

**Tableau 1** : Conductivités des isolants, conducteurs et semi-conducteurs .....2

**Tableau 2** : Domaines d'application des polymères conjugués.....47

**Tableau 3** : épaisseur d'un film polymère en fonction de vitesse de rotation.....67

**Tableau 4**: Comparaison des paramètres photovoltaïques de la structure MEH-PPV:PCBM. ....91



## Liste des abréviations

### Notions physiques :

S-C : Semi-conducteur

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valance

J<sub>cc</sub> : Densité de courant de en court circuit

R<sub>s</sub> : résistance série

R<sub>sh</sub> : résistance shunt

R : Résistance

ff : Facteur de forme

SR : Réponse spectrale

η : Rendement en puissance

P : Puissance

T : Température

μ : Mobilité des porteurs

e : Charge de l'électron

e<sup>-</sup> : Electron

h<sup>+</sup> : Trou

d : Epaisseur de l'échantillon

E : Champ électrique

k : Constante de Boltzmann

h : Constante de Planck

IP : Potentiel d'ionisation

χ : Affinité électronique

φ : Travail de sortie

E<sub>g</sub> : Energie de la bande interdite (gap)

E<sub>C</sub> : Energie de bande de conduction

E<sub>V</sub> : Energie de bande de valence

E<sub>F</sub> : Energie du Niveau de Fermi

E<sub>0</sub> : Energie du niveau de vide

E<sub>l</sub> : Energie de liaison d'un électron

N<sub>V</sub> : Niveau du vide

m : Métal

φ : Flux lumineux

α : Coefficient d'absorption

λ : Longueur d'onde

L<sub>d</sub> : Longueur de diffusion des excitons

I : Courant

I<sub>CC</sub> : Courant de court-circuit

J : Densité de courant

V : Tension

V<sub>CO</sub> : Tension à circuit ouvert

V<sub>d</sub> : Tension de diffusion

**Composé chimiques :**

PPV : poly (p-phénylène vinylène)

PPP : poly paraphénylène

PA : ppolycétylène

ITO : Indium Tin Oxyd

AL : aluminium

C<sub>60</sub> :fullérène

PT : Polythiophène

PF : Polyfluorène

LiF : Fluorure de cuivre

P3HT : poly(3-hexylthiophène )

PV : Photovoltaïque

HOMO :Orbitale moléculaire occupée la plus élevée

LUMO :Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse

$\nu$  :Fréquence des photons incidents

Techniques expérimentales

Kp : Sonde de Kelvin

XPS :Spectroscopie de photoémission

AFM :Spectroscopie à force atomique

## INTRODUCTION

### CHAPITRE 1 : PHISIQUE DES CELLULES SOLAIRES

<b>I.GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS</b> .....	1
I.1- Définition D'un Semi-conducteur .....	1
a) Conductivité.....	1
b) Photoconduction .....	2
c) Redressement .....	2
I.2 - Différents Types De S-C .....	2
I.3 – Propriétés Electroniques Des S-C .....	3
I.3.1 –Bandes d'énergies .....	3
I.3.2- semi-conducteur intrinsèques et extrinsèques .....	3
a)semi-conducteurs Intrinsèques .....	3
b) Semi-conducteurs extrinsèques .....	4
I.3.3-Fonction de Fermi Dirac .....	5
I.3.4 – Les niveaux de Fermi .....	6
I.3.5 - Un semi-conducteurs dégénéré .....	7
<b>II-LA JONCTION P-N</b> .....	7
II.1-Diagramme énergétique .....	8
II.2-caractéristique courant-tension d'une jonction P-N .....	9
II.3- Polarisation de la jonction PN .....	10
a)Polarisation directe .....	10
b) Polarisation inverse.....	11
<b>III - Jonction métal / semi-conducteur</b> .....	12

# Sommaire

---

III.1- Contacte ohmique .....	12
III.2 - Contact redresseur (Schottky) .....	13
<b>VI- LA CELLULE SOLAIRE INORGANIQUE .....</b>	<b>14</b>
VI.1- L'effet Photovoltaïque .....	14
VI.2- Définition d'une cellule solaire photovoltaïque .....	15
VI.2.1- Le rayonnement solaire .....	15
a - Constantes d'illumination .....	15
b- Le spectre solaire .....	16
VI.2. 2- Principe des cellules solaires .....	18
VI.2.3- Cellule solaire sous éclairement .....	19
VI.2.4- Le schéma de principe d'une cellule Photovoltaïque .....	20
VI.3.1- Cellule idéale .....	20
VI-3.1.1- La caractéristique courant-tension I (V) .....	21
VI.3.1.2- Paramètres caractérisant les cellules solaires : ( $I_{CC}$ , $V_{CO}$ , FF , $\eta$ ) .....	22
a -Le courant de court circuit .....	22
b -Tension de circuit ouvert .....	23
c - La puissance maximale .....	24
d - Le facteur de forme F.....	24
e - Le rendement de conversion .....	24
IV.3.2. La cellule solaire réelle .....	25
a) Cellule solaire à l'obscurité.....	25
b) Cellule solaire sous éclairement .....	26

## **CHPITRE II : LES MATERIAUX ORGANIQUES POUR CELLULES SOLAIRES**

# Sommaire

---

<b>I-DEFINITION D'UN POLYMERE</b> .....	27
<b>II- LES DIFFERENTS TYPES DE POLYMERES</b> .....	28
II .1 - Les homopolymères .....	28
II.2- Les copolymères .....	28
II.3 – Les différentes structures physiques des polymères.....	29
a)Polymères linéaires .....	29
b)Polymères ramifiées .....	30
c) Polymères tridimensionnels (Réticulés) .....	31
<b>III –LES PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES POLYMERES...</b>	32
III– 1- La masse moléculaire moyenne d'un polymère .....	32
III -2- Le degré de polymérisation d'un polymère .....	32
III-3- L'effet de la température sur les polymères .....	32
<b>IV- LES ETAPES D'ELABORATION DES POLYMERES</b> .....	34
IV-1- Synthèse des polymères (polymérisations) .....	35
1-la polymérisation par addition .....	35
2- Polymérisation par condensation .....	36
IV -2- Les adjuvants chimiques .....	36
IV.3 - Mise en forme .....	37
<b>V – Classification des polymères organiques</b> .....	37
V-1- Selon leur origine .....	37
1) Les polymères naturels .....	37
2) Les polymères artificiels .....	37
3) Les polymères synthétiques .....	37
V-2- Selon leur domaine d'application .....	37
1) Les polymères de grande diffusion.....	37
2)Les polymères techniques .....	38
3)Les polymères spéciaux .....	38
<b>VI –LES POLYMERES CONJUGUES (SEMI-CONDUCTEURS).....</b>	38

# Sommaire

---

HISTORIQUE .....	38
VI -1- Définition d'un polymère conjugué .....	39
VI-2- Formation des orbitales moléculaires .....	39
VI -3- Structure électronique des polymères .....	41
VI-4- La longueur de conjugaison d'un polymère .....	42
<b>VII – LE DOPAGE DES POLYMERES (ASPECT CONDUCTEUR) .....</b>	<b>43</b>
VII -1– LE DOPAGE chimique .....	44
VII-2 – Injection de porteurs via un champ électrique .....	44
VII-3- Mécanisme de conduction dans les polymères conjugués .....	44
1)-le transport intramoléculaire.....	45
2)-le transport intermoléculaire.....	45
<b>VIII - LA MOBILITE DES PORTEURS DANS LES MATERIAUX ORGANIQUES CONJUGUES .....</b>	<b>46</b>
<b>IX - Applications des polymères conjugués .....</b>	<b>46</b>
<b>X-AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE CES MATERIAUX DANS L'ELECTRONIQUE .....</b>	<b>47</b>
X.1 - Avantages .....	47
X.2- Inconvénients .....	48
<b>XI- Structures chimiques de quelques polymères conjugués .....</b>	<b>48</b>
 <b>CHAPITRE III : ETUDE DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES</b>	
HISTORIQUE .....	50
<b>I- L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE DANS LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES .....</b>	<b>51</b>
I.1- Absorption des photons avec création d'excitons .....	52

# Sommaire

I.2- Diffusion des excitons jusqu'à la jonction PN .....	52
I.3- Dissociation des excitons .....	53
I.4 – Transport et collecte des charges aux électrodes .....	55
<b>II - STRUCTURES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES....</b>	<b>56</b>
II.1- Structure monocouche.....	56
II.2 – Structure bicouche .....	57
II.3- Structure à réseau interpénétré.....	58
II.4 – Structure hybride .....	59
II.4.1- Les cellules solaires hybrides à base de nanocristaux de CdSe et de polymère conjugués .....	60
<b>III- ELABORATION D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE....</b>	<b>60</b>
III.1- Structure générale d'une OPV .....	60
1-Le substrat .....	61
2-Anode .....	61
3-La couche active .....	61
4- La cathode .....	61
III.2- Les différentes étapes de réalisation.....	61
III.2.1- Choix du substrat.....	61
III.2.2- Techniques de dépôt de l'anode .....	62
a-Gravure de l'ITO .....	62
b-Nettoyage du substrat .....	62
III.2.2.2- Quand l'anode est d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	63
1- La CVD (déposition chimique en phase vapeur) .....	63
a-Etapes de dépôt par CVD.....	64
b-Avantages et inconvénients.....	64
2- Spray-pyrolyse .....	65
-Avantage .....	66
-Inconvénients.....	66
III.2.3- Techniques de dépôt de la couche active (couche organique) .....	66
1-Dépôt de polymère par voie humide .....	66

# Sommaire

1.1-Le dépôt à la tournette ou (spin-coating) .....	66
-Avantages et inconvénients de la Spin-coating .....	68
1.2- La technique de Doctor Blade .....	68
-Avantage.....	69
-Inconvénients.....	69
2-Dépôt de polymère par voies chimiques .....	69
2.1- Dépôt de polymère par LPCVD .....	69
3- Méthode de dépôt par épitaxie (MBE) .....	70
3.1- Principe de fonctionnement .....	71
III.2.4- Dépôt de la cathode .....	72

## **IV-METHODES DE CARACTERISATIONS DES CELLULES SOLAIRES**

<b>ORGANIQUES</b> .....	74
IV.1- Méthode de caractérisation structurelles .....	74
IV.1.1- Mesure de l'épaisseur .....	74
IV.1.2- Méthodes d'analyse de surface .....	74
IV.1.2.1- L'angle de contact .....	75
IV.1.2.2- Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) .....	76
IV.1.2-3- Microscopie à Force Atomique, AFM .....	79
IV.1.2-4- La sonde de Kelvin .....	80
IV.2- CARACTERISATIONS ELECTRIQUES .....	82
IV.2.1- Caractéristiques courant-tension I-V .....	82
IV.2.2- Spectroscopie de photo-courant .....	82
IV.2.3- La voltamétrie cyclique .....	83
IV.3- METHODES DE CARACTERISATIONS OPTIQUES .....	85
IV.3.1- Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	85
IV.3.2- Spectroscopie de fluorescence.....	85

## **CHAPITRE IV : PARAMETRES INFLUENCANT LE RENDEMENT DES OPV**

<b>I- PARAMETRES INFLUENCANT LE RENDEMENT DES OPV</b> .....	86
I-1)-ABSORPTION ET PROCEDES D'AMELIORATIONS .....	86
I.1.1- Le gap des polymères conjugués .....	86

# Sommaire

---

I.1.2- La faible longueur de diffusion des exciton dans le polymère .....	88
I.1.3- Les pertes dues à la transmission et à la diffusion .....	90
a)- L'utilisation de l'ITO comme anode .....	90
b)- L'insertion d'une couche interfaciale entre la couche active et la cathode .....	90
c)- L'insertion d'une couche tampon entre l'anode et la couche active.....	91
I.1.4- Autres solution pour améliorer l'absorption des photons .....	92
a)- Utilisation d'un concentrateur.....	92
b)- Utilisation de la technologie à pigment photosensible .....	92
I-2 : TRANSPORT DE CHARGES OU MOBILITE DES CHARGES .....	94
I.2.1. Amélioration du transport des charges à la proximité des interfaces .....	94
-Le seuil de percolation.....	95
-La morphologie.....	95
I.3- Les matériaux de la couche active (solution alternative) .....	96
I.3.1- Transport dans les matériaux discotiques .....	97
I.3.2- Alignement des cristaux liquides discotiques .....	98
<b>II- PARAMETRES INFLUENT LA STABILITE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES .....</b>	<b>100</b>
II .1- Le vieillissement naturel des polymères conjugués (couche active) .....	100
II.2. Effet d'interface cathode/couche active .....	100
II.3. Effet de la température .....	102
II.4. Quelques solutions .....	102
II.4.1- Addition des absorbeurs UV au polymère .....	102
a. Composés minéraux .....	103
a.1- Noir carbone .....	103
a.2- Les pigments (bloquants physiques) .....	103
b. Les composés organiques .....	104
b.1. Les absorbeurs UV phénoliques .....	104
b.2. Les absorbeurs UV non phénoliques .....	104
b.3- La troisième classe .....	104

# Sommaire

---

II.4.2- L'encapsulation .....	105
-------------------------------	-----

## **Conclusion**

## INTRODUCTION

Au cours des deux dernières décades, des efforts de recherche importants ont été développés dans le monde pour réaliser des cellules solaires, essentiellement à base de silicium, produisant le kilowattheure à un prix concurrentiel par rapport aux autres sources d'énergie (pétrolière, nucléaire...). Aujourd'hui le prix élevé des matériaux utilisés et des technologies mises en œuvre limite la commercialisation de ces convertisseurs à quelques domaines particuliers.

La récente prise de conscience relative aux effets de l'activité humaine sur le climat motive de plus en plus des recherches pour économiser l'énergie et la produire de façon plus écologique. Parallèlement, l'un des grands challenges de l'économie concerne l'énergie et la recherche d'alternatives pour réduire notre dépendance face aux industries pétrolières.

L'utilisation des matériaux organiques apparaît comme une solution alternative pour produire des cellules solaires à faible coût et les rendre compétitives sur le marché de l'électricité.

Ces cellules ne sont pas, jusqu'à présent, commercialement compétitives à cause de leur faible rendement de conversion en puissance. Cependant l'immense choix dans la composition chimique et la structure des couches d'une part, l'avancement des techniques de croissance d'autre part assurent une continuité du développement de ces dispositifs.

Dans ce travail, nous allons étudier ces cellules solaires organiques et les stratégies proposées et mise en œuvre pour réaliser des cellules ayant un rendement de conversion important.

Notre étude est structurée de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous avons donné quelques notions sur la physique des cellules solaires, en première partie les généralités sur les semi-

conducteurs qui sont la base de la micro technologie, les jonctions PN et en deuxième partie, les cellules solaires photovoltaïques inorganiques.

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

Le troisième chapitre, quand à lui, est consacré à l'étude des cellules à base de polymères conjugués (structures, élaborations avec différentes méthodes et caractérisation de ces cellules OPV).

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié les phénomènes qui influent sur le rendement de ces cellules et donné au même temps les solutions proposées par les chercheurs (nouvelles structures) et les phénomènes de dégradation des cellules organiques et le phénomène influant sur la durée de vie et la stabilité de ces dispositifs, des solutions sont présentées à la fin de ce chapitre.

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

**I-GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS**

Une photopile est un transformateur d'énergie convertissant un rayonnement électromagnétique en courant électrique. L'intérêt de l'utilisation de semi-conducteurs pour la réalisation de cellules solaires tient à la possibilité de moduler dans le temps et dans l'espace la concentration interne des porteurs de charges. Cette faculté est même dépendant de la structure électronique fondamentale des semi-conducteurs qui les différencie nettement des métaux et dans une moindre mesure des isolants.

**I.1-Définition D'un Semi-conducteur :**

Un semi- conducteur est un matériau où les électrons périphériques se répartissent à une température supérieure au zéro absolu, entre deux bandes d'énergie au moins, séparées par un intervalle d'énergie (gap ou bande interdite), relativement faible (de l'ordre de 1eV).

La spécificité d'un semi-conducteur par rapport aux métaux réside dans les propriétés suivantes :

**a) Conductivité :**

Pour un métal, la conductivité décroît quelque peu avec la température, contrairement au semi-conducteur qui voit sa conductivité croître rapidement avec la température ,dans un métal la conduction est assurée par un seul type de porteurs qui sont les électrons, par contre dans les semi-conducteurs elle est assurée par deux types de porteurs qui sont , les électrons et les trous.

L'expression de la conductivité est la suivante [1] :

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.1)$$

$\mu_n$  : Mobilité des électrons

$\mu_p$  : Mobilité des trous

e : charge électrique

Le tableau suivant donne les intervalles de conductivités des différents solides.

SOLIDES	CONDUCTIVITE (S /Cm)	EXEMPLES
ISOLANTS	$\sigma < 10^{-8}$	DIAMANT $10^{-14} S/Cm$
SEMI- CONDUCTEURS	$10^{-8} < \sigma < 10^3$	SILISIUM $10^{-5} \text{ à } 10^3$ $S/Cm$
CONDUCTEURS	$10^3 < \sigma$	ARGENT $10^6 S/Cm$

**Tableau 1** : Conductivités des isolants, conducteurs et semi-conducteurs [1, 2]

#### b) Photoconduction :

Un semi-conducteur éclairé voit sa résistivité diminuer. Cette propriété est absente chez les conducteurs et les diélectriques.

#### c) Redressement :

Un semi-conducteur n'autorise le passage du courant que dans un seul sens, cette propriété est utilisée pour le redressement du courant.

### I.2 -Différents Types De S-C :

Les semi-conducteurs peuvent être classés en trois types :

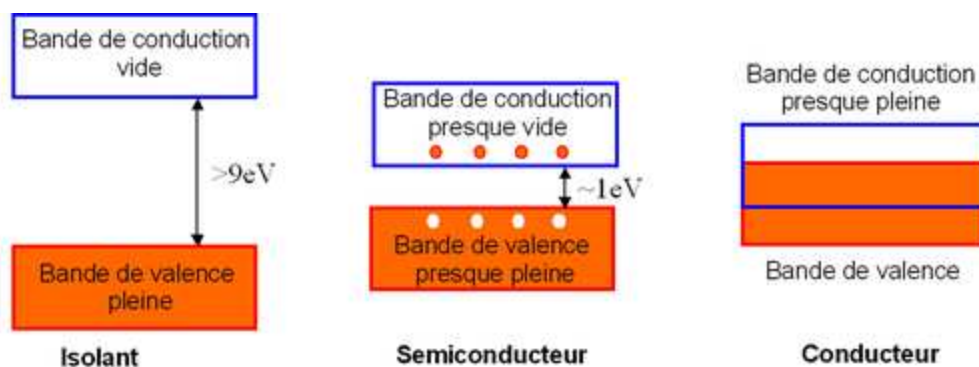
- Les éléments simples tels que le (carbone, germanium, silicium,...).
- Des composés minéraux binaires ( InSb ,GaAs, CdTe, GaP ,...).
- Des composés organiques très nombreux qui sont le sujet de notre étude.

### I.3 – Propriétés Electroniques Des S-C :

#### I.3.1 –Bandes d'énergies :

Les propriétés électroniques d'un matériau sont fonctions des populations électroniques des différentes bandes d'énergies telles quelle sont illustrées dans la (figure1.1) [2].

La figure (1.1) représente schématiquement cette structure électronique pour les trois grandes familles de solide à savoir : les métaux, les isolants et les semi-conducteurs.



**Figure. 1.1 :** Structure électronique du Métal, Isolant et du Semi-conducteur

#### I.3.2- semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques :

##### a) semi-conducteurs Intrinsèques :

Un S-C intrinsèque est un S-C non dopé, c'est-à-dire qu'il contient peu d'impuretés (atomes étrangers). Pour mieux appréhender le comportement des S-C nous devons étudier les populations d'électrons et de trous dans chacune des bandes de conduction et de valence. Pour ce faire, il faut introduire la notion de **densité d'états énergétiques**  $N(E)$ . Cette grandeur dépendante

de l'énergie électronique  $E$ , correspond à la place disponible pour les électrons dans la BC  $N_C(E)$  et à la place disponible pour les trous dans la BV  $N_V(E)$ . Dans les formules suivantes [1] :

$$N_C(T) = \frac{1}{4} \left( \frac{2m_e^* KT}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.2)$$

$$N_V (T) = \frac{1}{4} \left( \frac{2m_h^* KT}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.3)$$

T : Température.

K : Constante de Boltzmann.

$m_e^*$  : Masse effective d'un électron.

$m_h^*$  : Masse effective d'un trou.

$\hbar$  : Constante de Planck  $\hbar/2\pi$

### b) Semi-conducteurs extrinsèques :

Un S-C extrinsèque c'est un S-C intrinsèque dopé par des impuretés selon ces dernières y'a deux types :

- **S-C de type P** : Est un S-C extrinsèque par exemple le silicium (Si) dans le quel en a introduit des impuretés de type accepteurs (exp : Bohr, B). Les électrons sont les porteurs minoritaires et les trous les majoritaires.
- **S-C de type N** : Est un S-C extrinsèque par exemple le Silicium (Si) dans le quel en a introduit des impuretés de type donneurs (exp : Arsenic, As). Les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous les minoritaires.

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

$$\text{Pour un S-C type N : } n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{KT}\right) \quad (1.4)$$

$$\text{Pour un S-C type P : } p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{KT}\right) \quad (1.5)$$

Avec :

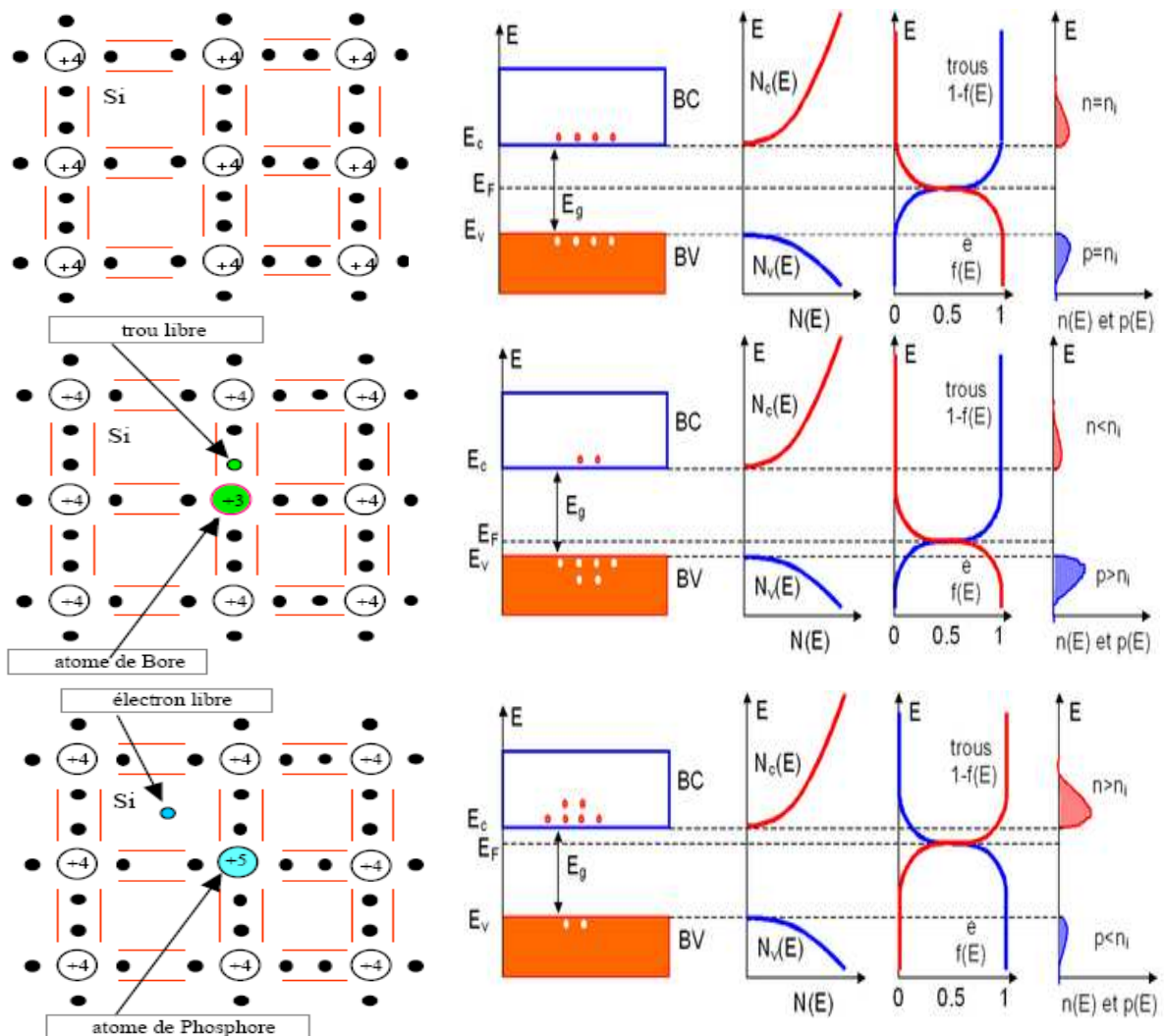
$p$  : Concentration des trous.

$n$  : Concentration des électrons.

$N_V$  : Densité d'état dans la bande de valence.

$N_C$  : Densité d'état dans la bande de conduction.

La présentation de ces trois cas est illustrée par la (figure1. 2).



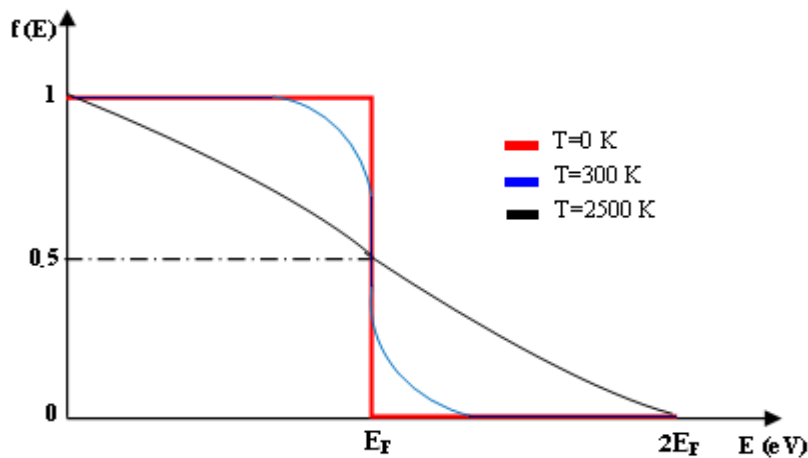
**Figure 1.2:** représentation des niveaux de Fermi pour les trois types de S-C [3].

### I.3.3-Fonction de Fermi Dirac :

La probabilité d'occupation par un électron d'un état d'énergie  $E$ , à la température  $T$  différente de zéro est donnée par la fonction de distribution de Fermi Dirac :

$$F(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \quad (1.6)$$

$E_F$  : Energie de Fermi, est une énergie de référence déterminée par la loi de conservation du nombre total de particules dans le système.



**Figure 1.3** : Représentation de la fonction de Fermi-Dirac pour différentes températures [4].

Alors à  $T=0^\circ\text{K}$ , tout les états d'énergie au dessus de  $E_F$  sont vides et tout ceux qui se trouvent au dessous de  $E_F$  sont occupés

Le nombre d'électrons dans une bande d'énergie sera donné par l'intégral [1] sur tous les états possibles :

$$n_b = 2 \int N(E) F(E) dE \quad (1.7)$$

Le facteur 2 tient compte de la dégénérescence de spin.

### I.3.4 – Les niveaux de Fermi :

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

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

### I.3.5 – Un semi-conducteur dégénéré :

Un semi-conducteur de type n (respectivement p) est dégénéré lorsque le nombre de donneurs ionisés  $N_D$  est supérieur au nombre d'états  $N_C$  dans la bande de conduction BC (respectivement  $N_A > N_V$ ). Dans ce cas, le niveau de fermi se trouve au-dessus de la bande de conduction (respectivement au-dessous de la bande de valence). Pour calculer le nombre d'électrons dans la bande de conduction, on ne peut plus dans ce cas utiliser l'approximation de Boltzmann et l'intégrale ne peut être calculée qu'à la machine.

## II- LA JONCTION P-N :

Une jonction PN est la mise en contact entre un semi-conducteur type N et un semi-conducteur type P issus d'un même cristal. La différence des densités de donneurs et d'accepteurs  $N_D - N_A$  passe « brusquement » d'une valeur négative pour la région P à une valeur positive pour la région N. La loi de variation de cette différence est donnée par deux constantes pour une jonction dite **abrupte**.

Il existe d'autres types de jonctions comme les jonctions exponentielles, linéaires, etc. Cependant l'étude d'une jonction abrupte étant plus simple et de plus aisément généralisable à une jonction quelconque, nous n'étudierons que ce seul modèle. Après la mise en contact des deux semi-conducteurs de dopage différent, une barrière de potentiel pour les trous et les électrons est constituée. En effet, la double couche de charges négatives coté P et positives coté N, crée un champ électrique dirigé de N vers P qui empêche la diffusion et maintient la séparation des trous coté P et des électrons coté N. Par ailleurs à cause de cette double couche, le potentiel électrostatique varie brusquement dans la zone de la jonction et la d.d.p.  $V_d$ , appelée tension de diffusion, atteint des valeurs non négligeables (ex : 0,8V pour le silicium.)

$$V_d = V_T \ln \frac{(N_D N_A)}{n_i^2} \approx V_T \ln \frac{(p_p n_n)}{n_i^2} \quad (1.8)$$

Avec :

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

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

$N_D$ : concentration en accepteurs.

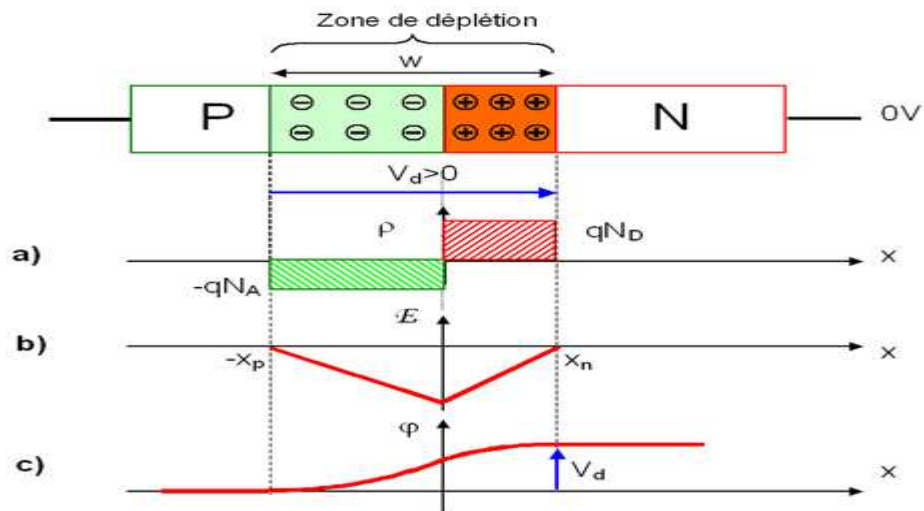
$N_A$ : concentration en donneurs.

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

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

$n_i$ : Concentration intrinsèque.

**II.1-Diagramme énergétique :**



**Figure1.4:** Jonction PN à l'équilibre thermodynamique. a) Charge d'espace, b) Champ électrique, c) Potentiel électrostatique.

- La neutralité électrique est donnée par la relation suivante :

$$N_A X_p = N_D X_n \tag{1.9}$$

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

- La charge d'espace se développe principalement dans la région la moins dopée. La largeur totale de la charge d'espace vaut [1]:

$$w = X_n + X_p = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{q} V_b \left( \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right)} \tag{1.10}$$

Avec :

$$V_b = \frac{E_{max}}{2}(X_n + X_p)$$

$\epsilon_0$ : Perméabilité du vide.

$\epsilon$  : Perméabilité.

## II.2-caractéristique courant-tension d'une jonction P-N :

Si on polarise une jonction avec une tension V :

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

$$I_p = q \frac{D_p \cdot P_{n0}}{L_p} \left[ \exp\left(\frac{qv}{KT}\right) - 1 \right] \quad (1.11)$$

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

$$I_n = q \frac{D_n \cdot N_{p0}}{L_n} \left[ \exp\left(\frac{qv}{KT}\right) - 1 \right] \quad (1.12)$$

\*La densité totale dans la jonction est :

$$I = I_p + I_n \Rightarrow I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (1.13)$$

$$I_s = q \frac{D_p \cdot P_{n0}}{L_p} + q \frac{D_n \cdot N_{p0}}{L_n} \quad (1.14)$$

Avec :

$I_s$  : courant de saturation de la jonction.

K : constante de Boltzmann

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

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

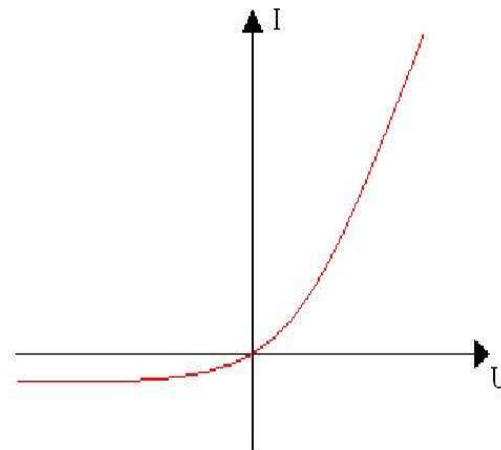
$L_n$  : longueur de diffusion des électrons( $e^-$ ).

$L_p$  : Longueur de diffusion des trous.

$N_{p0}$  : Concentration des électrons minoritaires dans P à l'équilibre.

$P_{n0}$  : Concentration des trous minoritaires dans N à l'équilibre.

L'allure de la caractéristique  $I(V)$  est représentée sur la figure suivante :

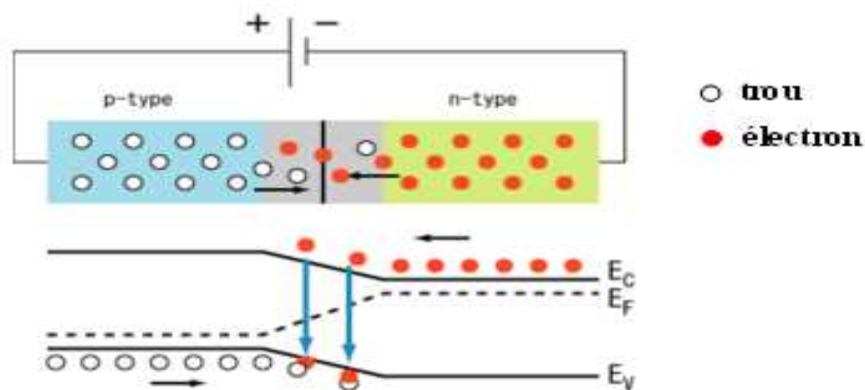


**Figure 1.5 :** Caractéristique courant-tension d'une jonction PN. [5]

### II.3- Polarisation de la jonction PN :

#### a) Polarisation directe :

Une jonction PN est polarisée en direct quand la borne positive de la source de tension est reliée au côté P et la borne négative au côté N de la jonction. Le champ électrique dû à la polarisation s'oppose à celui de la diffusion. Le champ résultant de leur différence est inférieur à celui existant avant la polarisation. En conséquence la ZCE diminue ainsi que la barrière de potentiel (figure 1.6).



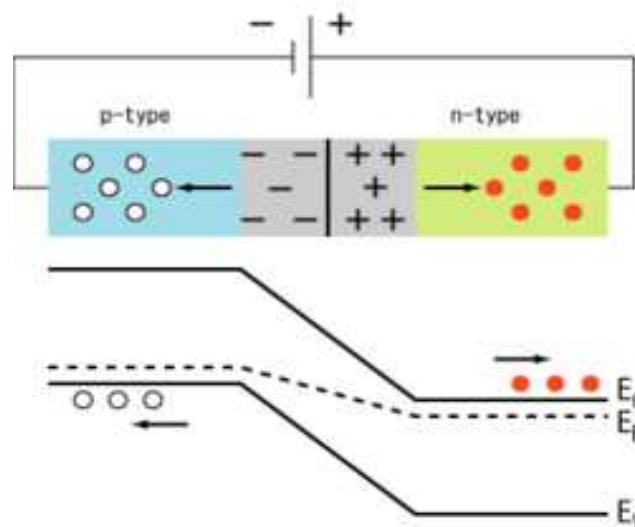
**Figure I-6:** Jonction PN polarisée en directe. [6]

**b) Polarisation inverse :**

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

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

Les porteurs majoritaires de chaque côté rencontrent une plus grande opposition pour diffuser de l'autre côté de la jonction, tandis que les porteurs minoritaires sont mieux aidés à traverser la jonction. Le diagramme énergétique de la jonction dans ce cas est représenté sur la figure : (1.7).



**Figure 1.7:** Diagramme énergétique d'une jonction PN polarisée en inverse [6].

**III - Jonction métal / semi-conducteur :**

La compréhension des propriétés de la jonction entre un métal et un semi-conducteur est un problème qui se pose dès que l'on fait un dépôt du métal sur le semi-conducteur pour l'insérer dans un circuit. Pour comprendre les phénomènes qui se déroulent au niveau de la jonction métal/semi-conducteur on définit d'abord :

- **Niveau du vide  $N_{vide}$  :** C'est le niveau d'énergie pour le quel un électron devient non lié au matériau.
- **Travail de sortie ( $q\Phi$ ) :** Il représente la différence de l'énergie entre le niveau de fermi et le niveau du vide.
- **L'affinité électronique du semi-conducteur  $qX_{SC}$  :** c'est une grandeur représente l'écart d'énergie entre le niveau du vide et la bande de conduction de semi-conducteur.

**III.1- Contacte ohmique :**

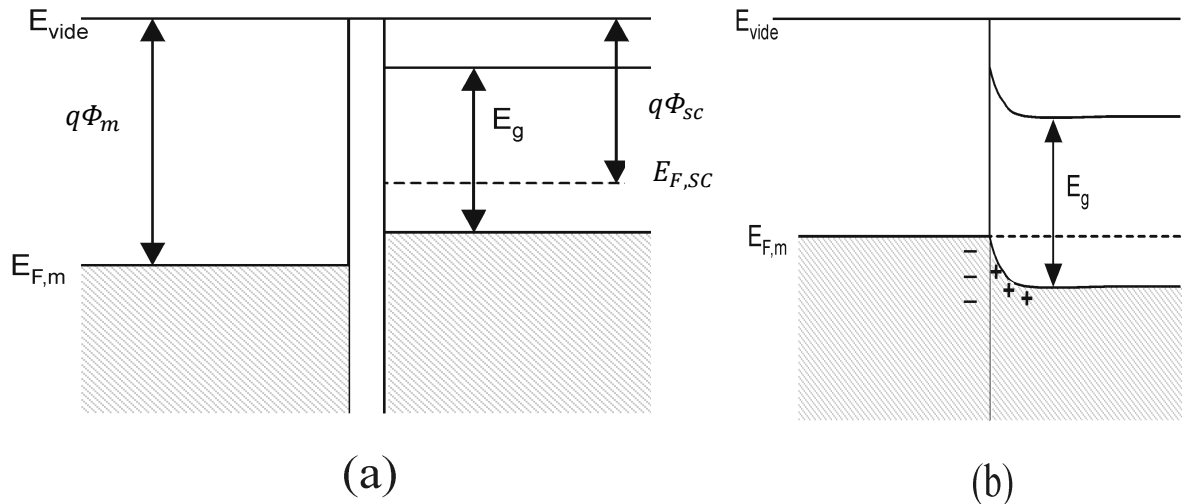
Un contacte semi-conducteur / métal est ohmique lorsque le travail de sortie du semi-conducteur  $q\Phi_{sc}$  est inférieur au travail de sortie du métal  $q\Phi_M$ .

Après contact, les électrons de la bande de valence du semi-conducteur diffusent dans le métal jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi.

Il se forme alors une zone enrichie (zone d'accumulation) en porteurs majoritaires (trous) dans le semi-conducteur proche de l'interface.

Le métal se charge négativement et le semi-conducteur positivement.

Aucune barrière de potentiel ne se forme à l'interface métal / semi-conducteur et le courant peut passer dans un sens comme dans l'autre, le contacte dit ohmique (Figure 1.8). Inversement, dans le cas d'un semi-conducteur de type n, il apparaît un contact ohmique lorsque le travail de sortie du semi-conducteur ( $q\Phi_{sc}$ ) est supérieure au travail de sortie du métal ( $q\Phi_M$ ).



**Figure 1.8:**schéma énergétique d'un contact ohmique entre un métal et un semi-conducteur de type P. **(a) avant contact, (b) après contact.**

### III.2 - Contact redresseur (Schottky) :

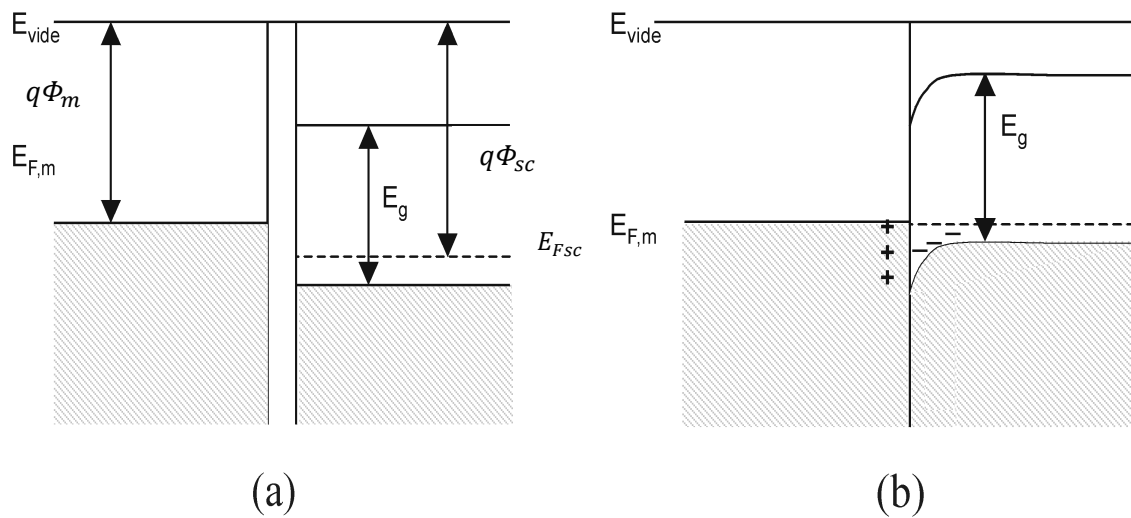
Pour un semi-conducteur de type p, le contact est redresseur si le travail de sortie du semi-conducteur  $P$   $q\Phi_{sc}$  est supérieur au travail de sortie du métal  $q\Phi_M$ .

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

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

Le mouvement de charges s'interrompt lorsque le champ électrique crée par la zone de charge d'espace est suffisant pour compenser le courant de diffusion. On est en présence d'un contact redresseur ou contact Schottky

(figure1.9). [7]



**Figure 1.9:** Schéma énergétique d'un contact rectifiant entre un métal et Semi-conducteur de type p. (a) avant contact. (b) après contact.

Pour un semi-conducteur de type n, le contact est redresseur lorsque le travail de sortie du semi-conducteur est inférieur au travail de sortie du métal

- L'industrie des semi-conducteurs contribua largement au développement des cellules solaires. Après tous, une cellule solaire classique n'est rien d'autre qu'une grande diode au Silicium ayant la surface de la plaquette sur laquelle elle est disposée.

## VI- LA CELLULE SOLAIRE INORGANIQUE :

### VI.1- L'effet Photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque découvert par Becquerel en 1839, est la transformation d'une énergie solaire en énergie électrique ou dit d'une autre façon : converti l'énergie cinétique de photons en énergie électrique. Cette effet met en jeu trois phénomènes physiques, intimement liés et simultanés :

1. - L'absorption de la lumière dans le matériau.
2. - Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement.
3. - La collecte des charges.

## **VI.2- Définition d'une cellule solaire photovoltaïque :**

Une cellule solaire photovoltaïque est un dispositif électronique à semi-conducteurs qui, exposé à la lumière, génère une tension continue.

### **VI.2.1- Le rayonnement solaire :**

Pour étudier cellules photovoltaïques, il est nécessaire de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu au sol (figure 1.10). Ce spectre est modifié par l'atmosphère à travers trois mécanismes principaux :

- 1- L'absorption par différents gaz de l'atmosphère, chacun ayant des raies caractéristiques.
- 2- Diffusion par les particules et les aérosols.
- 3- Diffusion Rayleigh.

#### **a) - Constantes d'illumination :**

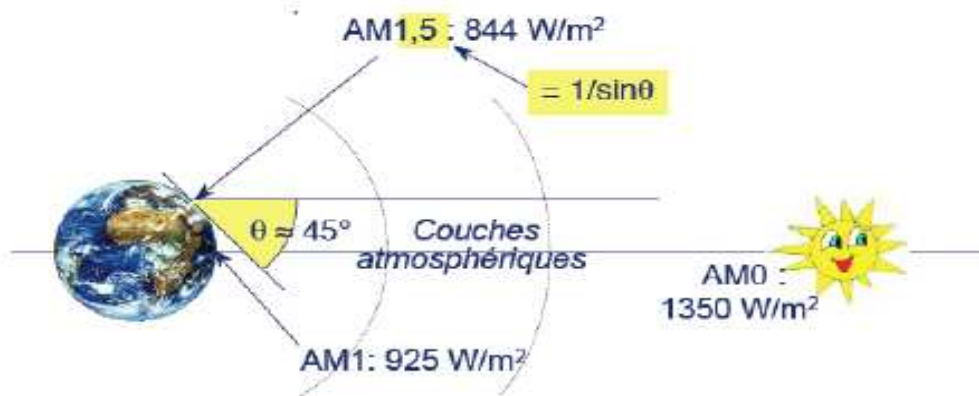
L'intensité lumineuse issue du soleil normalement incidente sur la surface de la Terre est appelée la constante solaire. Cette constante est approximativement d'une valeur de  $1,4 \text{ kW/m}^2$  au-dessus de la couche atmosphérique et est réduite sur Terre à  $1 \text{ kW/m}^2$  par réflexion et absorption des particules présentes dans la couche atmosphérique. Cette perte est appelée la « masse d'air » (AM) [8].

La désignation AM0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de notre atmosphère à incidence normale. Le titre AM1 correspond lui à une même lumière arrivant à la surface terrestre. L'appellation AM1.5 désigne la masse d'air rencontrée pour la lumière arrivant à  $48.2^\circ$  sur la surface de la Terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande.

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

$$m \approx \frac{1}{\sin(A)} \quad (1.15)$$

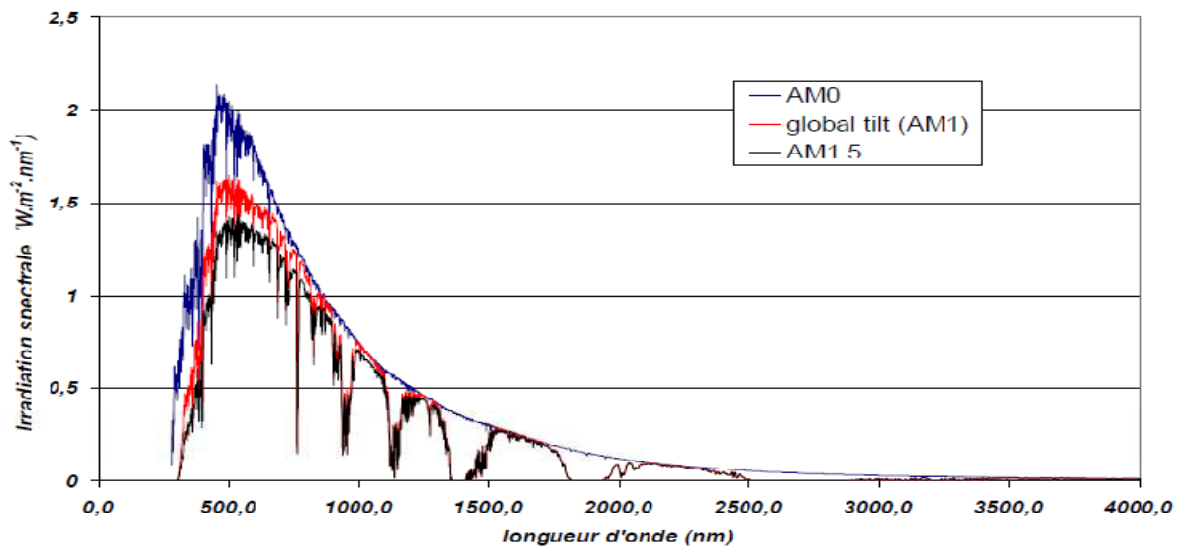
- $A$  : étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la Terre.



**Figure 1.10** : description du nombre d'aire masse (AM) [9].

### b)- Le spectre solaire :

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



**Figure 1.12 :** Référence ASTM 173-03 : Spectres hors atmosphère (AM0), Terrestre AM1 et AM1.5. [8]

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

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

L'AM0, ou spectre hors atmosphère terrestre, utilisé pour générer le spectre de référence terrestre a été développé par Gueymard. En 2000, l'American Society for Testing and Materials développa un spectre de référence AM0 (ASTM E-490) pour l'usage de la communauté de l'aérospatial. Ce spectre ASTM E490 est basé sur les données recueillies par des satellites, des missions spatiales, des avions à haute altitude, des télescopes terrestres et des modélisations.

L'intégrale du spectre est conforme à la valeur de la constante solaire acceptée par la communauté spatiale de  $1366,1 \text{ W/m}^2$  [8].

### **VI.2. 2- Principe des cellules solaires :**

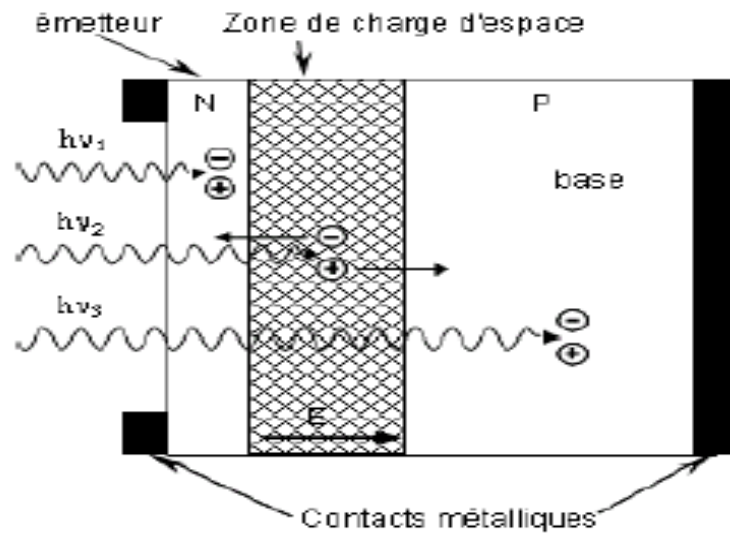
La lumière est composée de photons d'énergie  $E = h \nu$  (avec  $E$  : énergie en Joules,  $h$  : constante de Planck :  $6,626.10^{-34} \text{ J.S}$ , et  $\nu$  : fréquence du Rayonnement en  $\text{S}^{-1}$ ). Si les photons possèdent une énergie suffisante (Supérieure à la bande interdite du matériau semi-conducteur), ils sont absorbés créant ainsi des paires électron-trou. S'il existe un champ électrique local suffisant pour dissocier cette paire, les porteurs peuvent être collectés par un circuit extérieur et la lumière est alors transformée en électricité.

Les matériaux pour fabriquer des cellules solaires sont choisis en fonction de leurs coût et de leur spectre d'absorption, qui doit se rapprocher le plus possible du spectre solaire.

Le silicium est un matériau de choix puisque ses caractéristiques d'absorption sont proches du spectre solaire et sa technologie d'élaboration (synthèse, purification,.. etc.) est bien maîtrisée et développée par l'industrie électronique.

### **VI.2.3- Cellule solaire sous éclairement :**

Un rayon lumineux qui frappe la cellule peut pénétrer dans le cristal à travers de la grille et provoquer l'apparition d'une tension entre la cathode et l'anode. En général, le semi-conducteur de base est du silicium (Si).



**Figure 1.14** : Mouvement des porteurs créé dans la cellule Photovoltaïque.

- Les photons incidents créent des porteurs dans les trois régions de la cellule PV (région N, région P, dans la zone de charge d'espace), le comportement de ces porteurs diffère suivant le lieu de leur création, comme le montre la (figure1.14).
- Si la paire ( $e^-$ ,  $e^+$ ) est créée dans la région P, les  $e^-$  qui sont des porteurs minoritaires traversent la jonction et vont du côté N.
- Si la paire ( $e^-$ ,  $e^+$ ) est créée dans la région N, les trous qui sont des les minoritaires traversent la jonction et vont du côté P.
- Si la paire ( $e^-$ ,  $e^+$ ) est créée dans la ZCE (Zone de Charge d'Espace), elle va être dissociée sous l'influence du champ électrique interne qui règne dans cette zone où l'électron est propulsé vers la zone N et le trou vers la zone P.

Après l'éclairage de la cellule photovoltaïque, le dispositif devient un générateur électrique sous l'effet de la lumière.

La diffusion des porteurs minoritaires créés dans les régions N et P donne naissance au photo courant de diffusion et les porteurs créés dans la zone ZCE donnent naissance à photo courant de génération, alors le courant total est donné par relation suivante :

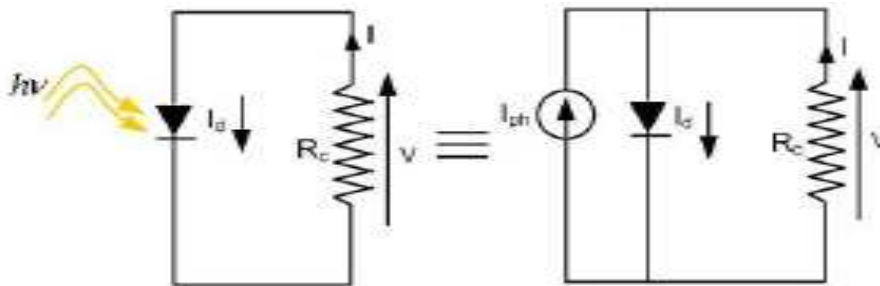
$$I_{ph} = I_{ph} \text{ diffusion} + I_{ph} \text{ génération} \quad (1.16)$$

### VI.3- Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire :

#### IV.3.1- cellule idéale :

Le module électronique de la cellule idéale comporte un générateur de courant de valeur  $I_{ph}$  qui modélise l'éclairement et une diode en parallèle qui modélise la jonction PN.

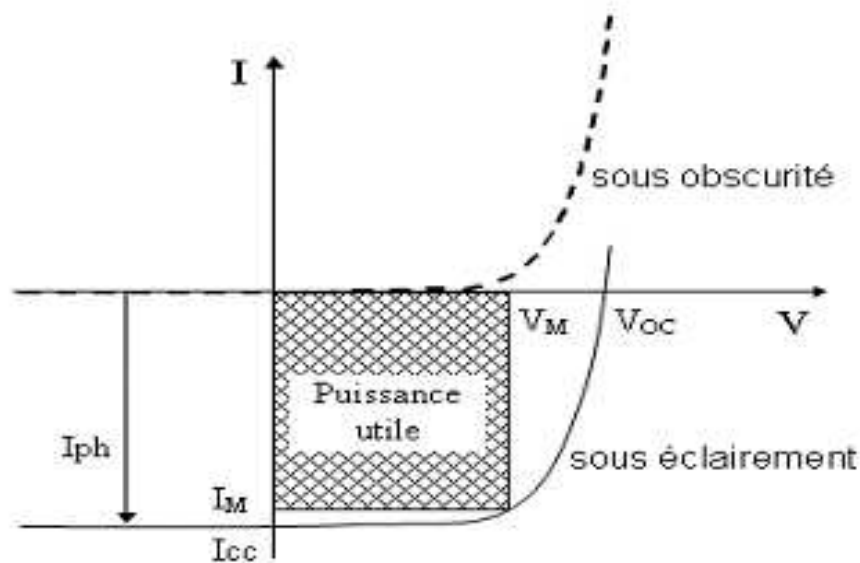
Le schéma équivalent de la cellule solaire idéale est représenté comme suit :



**Figure 1.15** : schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous éclairement [10].

#### IV-3.1.1- La caractéristique courant-tension I (V) :

Comme il à déjà été cité précédemment, une cellule photovoltaïque est un photo-générateur.



**Figure 1.16** : caractéristique courant tension  $I(V)$  d'une cellule PV [11].

- Pour la jonction PN à l'obscurité, la caractéristique  $I(V)$  passe par l'origine Le produit  $VI > 0$  .Donc elle absorbe tout le temps de l'énergie.
- Pour la cellule solaire sous éclairement, la caractéristique  $I(V)$  ne passe pas par l'origine. Dans la région colorée le produit  $VI < 0$  donc la cellule fournit de l'énergie. le courant  $I$  d'une cellule solaire sous éclairement est la somme du courant  $I$  de la jonction PN et du photocourant  $I_{ph}$ .

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

$$I = I_S \left[ \exp\left(\frac{qK}{KT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (1.17)$$

$I_{ph}$  : Le photocourant crée par la cellule

$I_S$  : Courant de saturation.

$T$  : Température de la jonction.

$V$  : Tension de polarisation.

**IV.3.1.2- Paramètres caractérisant les cellules solaires : ( $I_{CC}$ ,  $V_{CO}$ ,  $FF$ ,  $\eta$ ) :**

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres extraits de la caractéristique courant – tension qui sont :

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

**a)- Le courant de court circuit :**

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

$$I_{CC} = q \int_0^{\infty} F(\lambda)[1 - R(\lambda)] r_s d\lambda \quad (1.18)$$

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

$$r_s = \frac{J_{ph}}{qF(\lambda)[1-R(\lambda)]} \quad (1.19)$$

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

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

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

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

**b) -Tension de circuit ouvert :**

Si on place une photopile sous une source lumineuse constante, sans aucun récepteur, on obtient une tension continue dite tension à circuit ouvert.

On la mesure à l'aide d'un voltmètre. Cette tension est de l'ordre de 0,5 à 0,7V pour les cellules élémentaires elle varie avec la technologie et l'éclairement).

On obtient cette tension en annulant le courant.

$$I = 0 \Rightarrow I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] - I_{ph} = 0 \quad (1.20)$$

$$\Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (1.21)$$

Pou un fort éclairement :

$$\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1 \Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad (1.22)$$

**c) - La puissance maximale :**

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

**d) - Le facteur de forme FF :**

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

$$FF = \frac{P_m}{p_0} = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{cc}} \quad (1.23)$$

On a  $I_C = I_{CC} - I_d$  avec :

$$I_d = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (1.24)$$

Ce qui permet d'écrire:

$$FF = \frac{V_m}{V_{co}} \frac{1}{I_{cc}} \left[ I_{cc} - I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) \right] \quad (1.25)$$

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

$$\frac{I_{cc}}{I_s} = \exp\left(\frac{qV_{co}}{KT}\right) - 1 \quad (1.26)$$

$$FF = \frac{V_m}{V_{co}} \left[ 1 - \frac{\exp\left(\frac{qV_m}{KT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{qV_{co}}{KT}\right) - 1} \right] \quad (1.27)$$

#### e) - Le rendement de conversion :

La puissance par du rayonnement solaire reçu à la surface de la terre (donc l'éclairement en  $w/m^2$ ) est de l'ordre de  $1000 w/m^2$ , valeur dépendant de la latitude, de la saison, des conditions météorologiques donc on peut donnée l'expression du rendement qui est : le rapport de la puissance maximale fournie par la cellule à la puissance incidente sur sa surface :

$$\eta = \frac{P_m}{p_i} = \frac{I_m V_m}{p_i} FF \quad (1.28)$$

#### IV.3.2. La cellule solaire réelle:

La cellule réelle à un comportement similaire à celui de la cellule idéale mais modifié par certains paramètres tel que le facteur d'idéalité de la diode ( $n$  qui est supérieur à un dans le cas de la cellule réelle), de plus nous devons tenir compte des pertes d'énergie en introduisant une résistance série ( $R_S$ ) et une résistance de fuite parallèle ( $R_{Sh}$ ) au circuit équivalent. Tel que :

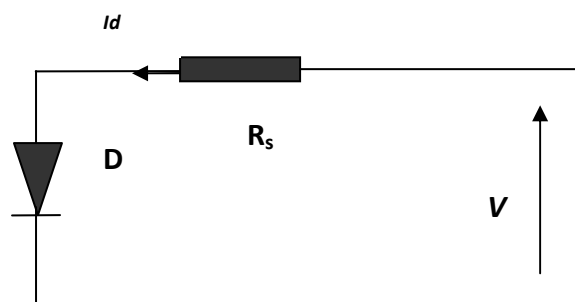
$D$  : c'est une diode matérialisant le fait que le courant ne circule que dans un seul sens.

$R_{sh}$  : est une résistance shunt qui dépend en compte les fuites inévitables de courant (pertes dues aux impuretés et aux défauts).

$R_s$  : est une résistance série qui est due aux différentes résistances électriques que le courant rencontre sur son parcours.

$R_c$  : est l'impédance du récepteur qui impose le point de fonctionnement de la photopile en fonction de sa caractéristique  $I(V)$  sous éclairage considéré.

#### a) Cellule solaire à l'obscurité :



**Figure 1.17** : schéma équivalent d'une cellule P V à l'obscurité.

$$I(V) = -I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV - R_s I_d}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (1.29)$$

#### b) Cellule solaire sous éclairage :

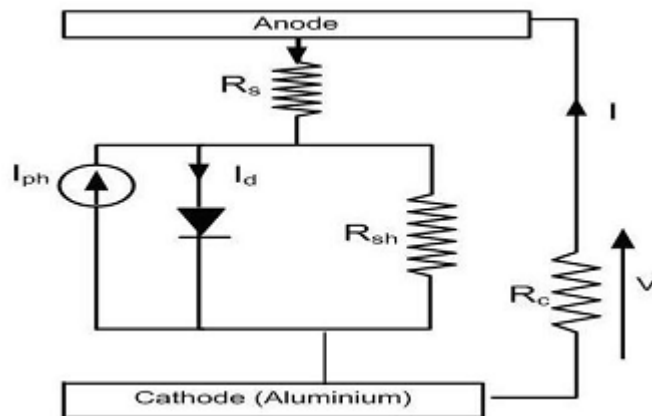
Dans ce cas là  $I(V)$  devient :

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V + R_s I + V R_s / R_{sh})}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (1.30)$$

$R_s$  : résistance série

$R_{sh}$  : résistance shunt

$n$  : facteur d'idéalité ; il dépend des propriétés physique et technologiques de la cellule.



**Figure 1.18** : Schéma équivalent d'une cellule

PV sous éclairage. [10]

À partir des notions de base que nous avons étudié précédemment sur la cellule solaire PV nous nous intéresserons par la suite à étudié ou à comprendre comment fonctionne une cellule solaire photovoltaïque organique.

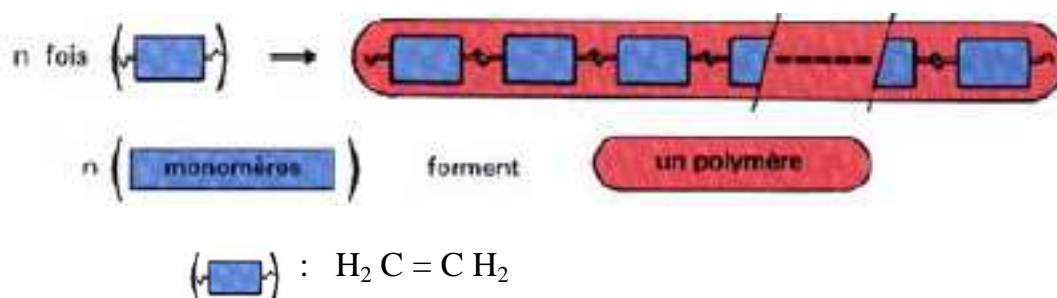
L'emploi des polymères conjugués comme matériaux de base pour la réalisation des cellules solaires est relativement récent. Leurs propriétés sont très différentes de celles des matériaux semi-conducteurs inorganiques tels que le silicium. Il est donc important de connaître leurs caractéristiques à fin d'assurer leur performance adéquate pour les applications dans la cellule photovoltaïque.

### I- DEFINITION D'UN POLYMERE :

Un polymère est une substance constituée de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomère) dans les molécules finales (Polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parlera alors de polymères, lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère (petit molécule).

Un polymère est une macromolécule organique où non organique. Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs (Figure 2.1).

Exemple : cas de l'éthylène :



**Figure 2.1** : formation d'un polymère à partir d'un monomère.

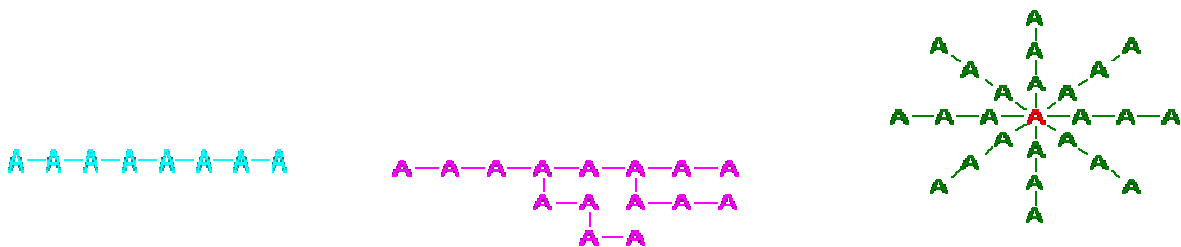
**II- LES DIFFERENTS TYPES DE POLYMERES :**

Il existe deux types de polymères :

**II .1 - Les homopolymères :**

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

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



a) Homopolymère linéaire    b) Homopolymère branchés    d) Homopolymère  
Étoilé

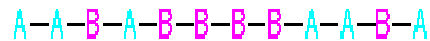
**Figure 2.2 :** Types d’homopolymères [7]

**II.2- Les copolymères :**

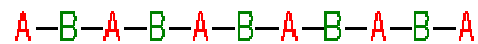
Contrairement aux homopolymères, les copolymères sont fabriqués à partir de plusieurs types de monomères et comme pour les homopolymères les copolymères peuvent se classés en différentes familles .On parle alors de modes de copolymères.

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

- Le mode statique :



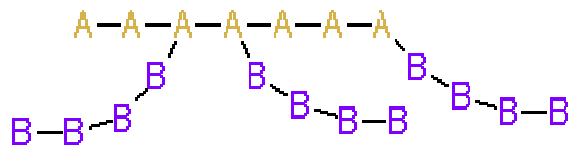
- Le mode alterné :



- Le mode séquencé :



- Le mode greffé :



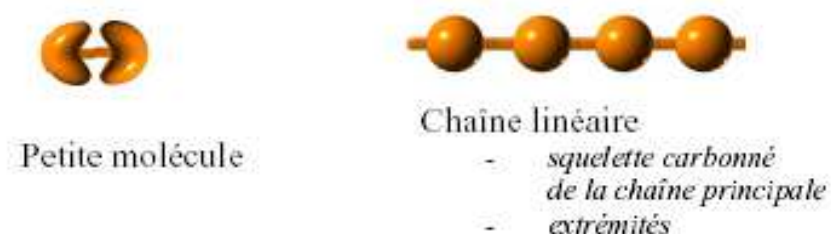
### II.3 – Les différentes structures physiques des polymères :

Les différentes structures et géométries des polymères entraînent une différence marquante des propriétés physiques et mécaniques de ces derniers. On peut classer les polymères selon leurs structures en trois types :

#### a) Polymères linéaires :

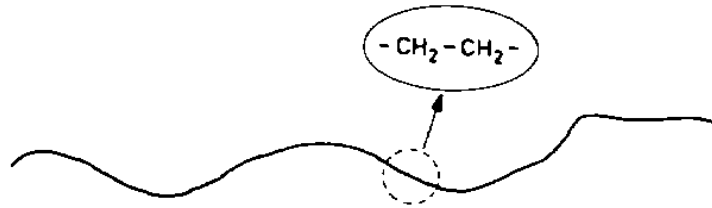
Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliés les uns aux autres par des liaisons chimiques. Dans certains cas, les monomères sont en outre organisés régulièrement dans l'espace, et le composé obtenu est partiellement cristallisé : on dit qu'il est semi cristallin (Figure 2.3).

Dans ce cas, on a les chaînes du polymère sont enchevêtrées et liées entre elles par les liaisons de Van Der Waals.



**Figure 2.3 :** Structure des polymères linéaires

Exemple :

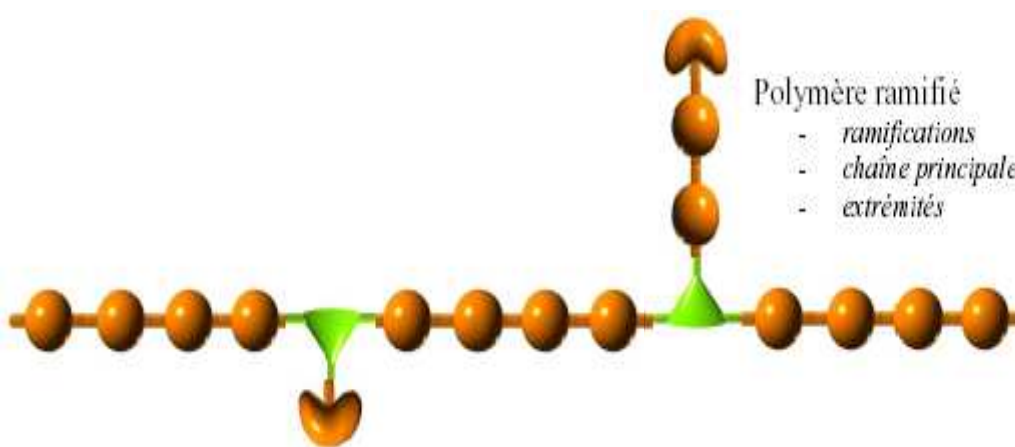


### b) Polymères ramifiées :

Dans les polymères ramifiés, certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale.

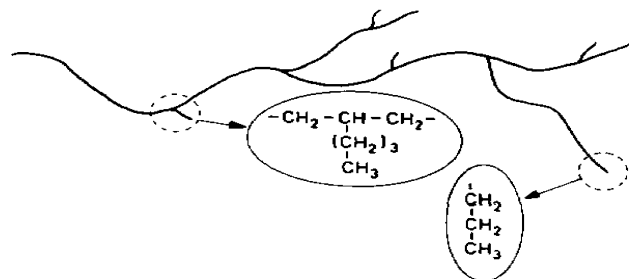
Les ramifications peuvent être dues aux impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs (Figure 2.4). Ces polymères sont caractérisés par :

- Des liaisons de Van Der Waals entre les chaînes.
- Des branchements sur une chaîne linéaire.
- Une augmentation de l'encombrement entre les chaînes.



**Figure 2.4** : structure des polymères ramifiés.

Exemple :

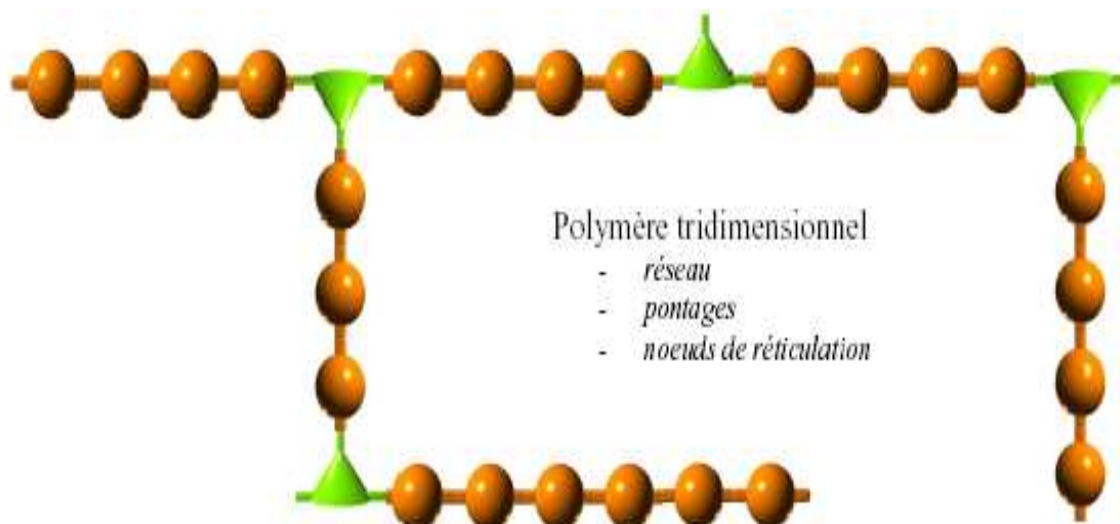


### c) Polymères tridimensionnels (Réticulés) :

Dans les polymères tridimensionnels, plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau du Nœud. Avec un faible degré de coliaisons latérales, un réseau lâche est obtenu et le polymère reste essentiellement bidimensionnel mais avec des degrés élevés de coliaisons latérales, on obtient une structure fortement tridimensionnelle (Figure 2.5).

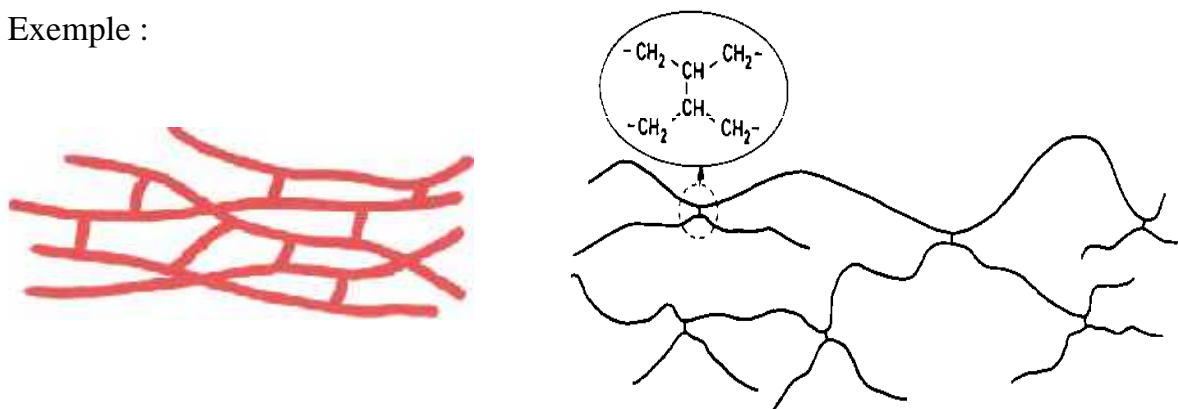
On peut observer dans ces polymères :

- Un réseau tridimensionnel de chaînes liées chimiquement entre elles.
- Le pontage entre les chaînes se fait avec des liaisons solides (covalentes).



**Figure 2.5 :** Structure des polymères tridimensionnels.

Exemple :



### III – LES PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES POLYMERES :

L'utilisation massive des polymères dans tous les secteurs d'activités est due à leurs propriétés physiques et mécaniques (flexibilité, souplesse, résistance, ...).

Les propriétés physiques et mécaniques des polymères sont conditionnées par :

- Leur masse.
- Leur structure.
- La température du milieu.

#### III. 1- La masse moléculaire moyenne d'un polymère :

La masse d'un polymère est la fraction de la masse totale des chaînes du polymère par le nombre total des chaînes.

$$M_n = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\text{Masse totale des chaînes}}{\text{nombre total des chaînes}} \quad (2.1)$$

Avec :

$M_i$  : La masse d'une seule chaîne d'un polymère donné.

$N_i$  : Le nombre de chaîne du polymère.

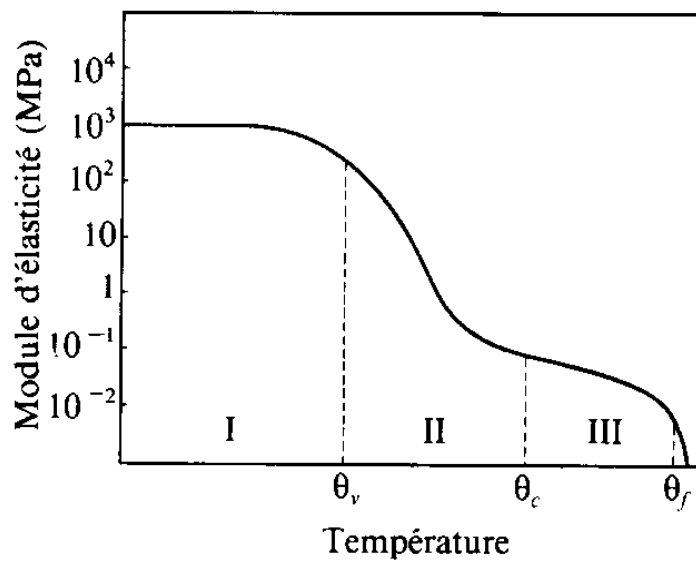
#### III -2- Le degré de polymérisation d'un polymère :

Le degré de polymérisation est le nombre de motifs moyens par chaîne, il est donné par :

$$DP_n = \frac{M_n}{m} = \frac{\text{Masse de polymère}}{\text{Masse d'unité ou de motif}} \quad (2.2)$$

#### III-3- L'effet de la température sur les polymères :

L'état physique des polymères amorphes ou cristallins dépend fortement de la température, ceci est illustré par la (figure 2.6).



**Figure 2.6 :** modification des propriétés physiques des polymères avec la température [12]

$\theta_v$ : Température de transition vitreuse.

$\theta_c$ : Début du comportement caoutchouteux.

$\theta_f$ : Température de fusion.

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

Zone 2 : Augmentation de la souplesse (comportement caoutchouteux).

Zone 3 : Effondrement de la rigidité (comportement de liquide visqueux).

- $\theta_f$  et  $\theta_v$  représentent respectivement la température de la transition de fusion des polymères cristallins et la température de la transition vitreuse des polymères amorphes.

Ces phénomènes se manifestent via une augmentation du volume libre disponible pour les chaînes polymères. La connaissance de ces températures de transition est très importante dans le traitement technologique des polymères.

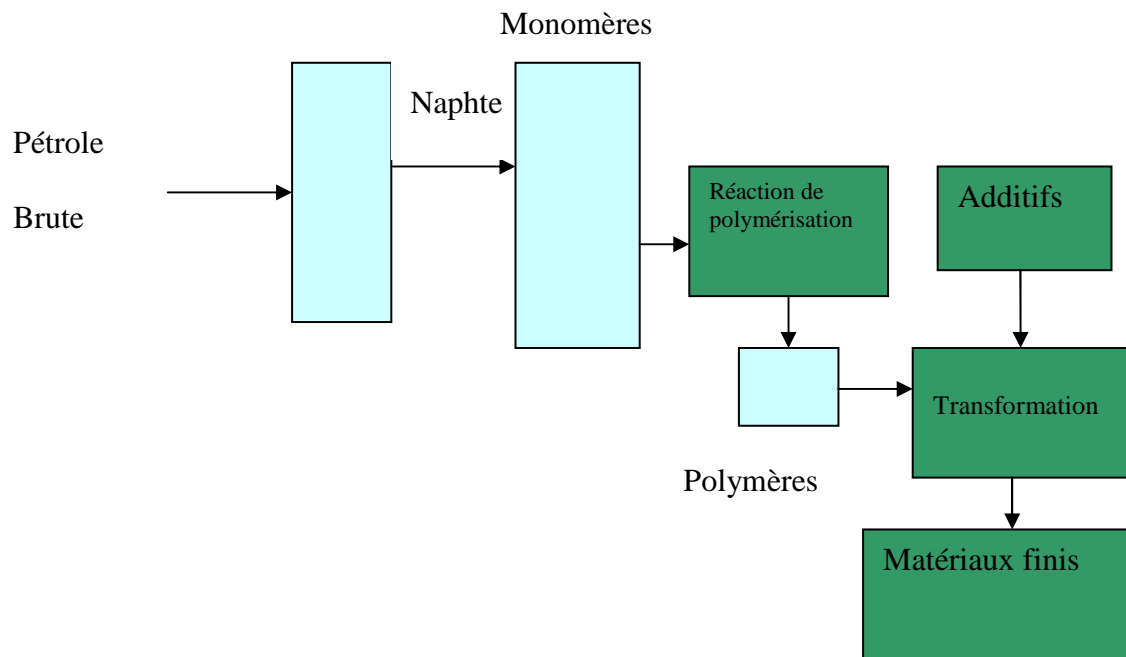
La transition vitreuse est différente de la fusion. Elle se produit dans les polymères cristallins. La fusion est le passage des chaînes de polymère d'un état cristallin ordonné à un état liquide désordonné. La transition vitreuse se produit dans les polymères amorphes, c'est-à-dire des polymères dont les chaînes ne sont pas arrangées en cristaux ordonnés, mais sont disposées au hasard, de n'importe quelle façon, même si elles sont à l'état solide.

Mais même les polymères cristallins contiennent une partie amorphe. Cette partie représente en général entre 30 et 60 % de la masse du polymère. C'est pourquoi un matériau polymère a à la fois une température de transition vitreuse et une température de fusion. Mais, la partie amorphe subit uniquement la transition vitreuse et la partie cristalline subit seulement la fusion.

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

#### **IV- LES ETAPES D'ELABORATION DES POLYMERES :**

La majorité des polymères est actuellement élaborés à partir du pétrole selon le procédé représenté sur le schéma suivant (Figure 2.7).



**Figure 2.7 :** Schéma synoptique représentant les étapes d'élaboration des polymères

#### IV-1- Synthèse des polymères (polymérisations) :

Il existe deux types de polymérisation :

##### 1- la polymérisation par addition :

Les monomères se soudent les uns aux autres de façon consécutive (un à un) sans élimination de résidus. La polymérisation par addition ou en chaîne comporte les étapes suivantes :

- L'amorçage : c'est la formation des centres actifs à partir du monomère.
- La propagation : croissance des chaînes de polymère par additions successives.
- La terminaison : destruction des centres actifs et interruption de la croissance des chaînes.

Une nouvelle méthode de polarisation en chaîne a été découverte en 1983[13]. C'est la polarisation par transfert de groupe où un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes.

La polymérisation en chaîne génère des polymères de longueur spécifique sans aucun sous produit.

## **2- Polymérisation par condensation :**

Au cours de cette polymérisation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes, les réactions sont ioniques par un choix judicieux du groupement ionique.

On peut obtenir une réaction stéréospécifique c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orienté. (Seule façon d'obtenir des polymères semi cristallin).

Par ce type de polymérisation on produit des polymères à longueur de chaîne variable, et de petites molécules comme l'eau par exemple.

## **IV -2- Les adjuvants chimiques :**

La polymérisation est la première phase de fabrication des polymères mais l'ajout de certains adjuvants chimiques permet la modification des propriétés du polymère selon le besoin d'usage.

- On peut citer les pigments et les colorants, les stabilisants et les antioxydants (ils augmentent la résistance du polymère à la chaleur, aux rayonnements ultraviolets, à l'oxygène et à l'azote)
- Les ignifugeants (ils augmentent la résistance du matériau au feu).
- Les charges renforçantes (résistance mécanique).
- Les charges inertes (qui diminuent le prix de revient).
- Les lubrifiants (augmentent la facilité de moulage).

### IV.3 - Mise en forme :

Une fois synthétisés, les polymères se présentent sous forme de poudre ou granulés, prêt à être transformés en les mélangeant avec différents solvants pour pouvoir les déposer en couches minces pour être utilisés pour la réalisation de cellules solaires.

## V – Classification des polymères organiques :

### V-1- Selon leur origine :

On peut les classer en trois catégories :

- 1) **Les polymères naturels** : Sont issus des règnes végétal ou animal. On peut mentionner dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon ....) , celle des protéines ( laine, soie ,... ) , le caoutchouc naturel ( latex ) , ... etc.
- 2) **Les polymères artificiels** : Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose, ...). ils ont toujours connu une certaine importance économique.
- 3) **Les polymères synthétiques** : Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite.

### V-2- Selon leur domaine d'application :

- 1- **Les polymères de grande diffusion** : (encore appelés polymères de commodité) : Dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes (le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économiques considérable.

- 2- **Les polymères techniques** : ils ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques,...) pour de nombreuses applications les polyamides et les poly acétal font partie de cette famille.
- 3- **Les polymères spéciaux** : (ou polymères de fonction) c'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

Enfin une nouvelle classe vient d'apparaître les polymères semi-conducteurs.

## **VI –LES POLYMERES CONJUGUES (SEMI-CONDUCTEURS) :**

La plupart des matériaux polymères connus à ce jour se comportent comme des isolants électriques. Une catégorie particulière de polymères, connus sous le nom de polymères conjugués, présente des comportements électriques très différents. Ces matériaux sont en passe de s'imposer comme les matériaux clefs de l'électronique à faible coût. Il trouve leurs applications dans des composant tels que les diodes électroluminescentes organique (OLEDs), Les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les transistors à effet de champ organiques (OFETS), ... etc.

Les cellules photovoltaïques organiques sont quant à elles prometteuses pour la production de l'énergie à bas coût contrairement aux cellules à base de silicium.

### **HISTORIQUE:**

La recherche sur les polymères conjugués n'a connu de véritable essor que depuis les travaux de Mac Diramid, Heeger et Shirakawa qui en 1977, montrent que le poly (acétylène), de conductivité électrique à intrinsèque à l'état neutre inférieur à  $10^{-5}$  S/cm.

Voit sa conductivité électrique augmentée de plus de huit ordres de grandeur suite à son exposition à des agents oxydants ou réducteurs.

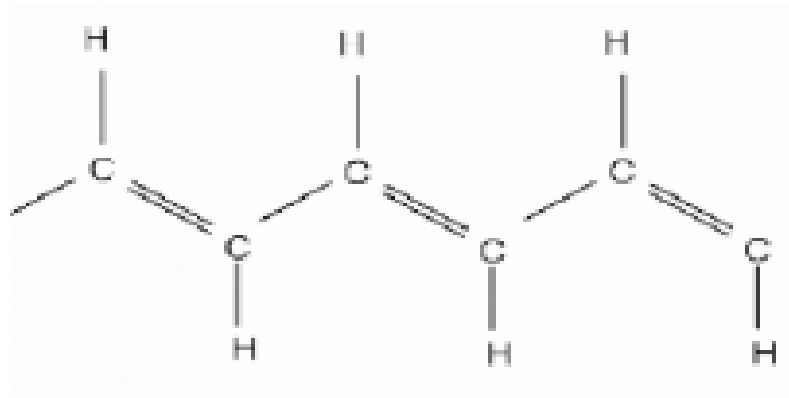
Depuis ces travaux, les polymères conjugués utilisés comme composants semi-conducteurs dans des dispositifs d'électroniques organiques, font l'objet d'une recherche intensive.

### VI – 1- Définition d'un polymère conjugué :

Un polymère conjugué est une macromolécule dont la chaîne principale est constituée d'atome de carbone ou d'hétéro atomes portant chacun une orbitale atomique de type P. Le recouvrement de ces orbitales P donne lieu à la formation d'orbitales moléculaires  $\pi$  plus ou moins dilocalisées en fonction de la structure de la chaîne. À l'état neutre, ces polymères sont des semi-conducteurs, pour qu'ils deviennent conducteurs, ils doivent être dopés, le dopage consiste à introduire (dopage N) ou extraire (dopage P) des électrons de la chaîne principale.

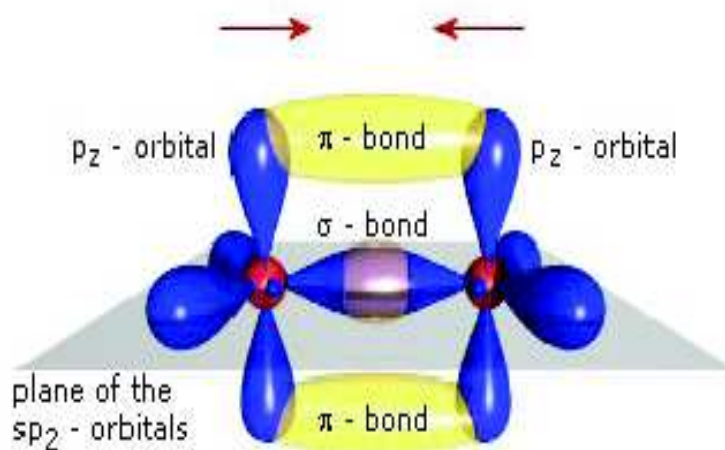
### VI-2- Formation des orbitales moléculaires :

Le principal constituant des semi conducteurs organiques est l'atome de carbone comme il est indiqué sur la (Figure 2.8- a), et c'est la nature des liaisons entre les atomes de carbonnes qui leur confère ce caractère semi conducteur.



**Figure 2.8- (a) :** La base structurale des matériaux organiques

Les polymères organiques conjugués présentent une alternance de liaisons simples et doubles, l'origine de ces liaisons provient de l'association de deux atomes de carbone hybridés, comme il est illustré sur la (figure 2.8- b).



**Figure 2.8- (b) :** Double liaison C-C formée par une liaison s et une liaison p  
(Recouvrement des orbitales  $2 p_z$ ). [13]

Les polymères conjugués sont formés d'une chaîne principale comportant une alternance de simple (généralement  $\sigma$ ) et double liaison ( $\sigma, \pi$ ), les électrons  $\pi$  sont beaucoup moins localisés que les électrons liés à la liaison  $\sigma$ .

La molécule ainsi constituée possède donc un nuage d'électrons délocalisés et répartis le long de sa chaîne carbonée.

Par conséquent, les polymères organiques conjugués présentent un caractère semi-conducteur, associé à cette délocalisation électronique de leur système conjugué le long de la chaîne polymérique. D'un point de vue énergétique, l'assemblage d'atomes, pour former des chaînes de polymère, se traduit par la formation de bandes d'énergies correspondant à des orbitales moléculaires liantes ( $\sigma, \pi$ ) et anti-liantes ( $\sigma^*, \pi^*$ ).

L'interaction entre les électrons et le réseau génère une distorsion du réseau qui ouvre un gap entre la bande de valence correspondant à une orbitale moléculaire liante  $\pi$  et la bande de conduction correspondant à une orbitale anti-liante  $\pi^*$ .

La bande de valence correspond à la plus haute bande d'énergie occupée (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital), tandis que la bande de conduction constitue la plus basse bande d'énergie vacante (LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital).

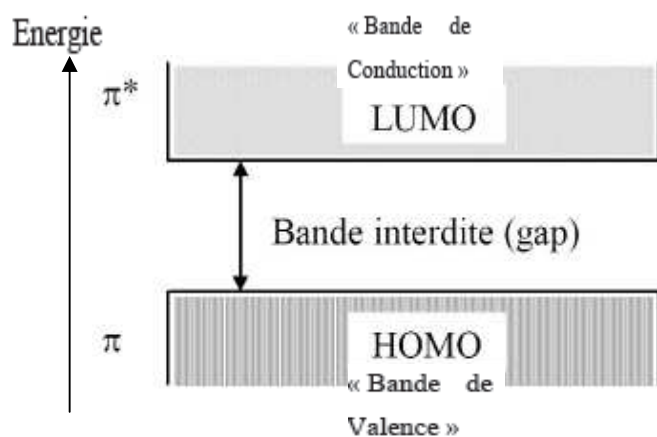
L'écart énergétique entre les orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  est plus faible. Ainsi les composés possédant ce type de liaisons possèdent des gaps plus réduits et entrent dans la classe des Semi-conducteurs. A l'état non dopé, les polymères conducteurs présentent un gap de l'ordre de 1 à 4 eV et des conductivités variant de  $10^{-10}$  à  $10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$  [14]

### VI -3- Structure électronique des polymères :

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motif (monomères).

Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infinie de motif.

Dans le cas des polymères conjugués, lors de l'association de deux orbitales atomiques, une orbitale moléculaire est formée ayant deux niveaux d'énergie ( $\pi, \pi^*$ ). Dans le cas de la liaison  $\pi$  dite liante, formant la bande de valence : HOMO, alors que la plus haut  $\pi^*$  est dit anti-liante, formant la bande de conduction : LUMO.

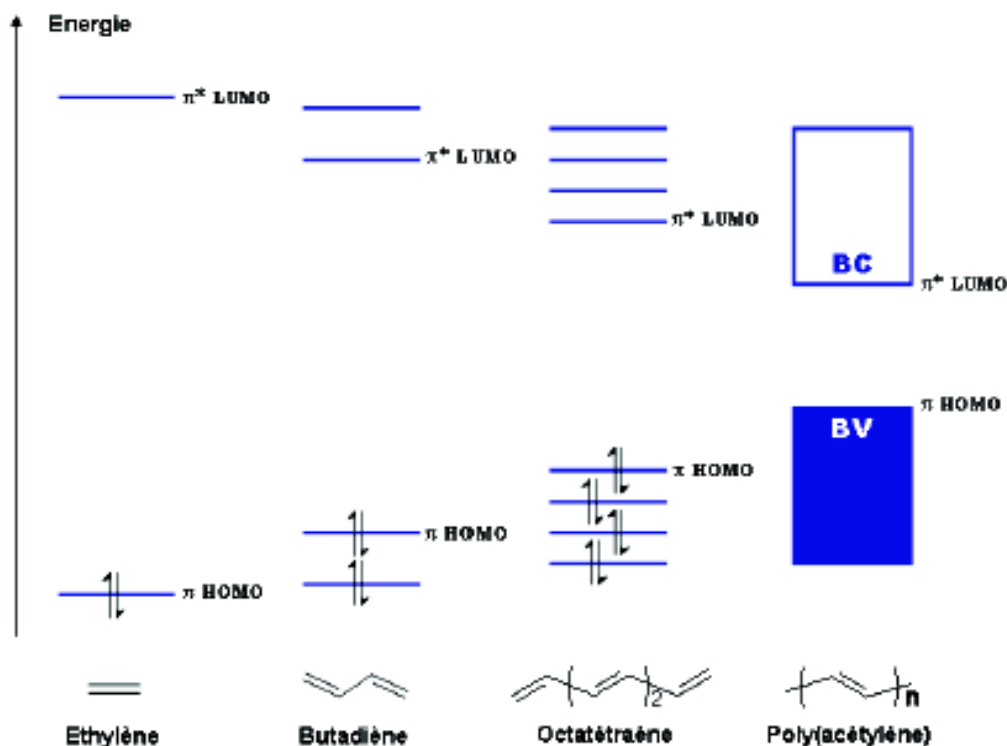


**Figure 2.9 :** Bande d'énergie d'un polymère semi-conducteur [15]

#### VI-4- La longueur de conjugaison d'un polymère :

La longueur de conjugaison se traduit par l'augmentation du nombre de motifs conjugués dans la chaîne. Plus la longueur de conjugaison est grande plus le gap entre HOMO et LUMO diminue.

La figure ci-dessous décrit qualitativement le cas simple du poly acétylène qui est l'archétype du polymère conjugué. Cependant, un raisonnement similaire est valable pour des structures plus complexes comme le poly-para- phénylène (PPV).



**Figure 2.10 :** Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne [15].

## VII – LE DOPAGE DES POLYMERES (ASPECT CONDUCTEUR) :

Les polymères conjugués sont des semi-conducteurs. Ils peuvent être rendus conducteurs par l'introduction de charges sur leurs chaînes, c'est à dire en modifiant le système d'électrons  $\pi$ . Ce processus est appelé dopage.

Le terme dopage a été étendu aux polymères conducteurs (conjugués) puisque c'est lors de l'introduction d'impuretés, qu'ils passent de l'état semi-conducteurs (neutre) à l'état conducteur.

Le dopage des polymères en général se fait par deux méthodes distinctes et qui sont les suivantes :

- dopage chimique : une opération d'oxyde / redox.
- Injection des porteurs via un champ électrique.

### **VII – 1- Dopage chimique :**

Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou extraire (oxyder) à celui-ci des électrons. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et même la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optique (la couleur) des polymères. Les composés chimiques utilisés comme dopants sont très divers suivant les applications visées et les polymères concernés.

### **VII-2 – Injection de porteurs via un champ électrique :**

Dans cette technique, le polymère est positionné entre deux électrodes métalliques alimentées par une tension : lorsque la bande de conduction du métal est suffisamment proche de celle du polymère le passage d'électrons sera possible grâce au champ électrique entre les deux électrodes, et lorsque la bande de valence du métal est suffisamment proche de celle du polymère c'est le passage des trous qui sera possible.

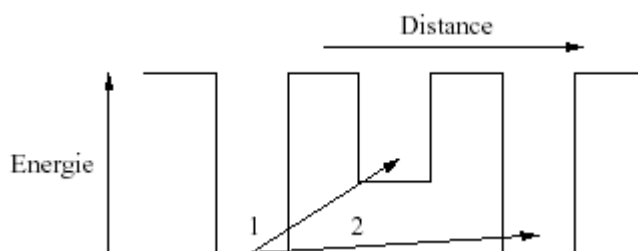
### **VII-3- Mécanisme de conduction dans les polymères conjugués :**

Les polymères diffèrent des matériaux classiques par la nature des porteurs de charge, qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés (polarons et bipolarons) dans les polymères constitués de cycles benzénique ou solitons dans le polyacétylène. Ces états localisés ont une densité importante et apportent donc leur contribution à la conduction.

Cette particularité a une conséquence directe sur les mécanismes de transport, puisque la conduction va procéder par sauts (hopping) des porteurs de charges d'un état localisé à un autre plutôt que par propagation cohérente des électrons et des trous dans le réseau cristallin.

Le terme hopping en fait est le franchissement des barrières de potentiel par effet tunnel, assisté par des phonons ; ce processus peut être limité par deux facteurs :

- La distance séparant les deux sites.
- L'écart énergétique entre les deux sites.

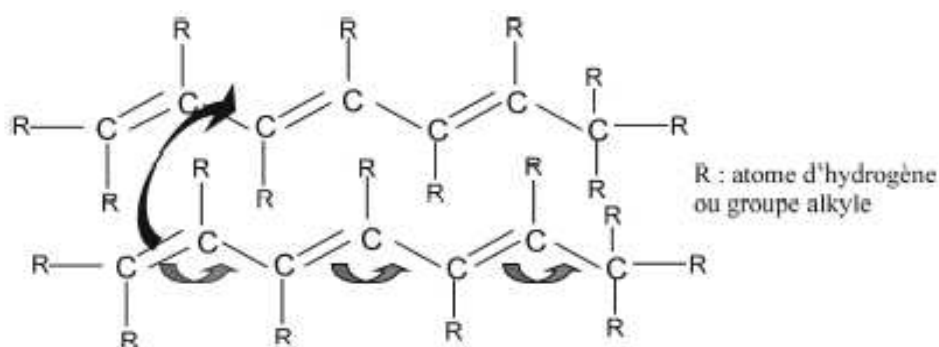


**1** : saut au plus proche voisin. **2** : saut à distance.

**Figure 2.11** : Représentation schématique du mécanisme de conduction par états localisés [7].

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

- 1. le transport intramoléculaire (ou intra chaîne)** : c'est-à-dire le long d'une même chaîne polymère.
- 2. le transport intermoléculaire (ou inter chaîne)** : la proximité des chaînes de polymère peut également entraîner le chevauchement d'orbitales 2pz (l'orbitale 2pz est perpendiculaire Au plan moléculaire) appartenant à deux chaînes polymères différentes, ce qui permet à l'électron de changer de chaîne.



**Figure 2.12** : Transport intramoléculaire (petite flèche) et intermoléculaire (Grande flèche).

### VIII - LA MOBILITE DES PORTEURS DANS LES MATERIAUX ORGANIQUES CONJUGUES :

La mobilité est un point faible de l'électronique organique. C'est le saut entre chaînes qui est en majorité responsable des faibles mobilités observées. Les liaisons intermoléculaires sont plus faibles (principalement dues aux forces de Van- de -Waals) et plus longues qu'à l'intérieur des molécules. Or, ces deux facteurs influencent de façon néfaste le hopping. Ainsi, les composants en petites molécules peuvent atteindre des mobilités jusqu'à deux ordres de grandeur supérieurs par rapport aux polymères.

Le transport des charges est caractérisé par la valeur de la mobilité  $\mu$ , qui est définie comme le rapport entre la vitesse moyenne et le champ électrique appliqué. De nombreuses investigations menées sur les matériaux organiques montrent que la mobilité est dépendante de la température et du champ électrique.

$$\langle V \rangle = \mu E \Rightarrow \mu = \frac{\langle V \rangle}{E} \text{ (cm}^2/\text{V.s)} \quad (2.3)$$

$\mu$  : la mobilité.

$\langle V \rangle$  : vitesse moyenne.

E : le champ électrique.

Plus la mobilité est grande, plus le temps de commutation est faible.

Monocristal organique (Rubrène): (10 – 20)

Molécule organique (Pentacène) : (5)

Polymère organique (poly thiophènes): (0.1 – 0.6) .

### IX - Applications des polymères conjugués :

Initialement utilisés pour des applications exploitant leurs propriétés conductrices, les polymères conjugués sont de plus en plus utilisés dans des dispositifs mettant à profit leurs propriétés semi-conductrices.

Outre, leurs propriétés électriques autorisant des applications où ils peuvent remplacer leurs analogues inorganiques, ils offrent l'avantage d'un coût relativement bas, d'une mise en œuvre aisée et possèdent généralement une bonne flexibilité. Quelques applications des polymères conjugués sont données dans le (Tableau 2) qui suit :

Applications utilisant les Polymères conjugués à l'état neutre.	Applications utilisant le Dopage et dédopage des Polymères conjugués	Applications utilisant les polymères conjugués à l'état conducteur (dopé)
Electronique plastique (transistors, cellules PV) Dispositifs d'affichages. Laser polymère.	Dispositifs électrochromes Capteurs chimiques, bio-Chimiques, thermiques. Batteries rechargeables.	(Electrodes et circuits). Blindage électromagnétique Revêtement antistatique. Revêtement anticorrosion Peinture conductrice.

**Tableau 2 :** Domaines d'application des polymères conjugués.[16]

## X – AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE CES MATERIAUX DANS L'ELECTRONIQUE :

### X.1 - Avantages :

L'électronique organique présente de nombreux avantages:

- Faible coût.
- Composants souples.
- Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage Simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent

être dimensionnés pour des applications de puissances allant du milliwatt au Mégawatt

- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.
- Enfin, la technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.

### **X.2- Inconvénients :**

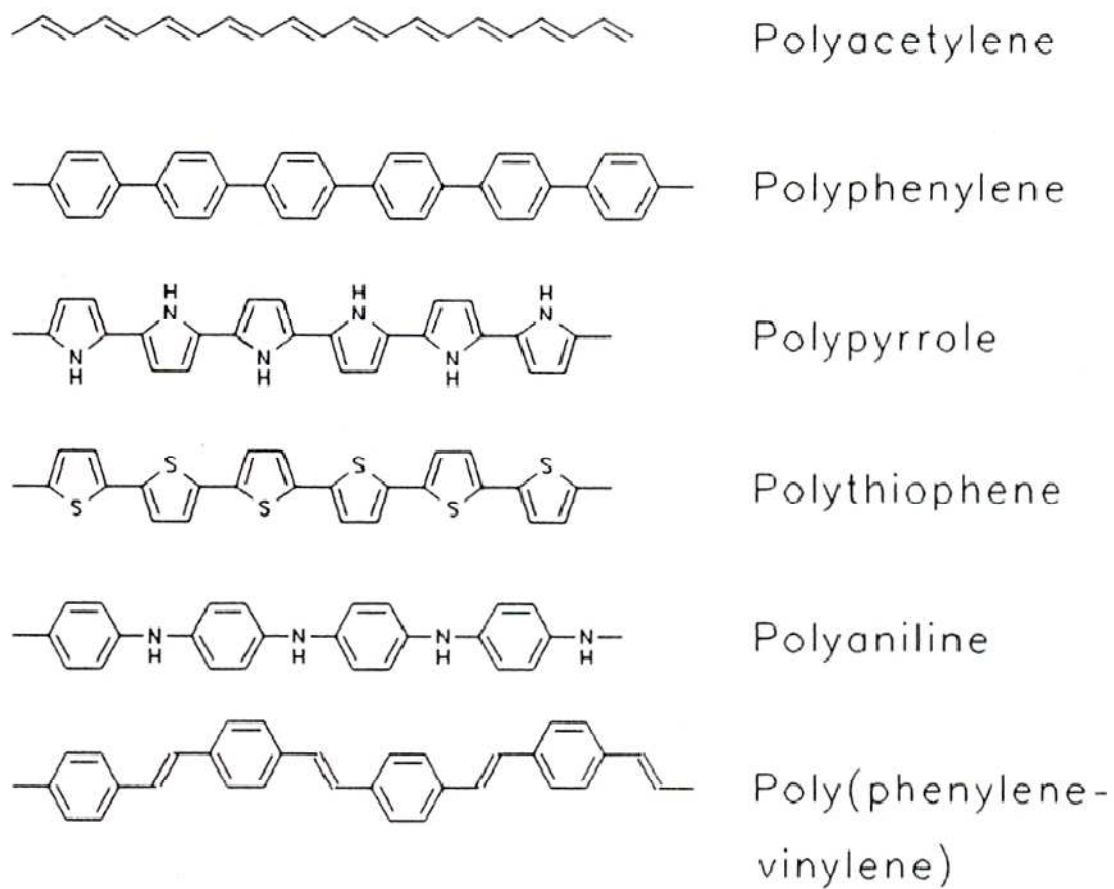
- Faible durée de vie.
- Faible rendements.
- Instabilité dans le temps une cellule solaire doit être capable de produire de l'électricité pendant vingt ans au moins dans baisse de rendement significatif.

## **XI- STRUCTURES CHIMIQUES DE QUELQUES POLYMERES CONJUGES :**

Vu la variété des polymères conjugués (différentes familles et dérivés) (figure 2.13), plusieurs d'entre eux ont été étudiés.

Les trois familles de polymères conjugués les plus répandues dans le domaine du photovoltaïque sont les suivants :

Le poly (para-vénylène) noté PPV, le polythiophène (PT) et le polyfluorènes (PF) qui sont en général des semi-conducteurs à gap direct et de type P.



**Figure 2.13 :** Structure chimique de quelques polymères conjugués. [17]

L'intérêt de la filière organique dans l'application des cellules photovoltaïques sont prometteuses pour la production d'énergie à bas coût. Elles peuvent être aisément fabriquées et manipulées sur des substrats flexibles et de grandes surfaces, ce qui n'est pas le cas des cellules solaires traditionnelles à base de silicium.

### **HISTORIQUE :**

L'effet photovoltaïque a été étudié de manière intensive durant les vingt dernières années. En 1839, Antoine Becquerel [1] a découvert l'effet photovoltaïque en mesurant un photo-courant délivré par des électrodes en platine (couvertes de bromure d'argent ou de chlorure d'argent) illuminées dans un soluté.

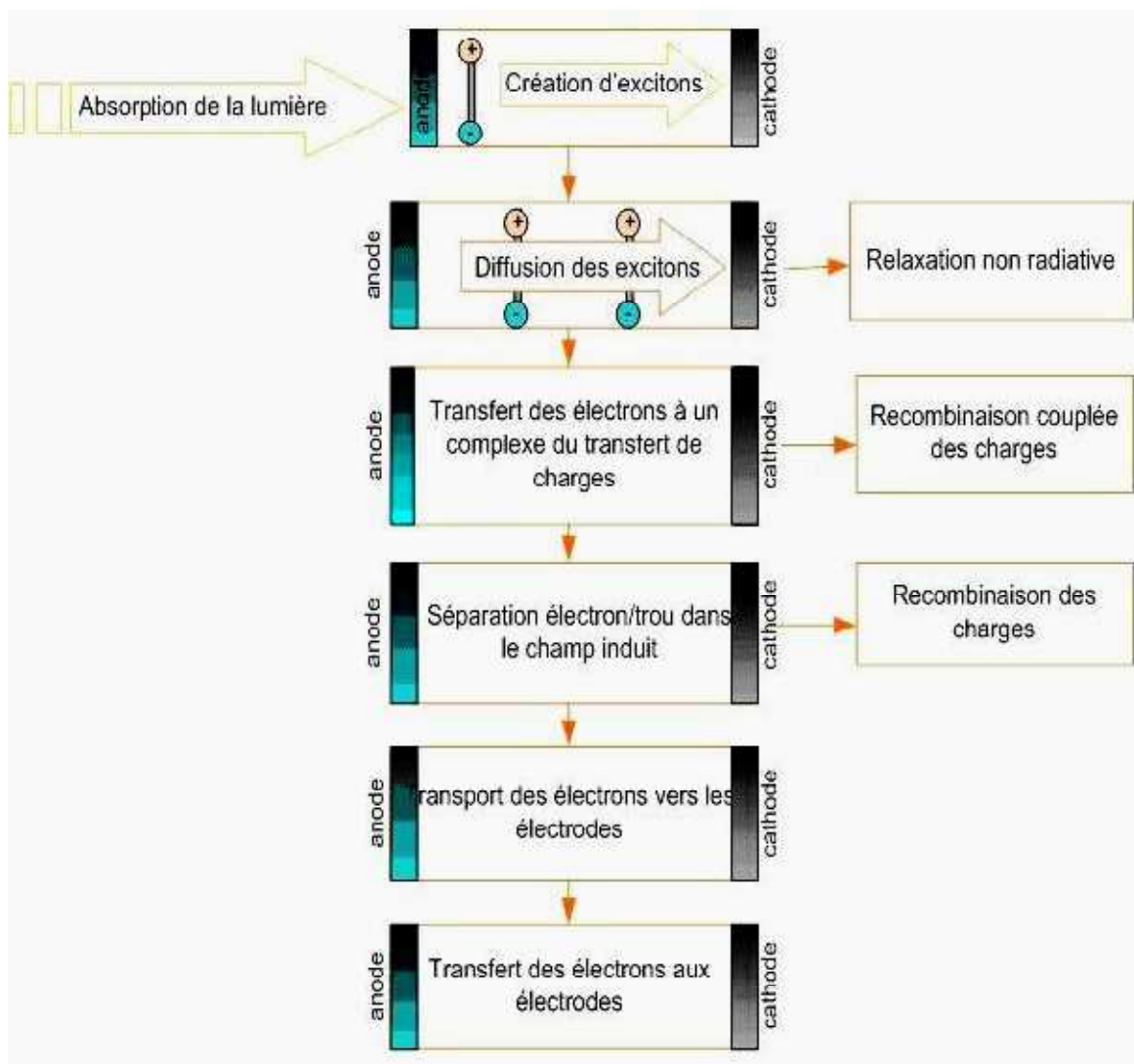
L'anthracène était le premier composé organique dans lequel la photoconductivité a été observée par Pochettino en 1906 et par Volmer en 1913. Vers la fin des années 50, l'utilisation potentielle des matériaux organiques comme photorécepteurs dans des systèmes d'imagerie a été reconnue.

L'intérêt scientifique aussi bien que le potentiel commercial ont conduit à une recherche accrue dans la photoconductivité et les sujets apparentés. Au début des années 60, des propriétés semi-conductrices ont été découvertes dans les colorants usuels, tels que le bleu de méthylène. Plus tard, ces colorants étaient parmi les premiers matériaux organiques révélant un caractère photovoltaïque.

En outre, l'effet photovoltaïque a été observé dans plusieurs molécules biologiques importantes. Aujourd'hui, ils arrivent à synthétiser des matériaux organiques plus adéquats à la conversion photovoltaïque dont les polymères conjugués.

## I - L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE DANS LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES :

Dans une cellule photovoltaïque organique, l'absorption d'un photon crée une paire (électron-trou) liés par des attractions électrostatiques appelée excitons. Ces excitons vont diffuser puis se dissocier à une interface. Les charges vont alors être transportées au sein des matériaux organiques pour être collectées aux électrodes. Ces étapes sont représentées dans la (figure 3.1).



**Figure 3.1** : Principe de l'effet photovoltaïque dans les cellules organiques [10].

L'optimisation de la conversion de l'énergie solaire en électricité requiert au moins que ces quatre phénomènes physiques aient lieu quasi simultanément.

### I.1- Absorption des photons et création d'excitons :

L'absorbance des photons (ou densité optique) d'un film mince organique à une longueur d'onde donnée est égale à :

$$\varphi(\lambda, d) = \varphi_0 \exp(-\alpha d) \quad (3.1)$$

$$\text{Avec :} \quad \alpha = \alpha(\lambda) \quad (3.2)$$

Où  $\alpha(\lambda)$  est le coefficient d'absorption du matériau en fonction de la longueur d'onde et l'épaisseur du matériau traversé ( $d$ ).  $\varphi_0$  C'est l'absorbance à 100 % du rayonnement pénétré dans le matériau. [1]

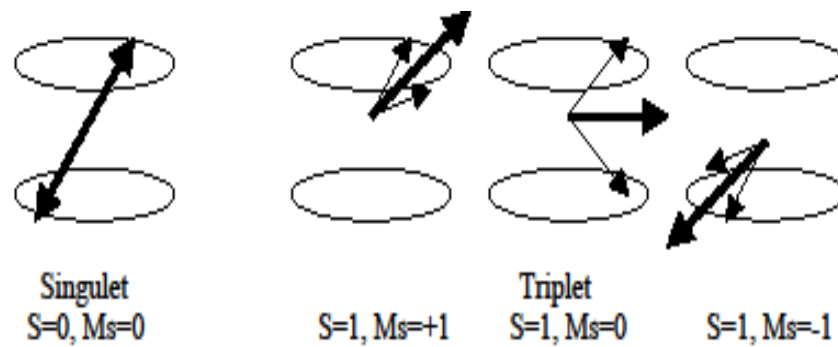
Donc, la condition pour que toute la lumière soit absorbée au travers de la cellule, c'est faire en sorte d'avoir le produit  $(-\alpha d)$  le plus grand possible.

Si par exemple, le coefficient d'absorption est relativement grand [1] ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) dans les matériaux organiques, l'utilisation de l'épaisseur des films d'ordre de 100nm, conduit par contre à une absorption incomplète de la lumière incidente.

Ce phénomène d'absorption peut être optimisé par le choix d'un matériau couvrant la plus intense du spectre solaire ayant pour résultat la création d'excitons. Donc le matériau idéal doit être parmi ceux qui ont un petit gap.

### I.2- Diffusion des excitons jusqu'à une interface :

Les excitons ont une durée de vie  $\tau$  courte, de l'ordre de la nanoseconde pour les singulets, mais beaucoup plus longue pour les triplets (quelque millisecondes). (Figure 3.2).



**Figure 3.2** : représentation des excitants singlets et triplets. [18]

Si rien ne se produit pendant ce temps, 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 alors pour le processus de conversion. Il faut donc dissocier les charges liées avant.

Les excitons ne sont pas localisés sur une molécule pendant leurs durée de Vie, ils diffusent sur une longueur  $L_D$  dont la valeur se situe entre quelques nanomètres dans les matériaux fortement ordonnés cette distance peut atteindre quelques micromètre ; donc pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation il faut que ces derniers soient générés à une distance inférieure à  $L_D$  de cette jonction.

**Remarque** : construire une couche plus épaisse conduira à la perte d'une partie des excitons.

### I.3- Dissociation des excitons :

Lorsque les excitons rejoignent la jonction D/A, les deux charges qui les composent se séparent à condition que l'une d'entre elles passe de l'autre côté de la jonction. On obtient alors une paire de polarons : un positif du côté donneur et un négatif dans l'accepteur. [19]

La condition de transfert d'électrons est régie par la relation suivante :

$$I_D^* - A_A - U_C < 0 \quad (3.3)$$

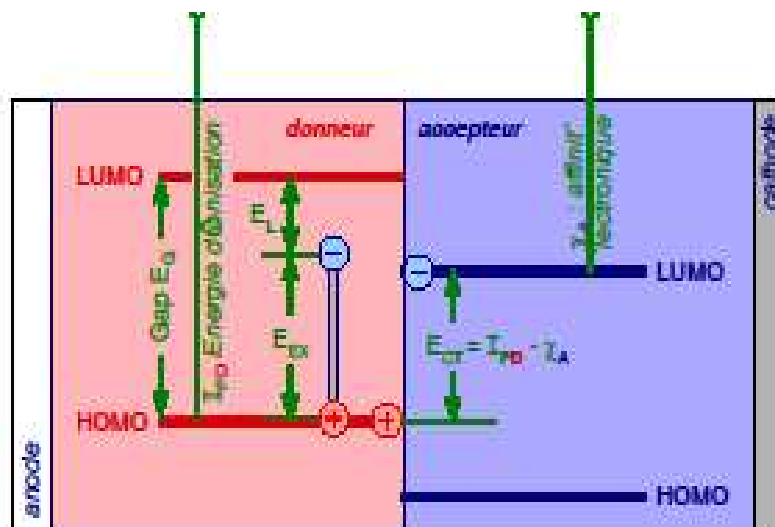
Avec :  $I_D^*$  : est le potentiel d'ionisation de l'état excité du donneur.

$A_A$  : est l'affinité électronique de l'accepteur.

$U_C$  : est l'énergie coulombienne des radicaux séparés.

La (figure 3.3) illustre le cas où les excitons sont générés dans le donneur. Il ya 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 les énergies.



**Figure 3.3** : le diagramme énergétique à la jonction D/A et les conditions de dissociation d'un exciton généré dans le donneur . [19]

Le transfert d'électron s'effectue selon la chaîne de réactions suivantes [20] :

- 1 -  $D + A + h\nu \rightarrow (D^*)^{1.3} + A$  Exciton du donneur ( $\pi - \pi^*$ ).
- 2 -  $(D^*)^{1.3} + A \rightarrow ((D - A)^*)^{1.3}$  Excitation délocalisé sur le couple (D-A).
- 3 -  $((D - A)^*)^{1.3} \rightarrow ((D^{\delta+} + A^{\delta-})^*)^{1.3}$  Initialisation du transfert de charges
- 4 -  $((D^{\delta+} + A^{\delta-})^*)^{1.3} \rightarrow ((D^{+*} + A^{-*})^*)^{1.3}$  Formation d'une paire de radicaux.
- 5 -  $((D^{+*} + A^{-*})^*)^{1.3} \rightarrow D^{+*} + A^{-*}$  Séparation de charges.

#### I.4 – Transport et collecte des charges aux électrodes :

Dans cette quatrième étape, les porteurs de charges, situés au voisinage de l'interface, doivent rejoindre les électrodes en traversant le film organique donneur ou accepteur.

Le transport est généralement contrôlé par un mécanisme de saut entre sites (conduction de type Poole-Frenkl). Pour cela, la mobilité des électrons  $\mu_e$  et des trous  $\mu_h$  doivent être les plus grandes possibles, au moins égale à ( $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ ) pour des épaisseurs de film de 100 nm [20]. De plus il est important que leurs valeurs soient proches pour les deux matériaux D et A utilisées de façon à ce que les charges n'arrivent pas plus vite à une des électrodes.

Les valeurs rencontrées dans les matériaux organiques sont bien plus petites (de l'ordre  $10^{-6}$  à  $10^{-8} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ ). Cependant, dans les conditions où les molécules s'ordonnent correctement ces valeurs peuvent atteindre ( $0.1 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ ) [20]. C'est le cas par exemple du poly3- exylthiophène (P3HT) un des dérivés du poly thiophène.

Lorsque les porteurs ont traversé les couches organiques, ils arrivent aux interfaces des électrodes où ils doivent être collectés pour rejoindre le circuit extérieur.

Des précautions doivent être prises pour éviter une diminution de la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$ , et une résistance série  $R_S$  trop élevée.

## II - STRUCTURES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES :

Afin d'améliorer la conversion photons-charges, différentes structures ont été développées dans le passé. En effet, la génération des porteurs de charge ne dépend pas uniquement de l'absorption mais aussi des mécanismes responsables de la dissociation d'excitons.

Deux types de cellules photovoltaïques organiques moléculaires ont été intensivement étudiés : celles qui utilisent le contact (métal /matière organique/métal) appelés monocouche et celles construites avec empilement de couches organiques ou hybridé dont :

- La structure bicouche (empilement de deux couches organiques)
- La structure interpénétré ou hétérojonction en volume (deux couches organiques).
- La structure hybride (mélange entre métal et matière organique)

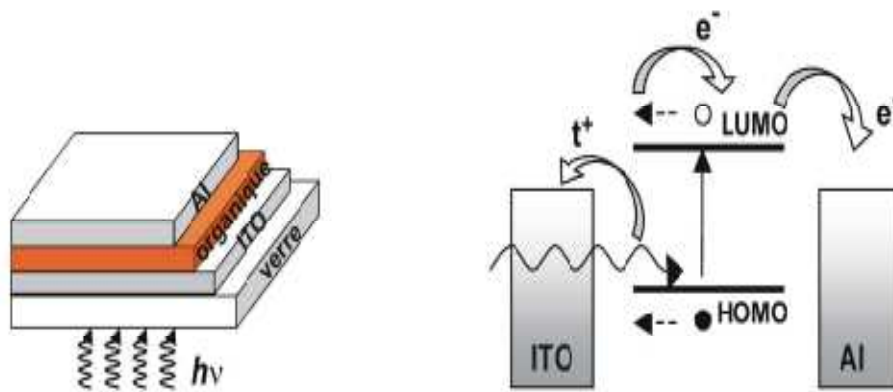
### II.1- Structure monocouche :

Appelée généralement structure Schottky, elle consiste en un film organique déposé entre deux électrodes métalliques (figure 3.4).

L'oxyde d'indium dopé étain (note ITO pour Indium Tin Oxyde) est souvent utilisé pour l'anode et un métal avec un travail de sortie plus faible que l'ITO tel que Al, Ca ou Mg pour la cathode. Le choix des métaux est déterminant pour réaliser un contact ohmique d'un côté du matériau organique et rectifiant de l'autre côté.

En effet, le champ électrique généré à l'interface bloquante, une barrière de potentiel. Cette barrière est responsable de la dissociation des excitons.

Si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation. Or, la longueur de diffusion excitonique est faible, de l'ordre de 5 à 30 nm, le rendement de ce type de cellules est faible.



**Figure 3.4 :** Structure d'une cellule de type Schottky (à gauche).

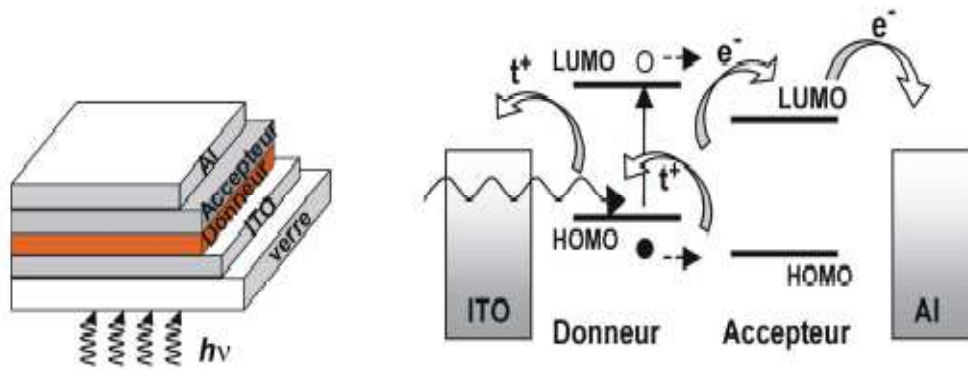
Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al (à droite). [20]

## II .2 – Structure bicouche :

Appelée aussi structure hétérojonction PN, elle est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (figure 3.5).

Les interfaces donneur/anode (ITO) et accepteur/cathode (Al) sont ohmiques. Dans ce cas, la zone active pour la conversion photovoltaïque se trouve à l'interface entre le donneur et l'accepteur.

Le champ électrique créé à cette interface est du à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Il permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons par l'accepteur vers la cathode et les trous par le donneur vers l'anode (figure 3.5).

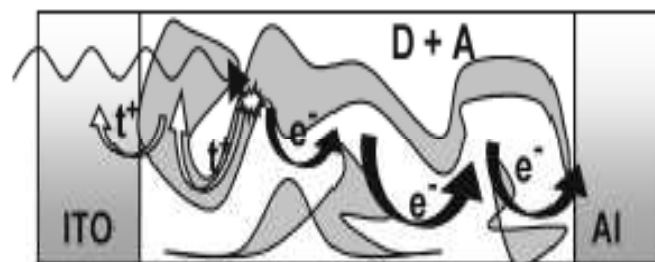


**Figure 3.5 :** Structure d'une cellule hétérojonction (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à droite). [20]

### II.3- Structure à réseau interpénétré :

Appelée aussi structure hétérojonction en volume, elle consiste en une couche composite de donneur (D) et d'accepteur (A) déposées entre deux électrodes (figure 3.6).

Le principal avantage de cette structure est que le mélange des deux matériaux (D et A) permet de multiplier les zones interfaciales entre eux et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons photo-générés loin de l'interface (recombinaison bimoléculaire).

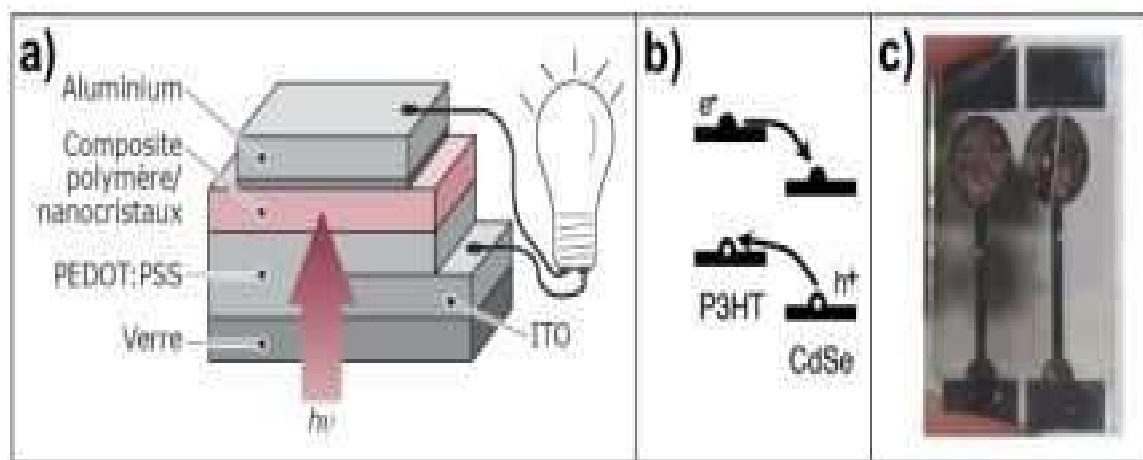


**Figure 3.6 :** Structure d'une cellule à hétérojonction en volume. [20]

Cette structure est la plus intéressante vue la simplicité des techniques de réalisation par rapport aux autres structures.

## II.4 – Structure hybride :

Les hybrides organiques/inorganiques à base de polymères ou d'oligomères conjugués et de nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs sont des matériaux prometteurs pour la couche active des cellules photovoltaïques de nouvelle génération. Les trois approches sont comparées en fonction de leurs performances en cellule photovoltaïque (figure 3.7).



**Figure 3.7 :** a) Schéma d'une cellule photovoltaïque constituée d'une couche active à réseaux interpénétrés de nano cristaux et d'un polymère conjugué.

b) diagramme énergétique simplifié associé.

c) photo d'une cellule test.

Chaque constituant absorbe la lumière créant des paires électrons-trous. Ces paires se dissocient aux interfaces, le trou dans la phase organique (donneur) et l'électron dans la phase inorganique (accepteur). Les charges diffusent séparément jusqu'aux électrodes et génèrent un courant électrique.

### II.4.1- Les cellules solaires hybrides à base de nanocristaux de CdSe et de polymère conjugués :

Hormis une structure électronique favorable, l'utilisation de nanocristaux en tant que composant accepteur d'électrons dans des hétérojonctions à base de polymères conjugués, présente un certain nombre d'avantages.

Les nanocristaux de CdSe présentent un spectre d'absorption qui s'étend de l'UV au visible et dont le seuil d'absorption est fonction de la taille des particules. Ainsi plus les nanocristaux seront grands (diamètre) plus ils vont absorber aux grandes longueurs d'ondes [16].

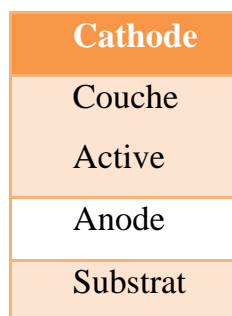
Cette particularité est très intéressante car contrairement aux  $C_{60}$  qui sont transparents dans le visible, les nanocristaux de CdSe peuvent participer à l'absorption du spectre solaire. D'autre part la synthèse de ces nanocristaux est actuellement bien maîtrisée et permet de produire des particules de la taille et de la forme désirée. Ainsi les études réalisées sur ces hybrides ont rapidement mené à la conclusion que des formes allongées ou branchées pouvaient permettre d'améliorer les performances de ces cellules grâce à une meilleure percolation.

Les premières cellules à base de nanocristaux de CdSe et de polymères conjugués sont

## III- ELABORATION D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE :

### III.1- Structure générale d'une OPV :

En générale, une cellule photovoltaïque organique (OPV) a la structure suivante :



**Figure 3.8 :** structure générale d'une cellule OPV.

**1- Le substrat :**

De nombreuses possibilités de substrats (verre, acier inoxydable, titane, matériaux plastiques), adaptés à des applications industrielles spécifiques. Le plus commun pour les polymères c'est le verre.

**2- Anode :**

Elle est transparente car ils utilisent les oxydes transparents conducteurs comme par exemple l'ITO (oxyde d'indium dopé étain) ou bien le  $\text{SnO}_2$  (oxyde d'étain).

**3- La couche active :**

- Les petites molécules sont déposées par évaporation sous vide (DPV).
- Les polymères sont déposés par voie humide (la tournette, ou Doctor-Blade,...), par voie chimique (la LPCVD, électrochimique,...) ou par voie physique (épitaxie).

**4- La cathode :**

Fine couche métallique déposée par évaporation sous vide, de (d'aluminium AL, Argent Ag, Calcium Ca, l'Or Au,...)

**III.2- Les différentes étapes de réalisation :**

Elles sont résumées en quatre étapes essentielles et successives qui sont les suivantes :

1. Choix du substrat
2. Préparation et dépôt de l'anode.
3. Dépôt de la couche active.
4. Dépôt de la cathode.

**III.2.1- Choix du substrat**

Le substrat le plus utilisé pour les OPV est le verre, car sa transmittance est élevée sur toute la gamme du visible ce qui permet à la lumière de traverser l'anode et d'être absorbée par la couche active sans trop de perte.

### III.2.2- Techniques de dépôt de l'anode :

#### III.2.2.1- Quand l'anode est l'ITO (oxyde d'étain et d'indium):

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

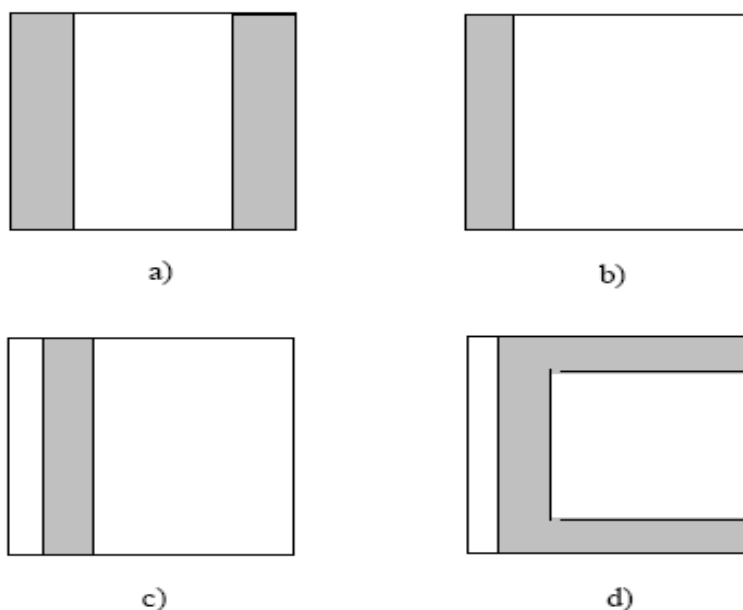
Les plaques de l'ITO sont découpées avec une très grande précision sur une bande de 2 à 3 mm selon les étapes suivantes [8] :

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

##### b-Nettoyage du substrat

Après la gravure de l'ITO il sera nettoyé selon les étapes suivantes [21]:

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



**Figure 3.9** : Géométries d'anode utilisées [21].

### III2.2.2- Quand l'anode est d'oxyde d'étain $\text{SnO}_2$ :

Les couches minces d'oxyde d'étain peuvent être déposées par plusieurs méthodes nous allons étudier les deux procédés de fabrication usuelles :

1. La CVD (déposition chimique en phase vapeur).
2. La technique spray-pyrolyse.

#### 1. La CVD (déposition chimique en phase vapeur) :

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

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

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

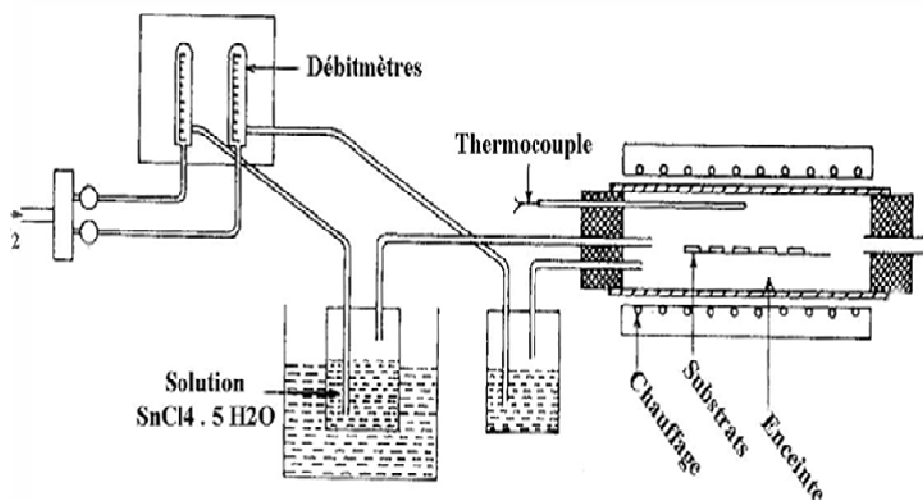
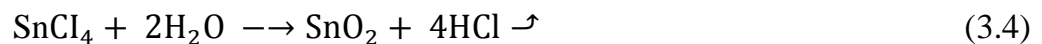


Figure 3.10 : Exemple d'un bâti pour CVD.

**a)- Etapes de dépôt par CVD :**

Le précurseur gazeux à titre d'exemple le tétrachlorure d'étain stannique  $\text{SnCl}_4$  est entraîné dans le réacteur CVD par un gaz inerte, tel que l'azote. Cette technique consiste à mettre en contact le matériau à déposer ou précurseur avec la surface de substrat, ce dernier est chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction des espèces on provoque une ou plusieurs réactions donnant lieu au moins à la formation d'un produit solide, les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés.



Différentes formes de CVD ont été utilisées pour le dépôt de couches TCO. On distingue :

- La CVD à pression atmosphérique (APCVD).
- La CVD à basse pression (LPCVD).
- La CVD assistée par plasma (PCVD).

La diversité de ces techniques vise à diminuer la température du dépôt et à croître la vitesse de croissance.

**b- Avantages et inconvénients :****❖ Avantages**

- Grande vitesse de dépôt: peut atteindre 1000 à 10 000 angströms par minute.
- Contrôle de la stoechiométrie, de la morphologie, de la structure cristalline et de l'orientation.
- de croissance qui peuvent être ajustés par contrôle des paramètres de dépôt.
- Recouvrement uniforme de formes complexes et creuses.
- Permet des dépôts de haute pureté moyennant une purification poussée des précurseurs.
- Possibilité de dépôt de multicouches.
- Dépôt sur de large surface de substrat.

- Utilisation de substrat qui ne peuvent pas résister aux différents éléments chimiques utilisés comme solvant dans les procédés en solution (plastique, papier, textile).

#### ❖ Inconvénients

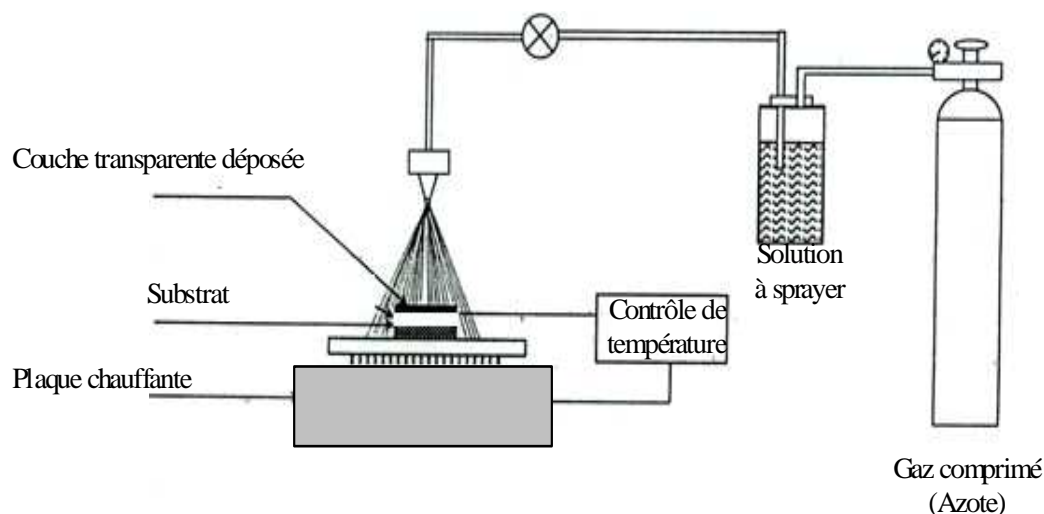
-Le substrat doit être chauffé, même si la température est généralement modérée (800 à 1000 °C), elle peut excéder les tolérances du substrat (déformation, transition de phase, décarburation des aciers). Une voie de recherche active consiste à rechercher des précurseurs qui réagissent à plus basse température.

Mauvaise adhérence et contamination du dépôt et porosité.

## 2. Spray-pyrolyse :

Le spray-pyrolyse est une technique qui permet le dépôt des films minces conducteurs et transparents sur des substrats à larges surfaces.

Cette technique consiste à projeter une solution contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat chauffé à 300 et 600 C° par une distribution homogène de la solution spray tout le long de la surface du substrat l'orifice du jet doit avoir un mouvement circulaire synchrone avec le mouvement latéral de la plaquette chauffante. Un schéma du dispositif est représenté sur la figure (3.11). Dans cette technique, la formation du film de SnO<sub>2</sub> est due à la décomposition de tétrachlorure d'étain stannique hydraté (SnCl<sub>4</sub>,nH<sub>2</sub>O) à la surface tendit que les espèces volatiles s'évaporent.



**Figure 3.11 :** Schéma simplifié du dispositif expérimental de la technique Spray pyrolyse.

**❖ Avantage :**

L'intérêt de cette méthode est sa simplicité, son faible coût matériel ainsi qu'un bon Contrôle des conditions de dépôt (température, concentration de la solution de départ, la distance substrat, orifice de jet ...).

Elle présente l'avantage des dépôts des films minces conducteurs et transparents sur des substrats à large surface.

**❖ Inconvénients :**

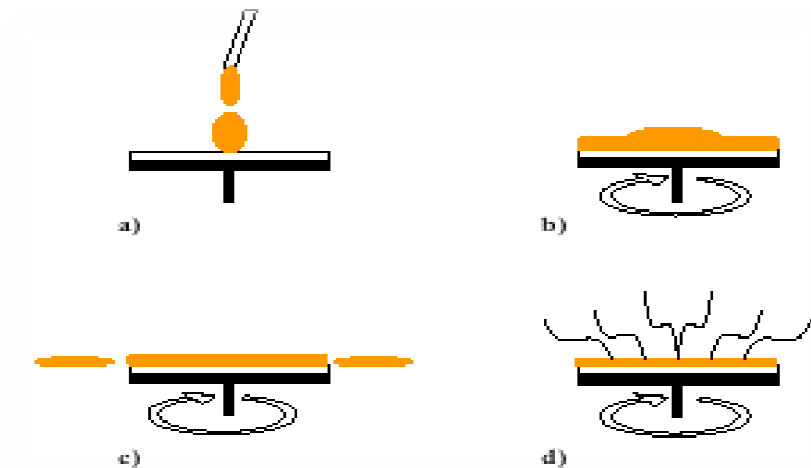
Des études montrent que les propriétés structurales, électriques des films  $\text{SnO}_2$  sont influencées par plusieurs paramètres entre autres la technique du dépôt utilisée, les conditions du dépôt (température de dépôt, durée de dépôt,...). Ces paramètres doivent être optimisés afin d'obtenir les meilleures caractéristiques des films pour une application donnée.

**III.2.3- Techniques de dépôt de la couche active (couche organique) :****1- Dépôt de polymère par voie humide :**

Deux techniques sont requises pour effectuer le dépôt des couches minces organiques qui sont les suivantes :

**1.1- Le dépôt à la tournette ou (spin-coating) :**

C'est une méthode de dépôt par centrifugation. Le matériau organique en solution est déposé sur le substrat à l'aide d'une pipette, le substrat étant fixé. Le matériau en solution se répartit uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. En suite l'échantillon est soumis à l'étuvage pendant une heure permettant l'évaporation du solvant (Figure 3. 12). [22]



a- Dépôt de la solution sur le substrat

b- Début d'accélération pour bien répartir la solution sur le substrat.

c- Plus d'accélération du substrat et expulsion du fluide.

d- Evaporation de solvant à vitesse constante.

**Figure 3.12** : les différentes étapes de dépôt par tournette. [22]

La vitesse et l'accélération de la tournette sont les deux principaux paramètres qui permettent de faire varier l'épaisseur du film organique (tableau 3).

Vitesse de rotation (Tour/min)	Epaisseur (nm)
800	88
1000	81
2000	61

**Tableau 3** : épaisseur d'un film polymère en fonction de vitesse de rotation. [7]

**Avantages et inconvénients de la Spin-coating :****❖ Avantage :**

- Procédé simple et peu coûteux.
- Rapidité du dépôt.
- Pureté des couches déposées car la Spin coating s'effectue sous vide.

**❖ Inconvénients**

- Faible précision.
- Difficulté de dépôt sur de grandes surfaces.
- Ne permet pas le dépôt sur des substrats de surfaces poreuses.

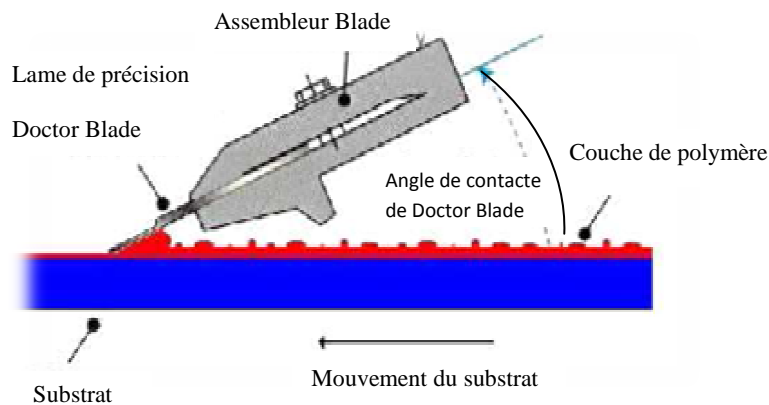
**1.2- La technique de Doctor Blade :**

Cette méthode consiste à déposer quelques gouttes de précurseur sur une lame de verre, (Figure 3.13) puis à les étaler de différentes manières :

*i*) en glissant une lame de verre *ii*) en roulant une barre de verre cylindrique.

La zone recouverte est délimitée par deux bandes de ruban adhésif d'une épaisseur d'environ 40  $\mu\text{m}$  collées de part et d'autre du substrat [23].

Quelle que soit la composition de la solution de précurseur, la méthode de dépôt « Doctor Blade » consistant à étaler la solution de précurseur en glissant une barre de verre cylindrique a conduit aux couches les plus homogènes et les moins granuleuses. Cette méthode a donc été retenue par la suite pour les dépôts. De plus cette méthode fournit des couches plus épaisses que la tournette, ce qui permet a priori de greffer plus de colorant.



**Figure 3.13** : schéma de principe de Doctor Blade

Le polymère est déposé sur le substrat et la lame de couteau enlève l'excès.

❖ **Avantage:**

- Procédé simple et peu énergétique.
- Température ambiante.
- Utilisable en Roll to Roll.

❖ **Inconvénients:**

- Dépôt uniquement sur surface plane.
- Faible homogénéité (grand surface).
- Contrôle difficile des épaisseurs submicroniques.
- Réglages fonction de chaque matériau.  
(viscosité, évaporation du solvant...).

## 2- Dépôt de polymère par voies chimiques :

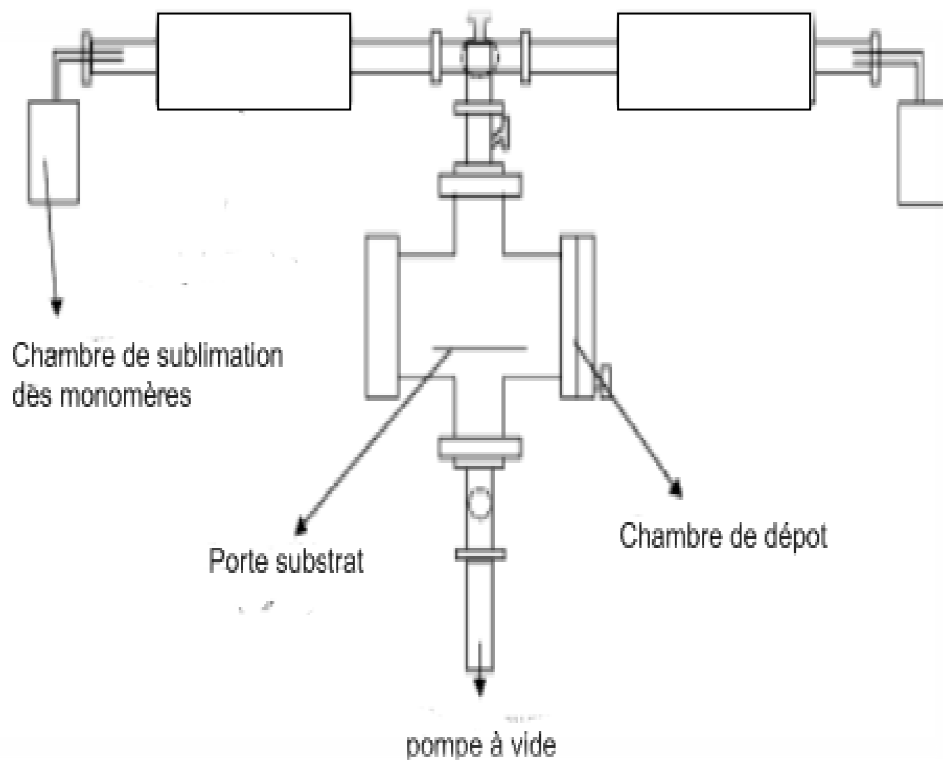
### 2.1- Dépôt de polymère par LPCVD :

Comme tout processus CVD, la LPCVD est composée de cinq étapes fondamentales :

1- Transport des réactants chimiques gazeux à la surface :

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

- 2- Réaction des précurseurs et des monomères pour former des couches minces, mélanges donneurs \accepteurs.
- 3- Désorption des sous produit de la réaction de polymérisation indésirable.
- 4- Décontamination de la surface des couches minces par des gaz inertes
- 5-Condensation des couches actives par attraction moléculaire.

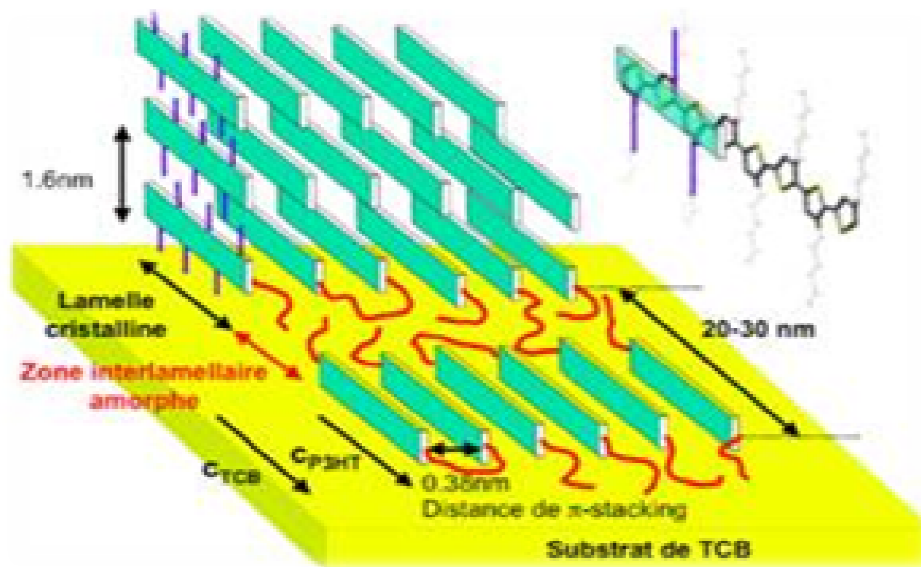


**Figure 3.14 :** Exemple de bâti pour LPCVD

### 3- Méthode de dépôt par voie physique (épitaxie (MBE)) :

L'épitaxie des polymères conjugués semi-conducteurs : et une méthode simple pour préparer des matériaux organiques et hybrides, orientés et nanostructurés.

Les propriétés de transport de charge de ces matériaux dépendent étroitement de leur mise en forme et en particulier de la possibilité de les orienter sous forme de films minces. L'épitaxie des polymères conjugués semi-conducteurs tels les poly (3-alkylthiophène) régioréguliers et certains polyfluorènes permet d'obtenir des films minces à la fois orientés et présentant une nanostructuration régulière et périodique. Dans le cas des films orientés de polyfluorènes tels le poly (9,9-dioctyl-2,5-fluorène-diyl), le degré de cristallinité très important observé dans les films épitaxiés permet une analyse structurale poussée par diffraction électronique et modélisation moléculaire. Par ailleurs, il est possible de fabriquer des matériaux hybrides particulièrement adaptés à des applications dans le photovoltaïque organique, à partir de ces polymères épitaxiés en présence de nanoparticules de semi-conducteurs inorganiques du type CdSe. [24].



**Figure 3.15 :** Illustration schématique de l'organisation semi-cristalline du P3HT

### 3.1- Principe de fonctionnement :

Le processus d'épitaxie par jet moléculaire (MBE, Molecular beam epitaxy), consiste à placer dans une enceinte à ultravide, des creusets contenant les composés

dont on veut contrôler la croissance.

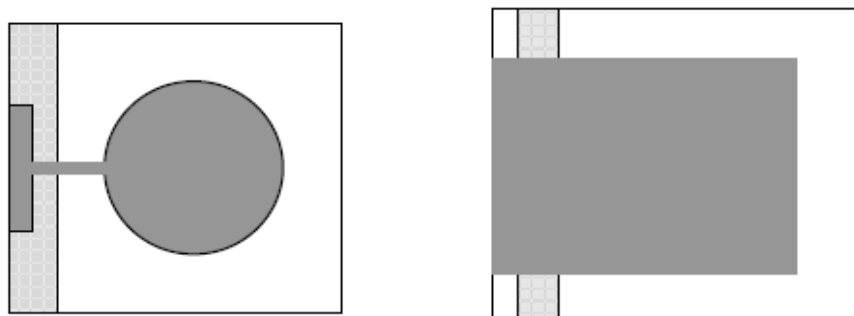
Par simple chauffage des creusets les composés s'évaporent et se déposent lentement sur un substrat bien choisi. On peut ainsi faire croître des couches monocristallines de quelques épaisseurs atomiques. Le contrôle des épaisseurs est obtenu par la mesure du temps d'évaporation.




Il est possible d'alterner les composés et de réaliser ainsi des structures en « sandwich » ou multicouches aux propriétés nouvelles. [25]

### III.2.4- Dépôt de la cathode :

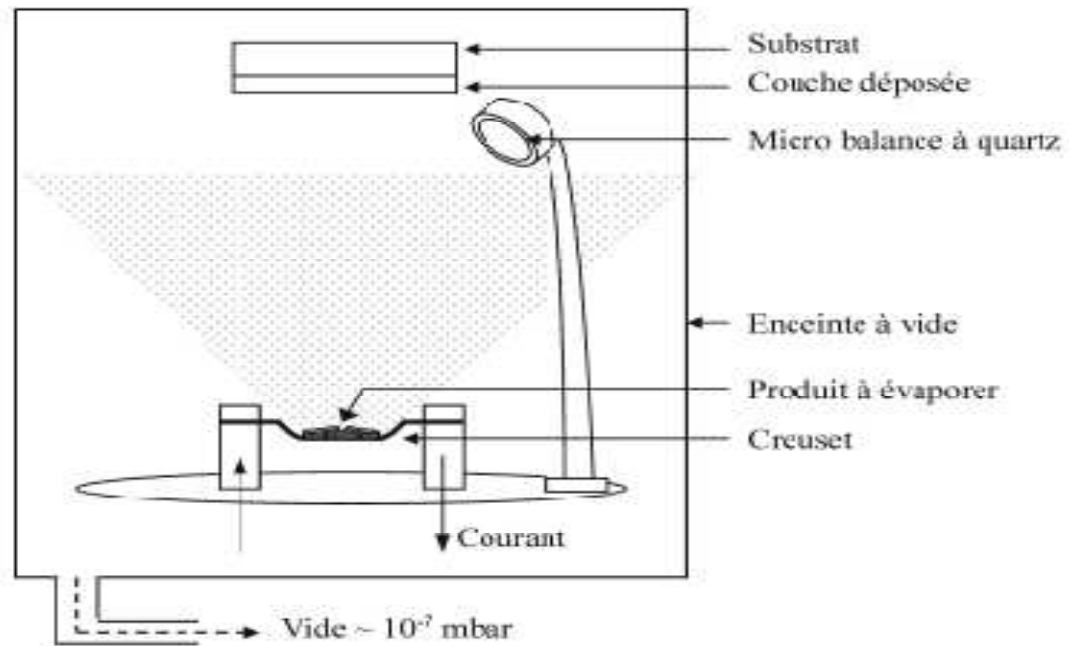
Le dépôt de l'électrode supérieure, généralement en l'aluminium, s'effectue par évaporation sous vide à travers un masque lui correspondant (figure 3.16) [8].

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



Légendes :  ITO,  ITO gravé (verre),  Cathode d'Al.

**Figure 3.16 :** Masque circulaire de 0,5 cm<sup>2</sup> (à gauche) et la dernière génération de masque développé au laboratoire et exclusivement dédié aux cellules Photovoltaïques de surface 0,5 cm<sup>2</sup> (à droite). [8]



**Figure 3.17 :** Schéma représentant l'évaporation sous vide.

## **IV- METHODES DE CARACTERISATIONS DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES :**

Les cellules photovoltaïques sont caractérisées par différentes méthodes :

- Structurelles (mesure d'épaisseur, analyse de surface).
- Electrique (caractéristique courant-tension) et photoélectrique (spectre de photocourant) et électronique (affinité, potentiel d'ionisation les niveaux HOMO ET LUMO,...).
- Optiques (absorption, fluorescence...).

### **IV.1- CARACTERISATION STRUCTURAL :**

#### **IV.1.1- Mesure de l'épaisseur :**

Les épaisseurs des échantillons sont mesurées avec un profilomètre de surface. Le profilomètre est constitué d'un stylet sur lequel est exercée une pression constante. Ce stylet balaye la surface de l'échantillon avec une vitesse et sur une distance choisie. On obtient le profil de la surface explorée. Pratiquement, on crée une rayure en retirant mécaniquement avec une lame de scalpel une partie du film polymère déposé sur un substrat. Le stylet est alors positionné afin de mesurer la hauteur de la rayure c'est-à-dire l'épaisseur du film.

#### **IV.1.2- Méthodes d'analyse de surface :**

La qualité des composants électroniques dépend fortement des matériaux utilisés et de l'état de la surface de l'ITO et de l'interface. Différentes méthodes d'analyse sont utilisées pour caractériser les couches déposées lors de la fabrication des cellules.

- La méthode de l'angle de contact et la spectroscopie des photoélectrons XPS sont mises en œuvre pour étudier l'état de surface de l'ITO et son évolution en fonction des traitements chimique et physique qui lui sont appliqués.

- La spectroscopie à force atomique nous permet de connaître l'influence des traitements sur la rugosité de la surface.
- L'évolution du potentiel de surface des structures étudiées en allant de l'ITO jusqu'à l'électrode arrière est mesurée en utilisant une sonde de Kelvin.
- La détermination des niveaux énergétiques des matériaux organiques est effectuée en utilisant la voltamétrie cyclique.

#### IV.1.2.1- L'angle de contact

L'étude des interactions entre un solide et un liquide permet de caractériser la surface du solide et de prévoir son comportement vis-à-vis à d'autres matériaux. La mouillabilité est une caractéristique de l'interface solide-liquide. Elle est mesurée par l'angle de contact qui représente l'étalement plus ou moins prononcé d'une goutte déposée sur la surface. Cet angle dépend de la nature de la surface, de sa composition chimique et de son état physique.

La méthode consiste à mesurer l'angle  $\theta$  entre la tangente du profil d'une goutte et la surface du substrat sur lequel elle est déposée (Figure 3.18). Cet angle est fonction des tensions superficielles  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$ , et interfaciale  $\gamma_{SL}$  des phases en présence (L : liquide, V : vapeur et S : solide).

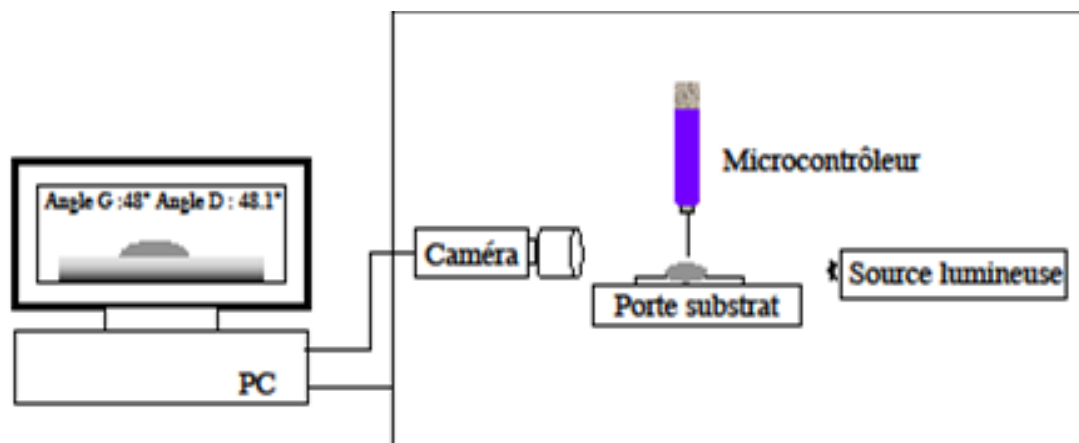


**Figure 3.18** : Angle de contact [26]

Le dispositif expérimental utilisé est un Digidrop qui permet la mesure automatique de l'angle de contact (Figure 3.19).

Il est composé des éléments suivants :

- Le porte substrat assure le déplacement vertical de l'échantillon et sa mise en contact automatiquement avec la goutte.
- Un micro-régulateur de gouttes dépose un volume précis du liquide choisi sur l'échantillon. Dans le cas des polymères on dépose une goutte de  $4 \mu\text{l}$  d'eau Déminéralisé.
- Une source de lumière froide.
- Une caméra mobile sur l'axe horizontal pour effectuer la mise au point de l'image.
- Un système d'analyse et de traitement d'image pour déterminer le contour et la forme de la goutte.
- Un logiciel de mesures d'angles de contact et ses différentes méthodes de mesures assurant la gestion des éléments précédents.



**Figure 3.19** : Schéma simplifié du dispositif expérimental de mesure d'angle de Contact [26]

#### IV.1.2.2- Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induit par rayons X, (XPS, X-ray Photoélectrons Spectroscopie) connue aussi sous le nom ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) exploite l'effet photoélectrique pour obtenir des informations sur la composition chimique et la structure d'une surface.

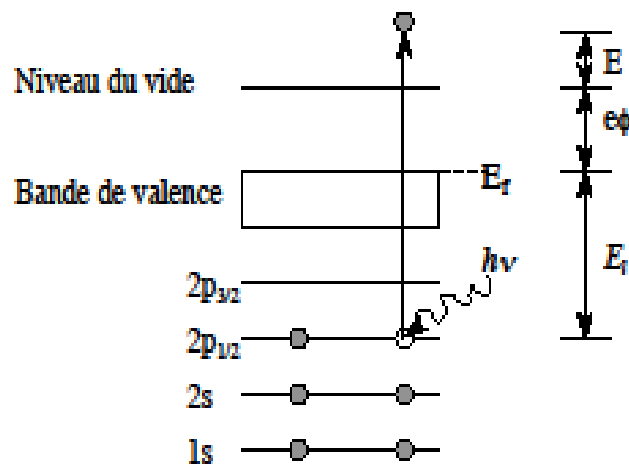
Quand un matériau est irradié par une source de photons suffisamment énergétiques, ces derniers interagissent avec les électrons présents dans ce matériau en émettant un électron de son orbitale. Si l'énergie des photons est supérieure au seuil d'émission, l'électron éjecté dispose d'une énergie cinétique suffisante pour franchir la barrière de potentiel entre le volume et le vide. Son énergie est directement liée à celle de son niveau d'origine suivant la relation :

$$E = h\nu - E_L - e\Phi \quad (3.5)$$

Avec :

$E$  représente l'énergie cinétique de l'électron émis,  $h\nu$  est l'énergie des photons  
 $E_L$  l'énergie de liaison de l'électron émis et  $e\Phi$  est le travail de sortie du matériau( figure 3.20)

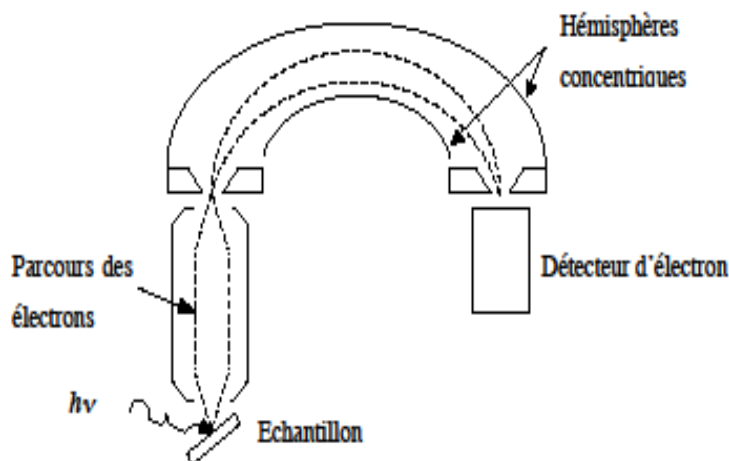
L'énergie cinétique est mesurée par un dispositif expérimental. Elle est caractéristique de l'élément chimique d'où provient l'électron et de son environnement chimique.



**Figure 3.20** : Processus de photoémission. [26]

## Expérimentation

L'échantillon à analyser est introduit dans une chambre sous ultravide ( $10^{-8}$ Torr) par l'intermédiaire d'un sas de transfert. Il est exposé à un flux de photons X émis par une source monochromatique, Mg KA ( $h\nu = 1253,6$  eV).



**Figure 3.21** : Schéma simplifié de l'analyseur des photoélectrons utilisé en XPS. [26]

Il s'en suit une émission de photoélectrons des atomes présents à la surface. Ceux-ci sont détectés et comptés selon leur énergie à l'aide d'un analyseur hémisphérique à électrons (Figure 3.21) couplé à un système informatique.

Le spectre enregistré est formé de plusieurs pics qui correspondent aux éléments présents à la surface.

La présence d'un pic à une énergie particulière indique la présence d'un élément spécifique, son intensité est liée à la concentration de cet élément à la surface. Ainsi la spectroscopie XPS est capable de fournir une analyse quantitative.

D'autre part la forme et la position de chaque pic reflètent l'environnement chimique de chaque élément. En effet l'énergie de liaison exacte d'un électron dépend également de l'état d'oxydation de l'atome et de son environnement chimique et physique.

Une inspection plus minutieuse du spectre de photoémission prouve que l'émission de quelques niveaux (p, d..) ne provoque pas de pics singuliers, mais des doublets étroitement espacés. Ceci résulte des effets de couplages spin-orbite.

L'information recueillie par la spectroscopie de photoélectrons est caractéristique des premières monocouches atomiques superficielles du matériau car les photoélectrons issus des couches plus profondes ( $> 50 \text{ \AA}$ ) subissent une diminution exponentielle due aux collisions inélastiques.

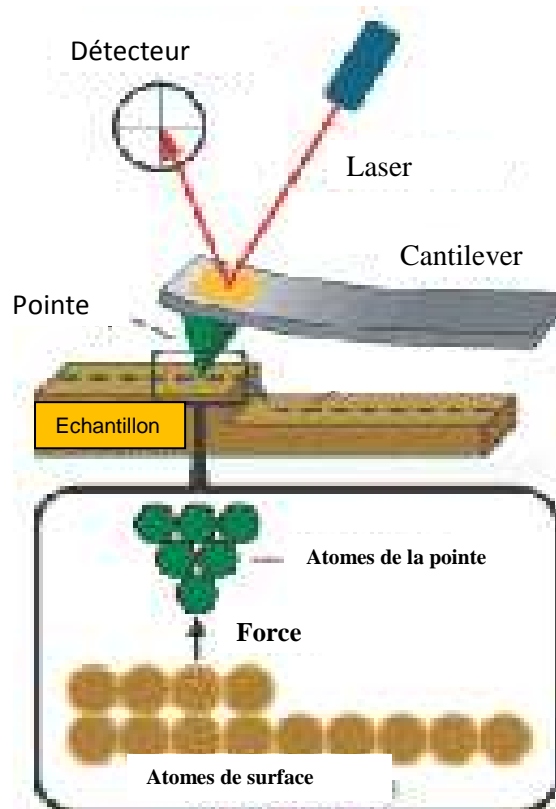
La méthode utilisée pour effectuer une analyse en épaisseur consiste à retirer progressivement les couches superficielles par érosion à l'aide d'un faisceau d'ion.

#### **IV.1.2-3- Microscopie à Force Atomique, AFM**

La microscopie à force atomique, AFM (Atomic Force Microscopy) est un mesureur de profil à haute résolution qui permet d'analyser la surface d'un matériau rigide. Elle est suffisamment sensible pour détecter des forces aussi faibles que les interactions de Van-der- Waals, les forces magnétiques, électrostatiques, etc. Elle est utilisée dans notre étude pour examiner la topographie extérieure des échantillons en produisant des images à trois dimensions de la surface.

Le principe de l'AFM est basé sur la sensibilité aux forces interatomiques s'exerçant entre les atomes de la pointe d'une sonde servant de mesure et ceux de la surface à étudier (figure 3.22)

Les variations de cette force sont détectées par réflexion d'un faisceau laser sur la lame (cantilever) supportant la pointe. Les pointes sont micro fabriquées avec de la silice ou des éclats de diamant.



**Figure 3. 22:** Schéma synoptique du principe de l'AFM. [20]

#### IV.1.2-4- La sonde de Kelvin

Le travail de sortie  $q\Phi$  d'un matériau conducteur est défini comme étant l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron de sa surface et l'amener à l'extérieur avec une énergie cinétique nulle. Sa valeur est influencée par les caractéristiques optiques, électriques et mécaniques de la région dans laquelle il est situé. Par conséquent, la valeur  $q\Phi$  est un indicateur extrêmement sensible de l'état de surface.

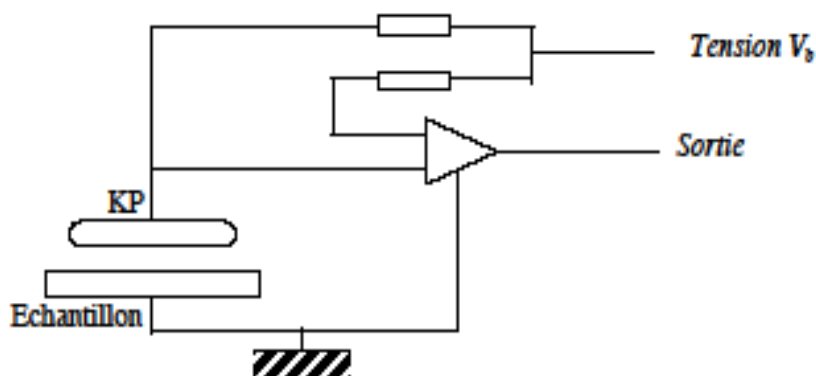
La sonde de Kelvin est constituée d'une électrode de référence en acier inoxydable de 5 mm de diamètre et d'un oscillateur à bobine haut parleur produisant la vibration de la capacité. Un préamplificateur est connecté à la sortie pour amplifier le signal généré.

Un porte échantillon relié à la masse permet de déplacer horizontalement l'échantillon pour le rapprocher de l'électrode de référence. L'ensemble est piloté par un ordinateur.

Les mesures sont effectuées dans une boîte à gants sous azote sec.

Sachant que le signal délivré par la sonde dépend de l'amplitude de vibration, de l'espacement inter électrodes et de la fréquence de vibration, il est nécessaire d'effectuer toutes les mesures dans les mêmes conditions pour pouvoir les comparer. Des réglages fins ont été effectués et affinés pour éliminer le bruit et obtenir un signal optimal.

Un paramètre appelé « Gradient » est introduit pour prendre en compte l'espacement entre l'électrode vibrante et l'échantillon. Ce paramètre a été maintenu stable à  $(1,2 \pm 0,05)$  pendant toutes les manipulations à l'aide d'un asservissement automatique imposé au mouvement de l'électrode de référence.



**Figure 3.23 :** Configuration de la sonde de Kelvin. [26]

## IV.2- CARACTERISATIONS ELECTRIQUES :

### IV.2.1- Caractéristiques courant-tension I-V :

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un multimètre Keithley236. Ce multimètre est piloté par un ordinateur sous un programme LabView, nous permettant de choisir les valeurs maximales et minimales de la tension appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension et le pas d'incrémentation. Ce programme nous donne aussi accès aux paramètres photovoltaïques ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$ ,  $R_s$  et  $R_{sh}$ ) par un ajustement polynomial des points de mesure (I, V).

Les caractéristiques I-V sont réalisées dans l'obscurité et sous éclairage polychromatique.

Les mesures sous éclairage sont effectuées à l'aide d'un simulateur solaire (Solar Constant 575 PV) équipé d'une lampe de 575 W aux halogénures métalliques.

La puissance lumineuse fournie par la lampe est mesurée au moyen d'un puissance-mètre Melles Griot13PEM001. [20]

### IV.2.2- Spectroscopie de photo-courant

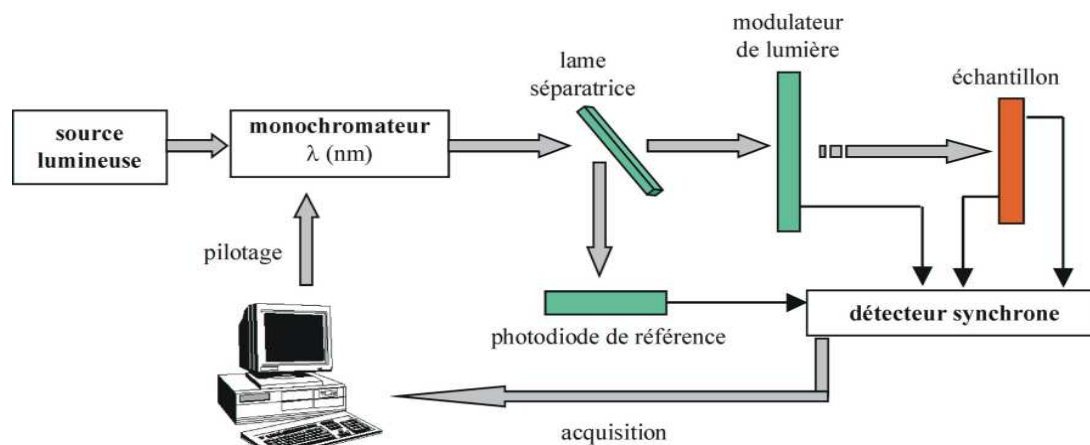
Les spectres d'action et de photo-courant donnent la réponse de la cellule photovoltaïque à une excitation lumineuse monochromatique.

Le schéma de l'expérience est présenté sur la figure (3.24). Il comporte une source lumineuse (lampe Tungstène Halogène de 250 W) et un monochromateur (Acton SpectraPro150) piloté par un ordinateur. Une lame permet de séparer le faisceau issu du monochromateur en deux parties.

Une partie est utilisée pour illuminer une photodiode de référence et l'autre partie est modulée à 100 Hz pour éclairer un échantillon du côté de l'électrode d'ITO.

Une lentille est utilisée pour focaliser le faisceau lumineux sur l'échantillon. La photodiode permet de mesurer l'énergie lumineuse reçue par l'échantillon.

Les mesures de photocourant sont effectuées par un amplificateur à détection synchrone (Perkin Elmer7225) permettant de s'affranchir du bruit dû à la lumière parasite.



**Figure 3.24** : schéma de principe de la spectroscopie de photo-courant [20]

#### IV.2.3- La voltamétrie cyclique

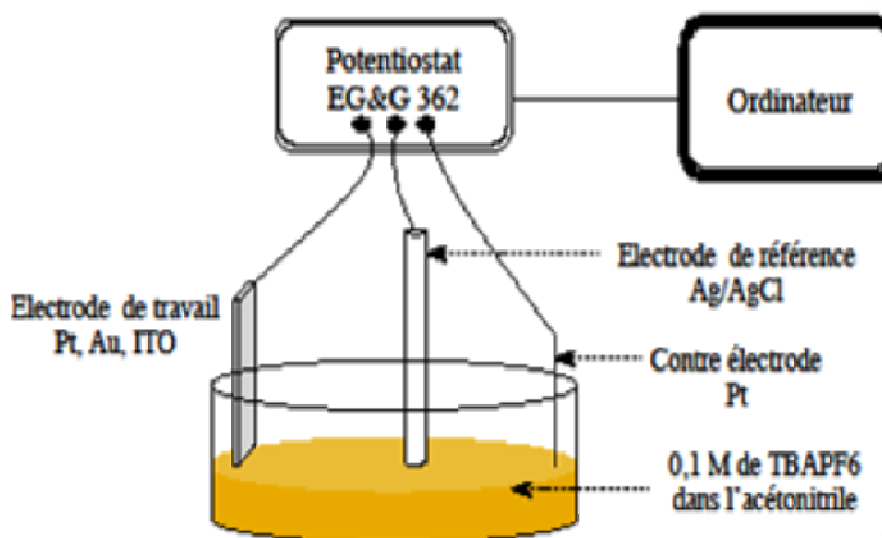
La voltamétrie cyclique est une technique qui permet de déterminer l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation des matériaux organiques. Cette méthode dynamique consiste en un balayage de tension appliquée à une cellule électrochimique, associé à l'enregistrement des changements de courant induit par des réactions d'oxydation et de réduction.

On obtient ainsi un voltamogramme cyclique caractéristique des propriétés d'oxydoréduction du matériau étudié. Le processus d'oxydation correspond à l'extraction d'un électron de la bande de valence (HOMO) et le cycle de réduction correspond à l'addition d'un électron à la bande de conduction (LUMO).

Les mesures peuvent être effectuées sur des matériaux organiques à l'état solide ou en solution. Dans les deux cas l'électrolyte utilisé est constitué de 0,1 M de TBAPF6 dissout dans un solvant (acétonitrile ou dichlorométhane) [26].

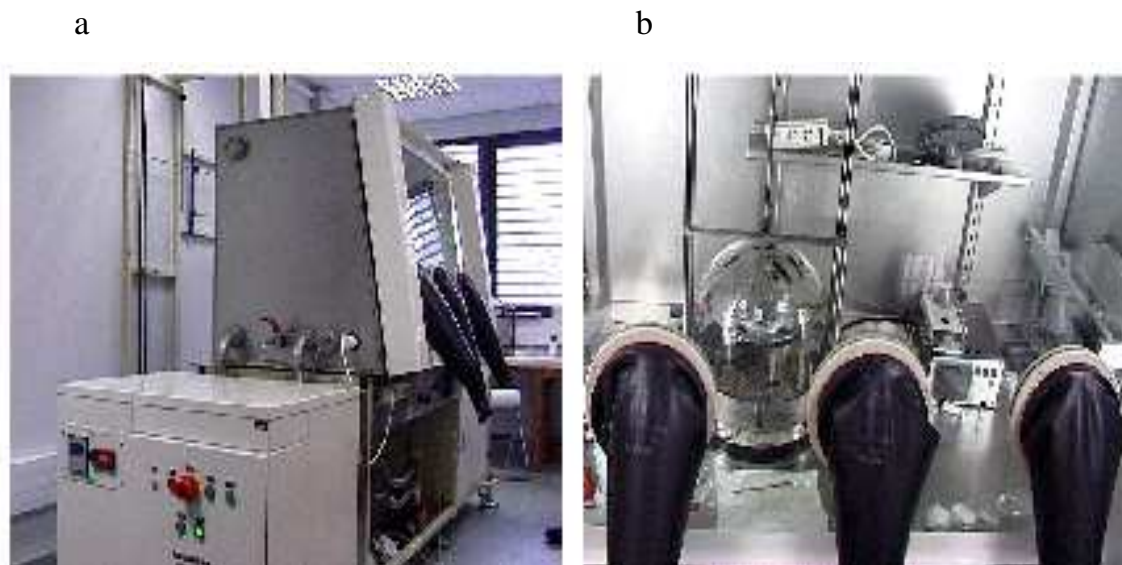
Une cellule à trois électrodes est utilisée avec une électrode de travail en platine, en or ou en ITO, un fil de platine comme contre électrode et une électrode de référence Ag/AgCl (Figure 3.24).

Les électrodes sont reliées à un potentiostat (EG&G 362). La vitesse de balayage en tension est de 10 mV/s [26].



**Figure 3.25** : Configuration de la cellule électrochimique [26]

**REMARQUE** : Les expériences de caractérisation I-V et de spectroscopie de photocourant ont été installées à l'intérieur d'une boîte à gants (figure 3.25). Ce qui permet d'effectuer les mesures sous atmosphère contrôlée en  $H_2O$  et en  $O_2 (< 0,1 \text{ ppm})$ . Le simulateur solaire a été fixé en dessous pour éclairer les échantillons à travers une fenêtre en quartz.



**Figure 3. 26** a)- Vue de gauche de la boîte à gants.  
b)- Vue de droite de la boîte à gants.

### IV.3- METHODES DE CARACTERISATIONS OPTIQUES :

#### IV.3.1- Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption et de transmission sont obtenus au moyen d'un spectromètre UV-Visible-Infrarouge (Perkin Elmer Lambda 19). [20]

Le spectre d'absorption est réalisé sur une couche organique déposée sur une lame de verre, laquelle est prise comme référence. Il nous permet de mesurer la quantité de lumière, entre autres, nous permet de mesurer la transmittance des couches d'ITO.

#### IV.3.2- Spectroscopie de fluorescence

Le spectre de fluorescence est mesuré au moyen d'un spectrofluorimètre (Photon Technology International). Il est obtenu en mesurant la quantité de la lumière émise après absorption d'une excitation monochromatique (longueur d'onde d'absorption du matériau).

Ce spectre permet d'observer l'extinction de la fluorescence du polymère conjugué par les molécules acceptrices.

Les matériaux organiques présentent des potentialités importantes pour la production de photopiles solaires pour différentes raisons : processus de production aisé permettant une production à grande échelle et à faible cout, facilité d'intégration (support souple), variété de structures (polymères petite molécules) et fonctionnalités offertes par l'aspect organique (ajustement séparé de la bande interdite...). Les rendements des cellules solaires organiques actuelles, est de l'ordre de 5% sont insuffisants pour la commercialisation de ce type de cellules. L'un des moyens d'améliorer la conversion photon-électron consiste à optimiser le couplage entre la lumière incidente et les matériaux photovoltaïques constituant la couche active de la cellule.

Dans ce chapitre, on s'intéressera aux principaux paramètres influençant les performances des cellules photovoltaïques organiques et on présentera en parallèle quelques stratégies employées par les chercheurs pour les améliorer.

### **I- PARAMETRES INFLUENÇANT LE RENDEMENT DES OPV :**

#### **I-1)-Absorption et moyen de l'amélioration :**

Le rendement d'une cellule photovoltaïque serait d'environ 85% [1] si chaque photon pouvait transférer toute son énergie à un électron, ce pendant, ce n'est pas le cas vu que le transfert d'énergie peut se faire uniquement selon la bande d'énergie propre à chaque semi-conducteur.

Les semi-conducteurs organiques possèdent un coefficient d'absorption élevé mais seulement une partie de la lumière contribue à la génération du photocourant, ceci est dû à :

##### **I.1.1- Le gap des polymères conjugués :**

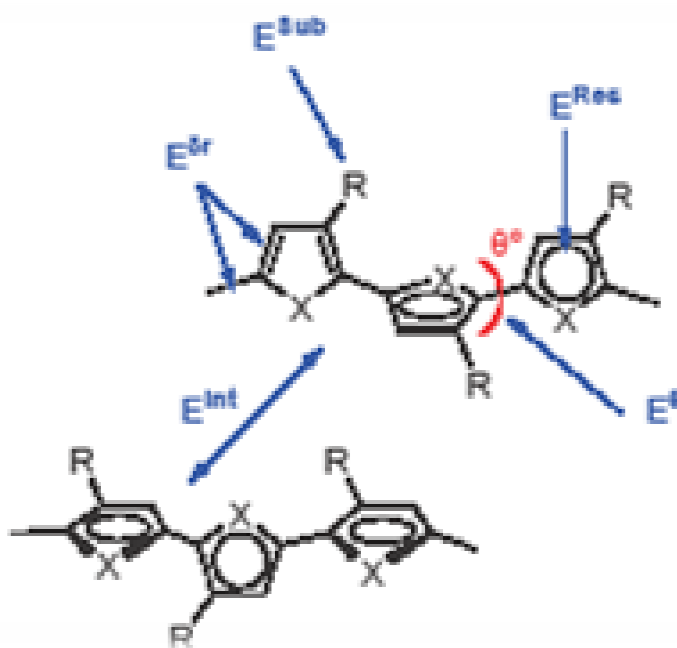
Le gap des semi-conducteurs organiques est supérieur à 2 eV. Cette énergie correspond à une longueur d'onde d'absorption de 620 nm ce qui limite l'absorption à 30% du spectre solaire.

Pour avoir un rendement acceptable il faut avoir un gap de 1,1 ev.

Les polymères conjugués offrent la possibilité de contrôler les propriétés optoélectroniques car l'augmentation de la longueur de chaîne conjuguée réduit la valeur du gap.

Afin de contrôler la largeur du gap, RONCALI a mis en évidence cinq facteurs (figure 4.1) déterminants [22].

1. Le degré d'alternance des simples, et doubles liaisons ( $E^{\delta r}$ ).
2. La planéité du système conjugué ( $E^{\theta}$ ).
3. l'énergie de résonance du cycle aromatique ( $E^{res}$ ).
4. Les effets électroniques d'éventuels substituant ( $E^{sub}$ ).
5. Les interactions inter chaînes dans la phase solide ( $E^{int}$ ).



**Figure 4.1** : Différentes contributions intervenant sur la longueur du gap dans les systèmes poly aromatique.

Le gap s'exprime comme la combinaison linéaire des cinq termes :

$$E_g = E^{\delta R} + E^{\theta} + E^{\text{Res}} + E^{\text{Sub}} + E^{\text{Int}} \quad (4.1)$$

Si cette relation permet de mettre en évidence les différentes contributions modifiant le gap d'un semi-conducteur organique, il est en revanche difficile d'intervenir indépendamment sur chacun des facteurs. Cependant une vision globale des différents paramètres permet un contrôle assez précis des niveaux HOMO/LUMO.

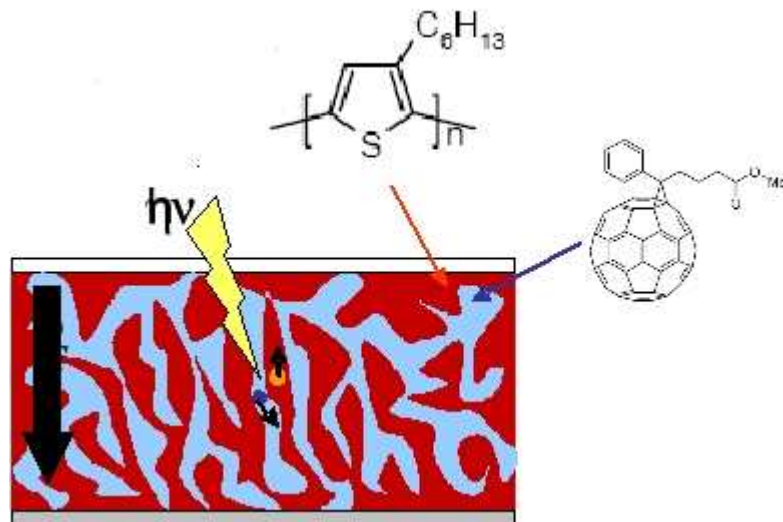
### I.1.2- La faible longueur de diffusion des exciton dans le polymère :

Cette longueur est de l'ordre de 20nm [21]. Pour conséquence qu'une partie importante des photons n'est pas absorbée.

**Solution (1) :** pour surmonter ce problème, certaines équipes de chercheurs tentent de réaliser des réseaux interpénétrées de polymères donneur et accepteur qui augmentent ainsi l'efficacité de dissociation des excitons en volume.

#### Meilleur résultat de cette recherche :

Sharp, leader mondial dans le domaine photovoltaïque, à réalisé un rendement de conversion de 3,8%. Sur une cellule organique de 1cm. cette valeur à été mesuré dans le laboratoire de L'AIST (Institute of Advanced Industrial Science and technologie), seul organisme de validation des cellules solaires (P V) au Japon. Bien que un rendement de 5% ait atteint mais sur de petites surfaces ( $< 0,2\text{cm}^2$ ). Les semi conducteurs utilisés sont le P3HT (dérivé du poly thiophène) pour le dopage P et PCBH (dérivé du fullerène  $\text{C}_{60}$ ) pour le type N.



**Figure 4.2** : Schéma d'une hétérojonction en volume avec le P3HT en rouge et le fullerène C<sub>60</sub> en bleu. [27]

**Solution 2** : 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 [33].

**Réalisation de cette structure :**

- 1- Une fine couche conductrice d'ITO (Indium Tin Oxyde) transparente est d'abord déposée par un procédé **Sol-Gel** sur le cœur de la fibre optique dont on a préalablement supprimé l'enveloppe.
- 2- Un premier film polymère est déposé sur l'ITO par trempage dans une solution du précurseur.
- 3- Après séchage, un second film polymère du deuxième composant est réalisé par la même méthode de trempage. L'épaisseur des deux polymères D\A est de (300nm).
- 4- L'ensemble est en suite recouvert par évaporation thermique d'une couche conductrice (AL/LiF) très mince (300nm environ) qui joue le rôle de la deuxième électrode.

On obtient ainsi une structure coaxiale, dans laquelle la jonction PN est radiale

### **Principe de fonctionnement :**

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 [33].

### **Remarque :**

A présent, avec cette technique, les chercheurs ont obtenus un rendement de conversion de l'ordre 6% [33] ce qui est énorme déjà par rapport aux autres structures purement organiques ; mais ils espèrent atteindre un rendement maximal de 14% [33].

### **I.1.3- Les pertes dues à la transmission et à la diffusion :**

Une autre alternative est nécessaire pour augmenter l'absorption ceci est obtenu par :

#### **a)- L'utilisation de l'ITO comme anode :**

L'ITO possède une transparence de (70% à 90%).

#### **b)- L'insertion d'une couche interfaciale entre la couche active et la cathode :**

Pour éviter les pertes dues à la diffusion des photons dans le matériau absorbant, une couche diélectrique est insérée entre la cathode et la couche active pour piéger la lumière diffusée. Cette couche diélectrique doit :

- Posséder un indice de réfraction élevé.
- Non absorbante.

- Très bon conducteur pour permettre la collecte d'électrons sur la cathode. Le fluorure de Lithium (LiF) est plus souvent utilisé. Ce dernier est déposé par évaporation sous vide.

**c)- L'insertion d'une couche tampon entre l'anode et la couche active**

Par exemple pour une structure à base du réseau interpénétré MEH-PPV : PCBM avec comme anode l'ITO, l'insertion d'une couche polymère (PEDOT-PSS) entre l'anode et la couche active joue le rôle de couche tampon, et favorise une meilleure collecte des charges positives (trous).

Le tableau suivant nous montre l'influence des couches interfaciale sur le rendement de conversion des cellules solaires organiques à réseau interpénétré MEH-PPV : PCBM avec et sans couches interfaciale.

<b>STRUCTURES</b>	<b>V<sub>co</sub></b> <b>(V)</b>	<b>J<sub>sc</sub></b> <b>(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>Rendement</b> <b>en %</b>
<b>ITO/MEH-PPV :PCBM/ AL</b>	0.436	1	0.29	0.3
<b>ITO/PEDOT.PSS/MEH-PPV:PCBM/AL</b>	0.627	1	0.3	0.4
<b>ITO/PEDOT.PSS/MEH-PPV:PCBM/LIF/AL</b>	0.712	1.3	0.27	0.6

**Tableau 4:** Comparaison des paramètres photovoltaïques de la structure MEH-PPV:PCBM. [7]

De même, ces couches interfaciale améliorent la caractéristique courant-tension (I-V) de la cellule grâce à un meilleur contact ohmique.

### **I.1.4- Autres solution pour améliorer l'absorption des photons :**

**a)-Utilisation d'un concentrateur :** Un concentrateur est un système utilisant des miroirs et des lentilles permettant de concentrer les rayons du soleil sur une cellule photovoltaïque.

Ces cellules sont constituées de deux éléments, une cellule solaire et un concentrateur.

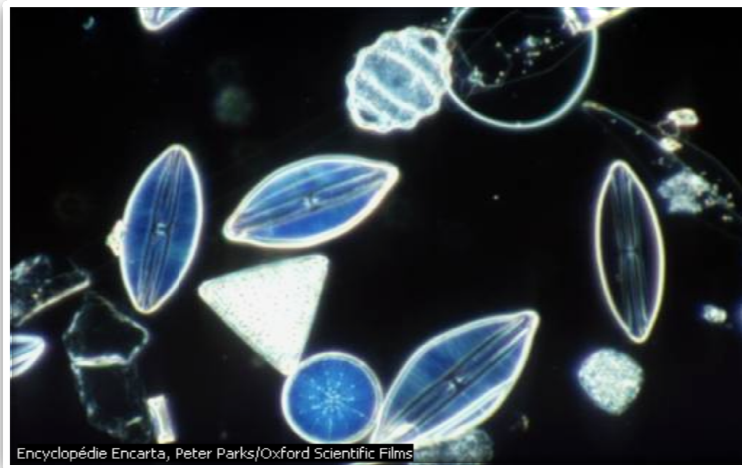
La cellule peut être de n'importe quelle type, son rôle est bien entendu produire de l'énergie. Le rôle du concentrateur est de capter les rayons solaires sur une surface supérieure à celle de la cellule. Ainsi l'énergie reçue est plus importante, donc la production est plus élevée.

Cette solution a un inconvénient principal qui est la chaleur. En effet, l'augmentation de la température diminue le rendement des panneaux. Ainsi les cellules doivent être refroidies.

### **b)- Utilisation de la technologie à pigment photosensible :**

Une équipe de chercheurs de l'université d'état de l'Oregon (OSU) s'est penchée sur la structure nanoscopique de la coque des organismes unicellulaires pourraient être utilisés. Appliquées sur la surface de la cellule solaire, les coques permettraient de faciliter les étapes de fabrication tout en améliorant le rendement [34].

Ses organismes sont les diatomées (Bacillariophyta), des micro-algues unicellulaires planctoniques (Figure 4.3).



**Figure 4.3** : les diatomées [28]

La technologie à pigment photosensible utilise des matériaux respectueux de l'environnement et fonctionne à un niveau d'éclairage faible. Inspirée de la photosynthèse, elle repose sur l'excitation de ces pigments par le rayonnement solaire. Ces pigments sont généralement imprégnés dans un matériau semi-conducteur.

Les coques de diatomées offrent en effet une nanostructure idéale.

**Les étapes [34]:**

1- Les organismes sont enduits sur la surface conductrice transparente de la cellule et le matériau organique est en suite retirée, ne restent alors que les squelettes qui constituent une structure ordonnée.

2- Un agent biologique est alors utilisé pour précipiter du titane soluble dans des nanoparticules de dioxyde de Titane, créant une couche mince qui agit comme un semi-conducteur.

Ces étapes sont difficiles à réaliser avec des méthodes conventionnelles. Elles se trouvent largement facilitées par le recours aux squelettes des diatomées.

La solution devient donc plus simple à fabriquer et moins coûteuse, tout en gagnant en efficacité.

Dans ce système, les photons rebondissent davantage dans les pores de la coquille de diatomée le rendant plus efficace. Le principe physique de ce phénomène n'est pas entièrement compris, mais fonctionne bien.

Il semble que les petits trous dans les coques de diatomées accroissent l'interaction entre les photons et les pigments, ce qui améliore la conversion de la lumière en électricité, et permet une production plus importante.

Si cette solution reste légèrement plus chère que certaines méthodes de conception des cellules à pigments photosensibles, elle permet un rendement triple, estiment les chercheurs.

### **I-2 : Transport de charges ou mobilité des charges :**

Le transport de charges est caractérisé par la valeur de la mobilité  $\mu$  définie par le rapport entre la vitesse moyenne des charges et le champ électrique appliqué. La valeur de la mobilité dépend de nombreux facteurs parmi les plus importants on peut citer :

- La densité de pièges (présence de défaut dans le matériau) dues aux impuretés, au désordre structuraux des chaînes polymères ou à la présence d'oxygène.
- La taille des domaines formés par le donneur et l'accepteur.
- La masse molaire du polymère utilisé.

#### **I.2.1. Amélioration du transport des charges à la proximité des interfaces :**

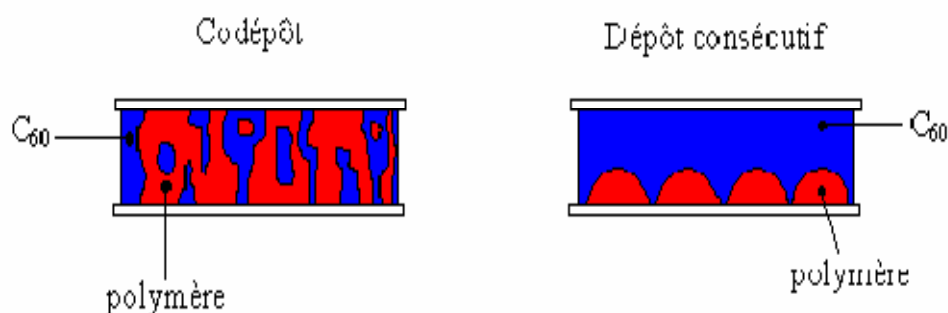
Dans ce cadre, divers traitements physiques peuvent être envisagés. Le plus commun est un traitement thermique par variation de la température du substrat.

L'application d'un recuit à une température supérieure à la transition vitreuse du composé et d'un potentiel externe supérieur au VCO améliore nettement les caractéristiques d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT-PCBM. Le recuit génère un réarrangement des chaînes et l'application du champ externe induit une meilleure orientation de celles-ci. De plus, comme on observe une augmentation du VCO, les chemins de court-circuit sont réduits [8].

.Dans les structures interpénétrées, il est important de contrôler :

- **Le seuil de percolation** : Si un bon rapport D/A est réalisé, le seuil de percolation peut être atteint pour le transport de charge, augmentant remarquablement le rendement. Pour des concentrations en fullerène supérieures au seuil de percolation de 17 % en volume, le champ interne sépare les porteurs générés par la lumière incidente, et un photocourant est délivré aux électrodes [8].
- **La morphologie** : Pour les systèmes interpénétrés, le point crucial est la séparation des phases entre donneur et accepteur. Un lien fort est attendu entre rendement et morphologie pour permettre la séparation des phases et le transport de charge bipolaire dans le volume [8].

Des films inhomogènes avec des petites cavités et/ou une grande résistance série conduisent à un faible facteur de forme FF et à la diminution de la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$  [8]. On peut dégrader les performances avec des discontinuités de phases un réseau D/A plus équilibré cause un désordre des niveaux d'énergie, crée des pièges et donc diminue la mobilité des porteurs. Une structure interdigitée est considérée comme favorable pour une opération photovoltaïque efficace, cette architecture conduit à la conception de blocs de copolymères permettant le contrôle de la séparation de phase (Figure 4.4).



**Figure 4.4** : Différences morphologiques entre structure interpénétrée et interdigitée [7]

Des applications récentes montrent que la mobilité des porteurs de charges est très dépendante des masses molaires du polymère utilisé, sans en perdre en vu le degré de la regiorégularité influençant la mobilité des porteurs de charges, pour ces raisons, la polymérisation doit permettre l'obtention d'un polymère de haute masse molaire et un degré de regiorégularité élevé (enchaînement tête-queue- tête-queue) [16].

### **I.3- Les matériaux de la couche active (solution alternative) :**

Une des difficultés importantes qui limite le rendement des cellules solaires organiques réside dans les propriétés des matériaux actifs actuellement utilisés : les polymères conjugués. Si les cellules fabriquées à partir de ces derniers atteignent des rendements de 5 à 6 %, l'utilisation de ces polymères conjugués pose un certain nombre de problèmes liés à la fois à leurs propriétés intrinsèques, à leur préparation et au contrôle de leur structure (distribution des différentes longueurs de chaînes de polymère dans le matériau).

Pour cela certains chercheurs optent pour le remplacement des polymères conjugués par d'autres matériaux organiques.

1. L'équipe de Jean Roncali au laboratoire d'ingénierie moléculaire d'Angers propose une autre voie : l'utilisation de molécules solubles en remplacement

des polymères : les molécules sont des objets chimiques parfaitement définis, plus faciles à contrôler et à purifier.

Si aujourd'hui les rendements obtenus par les cellules Photovoltaïques à base de ces molécules solubles sont encore modestes (1.7 %), et même 2.5% selon les résultats obtenus par une équipe américaine récemment.

Mais avec l'avancée technologique rapide ils espèrent plus de performances à L'avenir.

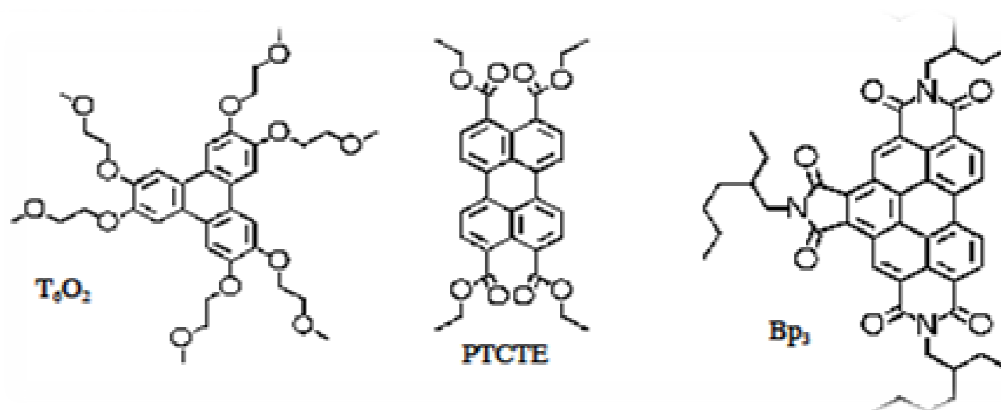
1. Pour pallier aux problèmes de transport dans ces matériaux (polymères conjugués), certains chercheurs ont utilisé des matériaux appelé cristaux liquides discotiques qui, en les orientant, permettent d'obtenir des mobilités de porteurs supérieures à  $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et des longueurs de diffusion des excitons suffisamment grandes pour que les excitons puissent atteindre leurs sites de dissociation [26]. Ces matériaux sont choisis selon leurs propriétés électroniques, leurs coefficients d'absorption  $\alpha$  et les domaines de longueur d'ondes pour lesquels  $\alpha$  est important. D'autre part, la plupart des mécanismes qui conduisent à la génération du photo-courant se déroulent aux différentes interfaces. La compréhension de ces mécanismes inter faciaux permet, par la suite, d'améliorer le rendement des cellules.

D'autres paramètres, par exemple la technique du dépôt et les conditions expérimentales, ont un effet déterminant sur le rendement de conversion.

### **I.3.1- Transport dans les matériaux discotiques :**

Au cours de ces dernières années, les propriétés de transport électronique des matériaux discotiques ont suscité un grand intérêt et plus particulièrement pour quelques dérivés de triphénylènes (figure 4.5) qui présentent des mobilités de trous élevées [26]. Il a été démontré que le transport dans ces matériaux est essentiellement unidimensionnel (le long des colonnes) et que les mobilités augmentent avec l'ordre dans la phase colonnaire [26]. La conductivité obtenue est souvent anisotrope.

Compte tenu du caractère de transport intrinsèque de ces matériaux, les facteurs qui limitent le niveau de conductivité sont l'homogénéité et la structure de la mésophase.



**Figure 4.5 :** Structure moléculaire des matériaux discotiques utilisés dans les cellules solaires [26].

Les matériaux représentés sur la (figure 4.5) sont un dérivé de triphénylène T<sub>6</sub>O<sub>2</sub> utilisé comme transporteur de trous et des dérivés de pérylène (matériaux PTCTE, Bp<sub>3</sub>) utilisés comme transporteurs d'électrons.

### I.3.2- Alignement des cristaux liquides discotiques :

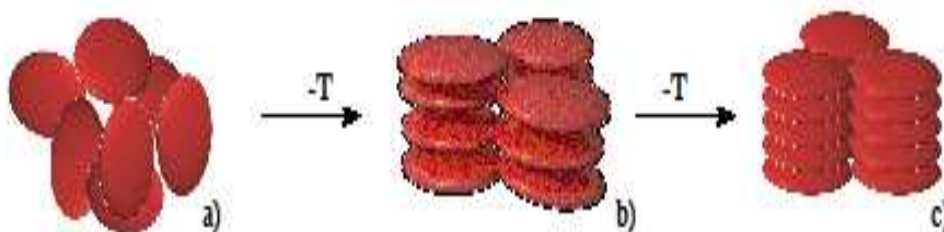
La faculté que présentent ces molécules à s'auto-organiser dépend de plusieurs facteurs tels que la taille du noyau aromatique et celle des chaînes aliphatiques.

En général, après le dépôt d'un film amorphe obtenu par évaporation sous vide, l'alignement des molécules discotiques peut être effectué par un traitement thermique.

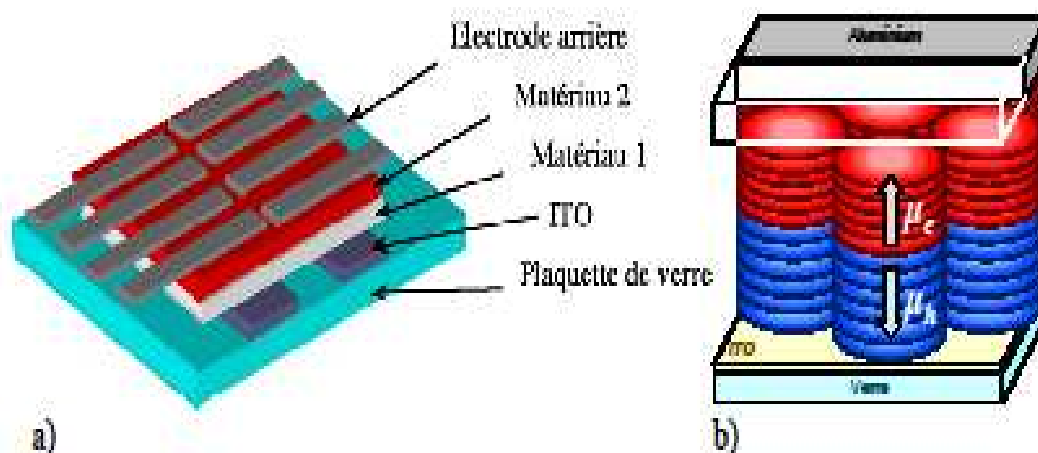
Le refroidissement lent depuis la phase liquide (Figure 4.6 a) permet de passer par la phase cristal liquide où les matériaux ont tendance à s'orienter (Figure 4.6 b) puis à l'état solide où les molécules sont figées sous forme de colonnes (Figure 4.6 c).

D'autres techniques ont été utilisées pour obtenir cette orientation. On peut citer par exemple l'évaporation en présence d'un champ magnétique et le dépôt à la

tournette des matériaux ayant de larges noyaux aromatiques comme les benzocoronènes [27].



**Figure 4.6 :** Représentation schématique des étapes d'orientation [26].



**Figure 4.7 :** Schéma des échantillons réalisés : a) le substrat et les 8 cellules

b) schéma de principe de l'empilement des molécules discotiques dans une cellule photovoltaïque [19]

## **II- PARAMETRES INFLUENT LA STABILITE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES :**

Les matériaux polymères sont employés dans divers applications où la longévité est exigée, comme les cellules photovoltaïques organiques. Mais malheureusement, l'inconvénient majeur de ces cellules est leurs fortes sensibilités due aux :

- Vieillessement naturel des polymères conjugués lors de leurs utilisations dans les conditions atmosphériques.
- Effet de l'interface cathode/couche active.
- Effet de la température.

### **II .1 Le vieillissement naturel des polymères conjugués (couche active) :**

L'inconvénient majeur des polymères organiques composant la couche active des cellules solaires organiques OPV est leur vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques. Cela est dû à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'action des ultraviolets, de la chaleur, de l'humidité, de l'oxygène et des polluants atmosphériques [30].

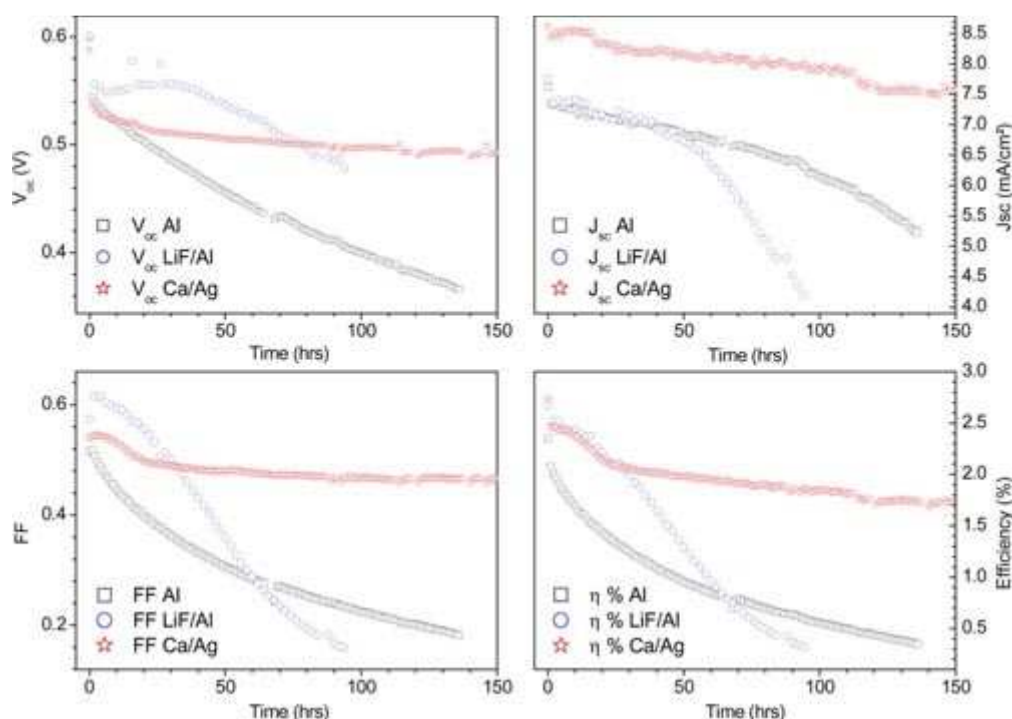
L'initiation de cette dégradation est provoquée essentiellement par les résidus métalliques de catalyseurs et par la présence des chromophores capables d'absorber l'énergie radiative du soleil, conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telles que, la rupture des chaînes, la peroxydation,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

### **II. 2. Effet d'interface cathode/couche active :**

Pour augmenter la tension de circuit ouvert  $V_{CO}$  de la cellule, les matériaux des électrodes sont choisis parmi les métaux tel que l'aluminium Al, le calcium Ca ou bien

l'argent Ag. Ces matériaux sont très oxydables lorsqu'ils sont en contact avec l'air, ce qui conduit à la formation des zones isolantes lors de leur dépôt. Ces zones ont pour effet la diminution la conductivité des porteurs de charge avec le temps.

Le rôle de la cathode dans le vieillissement et la stabilité d'une cellule photovoltaïque organique est très important. Rémi de Bettignies a remarqué que le spectre d'absorption de P3HT : PCBM ne varie pas en fonction du temps et il a supposé que l'origine de dégradation de la cellule est liée à la nature de la cathode. A ce sens, une étude est effectuée sur trois cellules de couches actives constituées d'un mélange de P3HT:PCBM en réseau interpénétré, sandwichées entre une anode l'oxyde d'indium ITO et une cathode Al, LiF/Al et Ca/Ag respectivement [31]. L'étude a été effectuée sous une atmosphère inerte à 70°C imposée par l'illumination (AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>). L'évolution des valeurs de  $V_{CO}$ , FF,  $I_{CC}$  et le rendement  $\eta$  des cellules en fonction du temps sont regroupés dans la figure (4.8).



**Figure 4.8 :** Valeurs normalisées de  $V_{CO}$ ,  $I_{CC}$ , FF et  $\eta$  des trois cellules de cathode Al (cellule 1), LiF/Al (cellule 2) et Ca/Ag (cellule 3) en fonction du temps. [31]

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

### II.3. Effet de la température :

L'effet de la température et l'éclairement sur la stabilité de la cellule de structure ITO/PEOT/MDMO-PPV : C<sub>60</sub>/LIF/Al est étudié par J.M.Kroon et al. Ils ont constaté qu'après 640 heures d'utilisation, le facteur de forme FF de la cellule testée dans le noir à température ambiante présente une légère dégradation de l'ordre de 10% de sa valeur initiale, tandis que la tension du circuit ouvert  $V_{CO}$  et le courant de court circuit  $J_{CC}$  restent constants. A 40°C, une décroissance substantielle du FF et  $J_{CC}$  est observée, ce qui conduit à une décroissance du rendement entre 30% et 50% de sa valeur initiale. Cette dégradation est associée à la formation de zones isolantes entre le polymère et le C<sub>60</sub> [32].

### II.4. Quelques solutions :

Dans le but d'améliorer la stabilité des cellules PV organiques à l'air ambiant, plusieurs procédés en été utilisés dont :

#### II.4.1- Addition des absorbeurs UV au polymère :

La meilleure méthode pour surmonter ou réduire au minimum les effets néfastes des radiations solaires (UV), sont basées sur l'addition de matériaux absorbants au polymère lors du processus de transformation.

Les absorbeurs UV constituent une classe de ces composés. Ils agissent par effet écran sur les radiations ultraviolettes [30] en ayant à la fois le pouvoir d'absorber ces radiations endommageantes et sont capables, suivant un processus photophysique, de dissiper l'énergie absorbée sous forme d'énergie non radiative ou sous forme radiative (fluorescence ou phosphorescence) inoffensives, ou en énergie thermique, qui sont dissipées hors la matrice polymère.

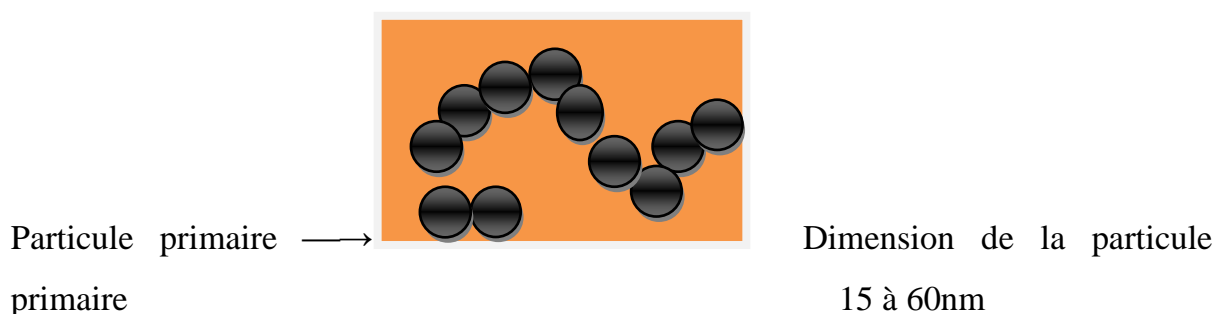
Il existe deux catégories de composés anti-UV utilisés dans le domaine photo-protection des polymères synthétiques. Ils peuvent être transparents ou opaques comme ils peuvent être organiques ou inorganiques.

### a. Composés minéraux :

#### a.1- Noir carbone :

Un des photoabsorbants les plus performants et le plus répandu. L'absorbance du noir carbone est basée sur les principales particules fines présentant plus de surface à la lumière incidente.

Les caractéristiques fortes d'absorption et d'opacité élevée du noir carbone le rendent l'absorbeur le plus rentable. Cependant dans la protection des polymères sont limités aux matériaux qui n'exigent pas la transparence.



**Figure 4.9 :** Noir carbone

#### a.2- Les pigments (bloquants physiques) :

Ce sont des composés inorganiques qui diffusent et/ou absorbent le rayonnement UV.

Tel que le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgSiO}_4$  (Talc), oxyde de fer,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (Kaolin) [30].

Ils sont très efficaces dans la protection des polymères, de plus ils ne sont pas toxiques et beaucoup moins allergènes que les composés organiques.

Ils peuvent être produits à faible coût compétitif par rapport aux absorbeurs organiques.

### **b. Les composés organiques :**

Les absorbeurs organiques sont des composés incolores ou presque ayant des coefficients d'absorption élevés dans la partie UV du spectre surtout, le rayonnement compris entre 290 et 350 nm [30]. Ils protègent efficacement les polymères et les additifs.

Le mécanisme de protection des absorbeurs UV organiques est basé essentiellement sur l'absorption du rayonnement UV, puis sur la dissipation d'énergie sous forme non radiative empêchant la photosensibilisation des chromophores présents dans la matrice polymère. Par ce mécanisme, la molécule reste chimiquement inchangée.

Les absorbeurs organiques sont classés en trois classes :

#### **b.1- Les absorbeurs UV phénoliques :**

Qui sont, le Benzophénone, Benzotriazole, Triasine, Salicylate de phényle.

#### **b.2- Les absorbeurs UV non phénoliques :**

Qui sont, Cyanoacrylate, Oxanilide.

#### **b.3- La troisième classe :**

Ce sont des matériaux marginaux oubliés dont, le Formamidine, Benzilidine mlonate, Benzoxazinone.

Donc pour en conclure un bon absorbeur UV doit :

- a)- Absorber fortement le rayonnement UV qui est nocif au polymère.
- b)- Dissiper l'énergie absorbé sans danger et sans crée de dégradation.
- c)- Persister dans la matrice polymère pour une longue vie.

### II.4.2- L'encapsulation :

L'encapsulation est un réel problème pour ces technologies. Il existe de nombreuses études présentant des techniques d'encapsulation comme l'ajout sur le composant terminé d'une couche de polyéthylène haute densité ou d'une couche de nitrure de carbone. Cependant à l'heure d'aujourd'hui aucune de ces techniques ne permet de conserver la totalité des propriétés des composants (dans le temps) pour des raisons de perméabilité à l'oxygène et l'eau.

Il faut bien sûr protéger la face arrière, la sortie des connexions ainsi que les bords du panneau contre les agressions atmosphériques, vapeur d'eau, ambiance saline, et celles de natures chimiques ( vapeurs acide, etc.).

L'encapsulation des dispositifs à base de cellules solaires organiques nécessite l'utilisation de matériaux diélectriques présentant de bonne capacité de barrière à l'humidité et à l'oxygène. Les matériaux organiques constituant les OPV sont fragiles, le dépôt des matériaux encapsulant doit donc être réalisé à basse température et en évitant la présence d'un solvant. Le parylène est aujourd'hui le seul revêtement polymère disponible sur le marché qui ne soit pas déposé sous forme liquide mais par une méthode CVD sous vide [32].

## CONCLUSION

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

Le rendement et la stabilité (la durée de vie) des cellules photovoltaïques organiques sont les deux facteurs à améliorer pour ce type de cellules. Le rendement de ces cellules dépend de plusieurs facteurs : les matériaux utilisés, la morphologie de la couche active, la structure et la technologie utilisée.

L'amélioration de la mobilité et l'absorption des matériaux de la couche active se fait par une meilleur synthèse des polymères, utilisation d'une structure à réseau interpénétré en volume entre deux matériaux organiques l'un comme donneur l'autre comme accepteur d'électrons et la recherche de nouveaux matériaux autres que les polymères conjugués (cristaux liquides colonnaires).

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

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

## Bibliographie

- [1] : Alain Ricaud. « Photopiles solaires ». Ouvrage de la bibliothèque de FGEI (CI 406).
- [2] : Document internet : [www.Physique des semi-conducteurs Fondamentaux-isolants, semi-conducteurs, conducteurs.htm](http://www.Physique des semi-conducteurs Fondamentaux-isolants, semi-conducteurs, conducteurs.htm)
- [3] : Bernard Sapoval, Claudine Hermann « physique des semi-conducteurs ». Ouvrage de la bibliothèque de FGEI (CI 91).
- [4] : V-Ramirez, « Les diodes modernes, de la théorie à l'utilisation ».Ouvrage de bibliothèque de FGEI (ELT 09-32).
- [5] : Document internet : [www.courselectronique.com/jonctionpn.html](http://www.courselectronique.com/jonctionpn.html)
- [6] : Document internet : [www.Physique des semi-conducteurs Fondamentaux-Polarisation alternative directe, capacité de diffu.htm](http://www.Physique des semi-conducteurs Fondamentaux-Polarisation alternative directe, capacité de diffu.htm)
- [7] : Thèse d'ingénieur « Etude des cellules solaires à base des matériaux organiques » U.M.M.T
- [8] : Benoit brousse. « Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique ». Thèse N° 54-2004, p 37et 38.
- [9] : Les cellules photovoltaïques organiques Laurence VIGNAU, Maître de Conférences ENSCPB Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) Département MCM – site ENSCPB .E-mail : [www.laurence.vignau@ims-bordeaux.fr](mailto:www.laurence.vignau@ims-bordeaux.fr)
- [10] : Article de D. Hatem, F. Nemmar et M.S. Belkaid: « Cellules solaires organiques : choix des matériaux, structures des dispositifs, amélioration du rendement et de la stabilité », Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique, Département d'Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO). Revue des Energies Renouvelables Vol. 12 N°1 (2009) 77 – 86.
- [11] : Nichiporuk Oleksiy, Thèse de doctorat, « Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités ». L'institut national des sciences appliquées de Lyon. Soutenue le 03 mai 2005.
- [12] : [www.google\search\polymère ppt](http://www.google\search\polymère ppt)
- [13] : Document internet : [www.orgeworld.de](http://www.orgeworld.de)
- [14] : Document internet: <http://wikipedia.org/wiki/Polymère>

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

[16] : Julia DE GIROLAMO « Architectures hybrides auto-assemblées à base de systèmes polyconjugués et de nanocristaux de semi-conducteurs pour le photovoltaïque plastique » thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier.

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

[18] : David Vaufrey « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques » thèse de doctorat de l'école centrale de Lyon

[19] : ECD037 « Conversion photovoltaïque organique : de la production au traitement de l'énergie »

[20] : Salima Alem-BoudjemlIne « Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques » Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale d'Angers  
Le 30 novembre 2004 à Angers.

[21] : Abdelhouad DOUHA, Thèse d'ingénieur, « Etude de l'effet de la température sur les paramètres d'une cellule solaire organique ». Centre Universitaire De Béchar - science des matériaux, Soutenue en 2007.

[22]: Tom Aernouts « Organic bulk heterojunction solar, cells from singlecell towards fully, flexible photovoltaic module» Thèse de doctorat, 2006.

[23]: Zoë Tebby « Cellules solaires hybrides organiques inorganiques sur support souple » Thèse de doctorat de l'université Bordeaux I

[24] : Document internet :[www.larevue\\_article.php.htm](http://www.larevue_article.php.htm)

[25] : Document internet : [www.ipcms umr7504-Elaboration de matériaux](http://www.ipcms umr7504-Elaboration de matériaux)

[26] : Mimoun Oukachmih, Thèse de doctorat, « Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques discotiques » de l'université Paul Sabatier, 2003

[27] : Document internet : [www.Heiser.htm.en.htm](http://www.Heiser.htm.en.htm)

[28] : Microsoft Encarta 2009

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

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

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

**[33]** : <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/42481.htm>

**[34]** : <http://enerzine.com/limitation-de-rendement/7374+du-phytoplancton-pour-un-meilleur-rendement-solaire+.html>

