

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI-OUZOU

Faculté de Génie Electrique et d'Informatique

Département d'Electronique



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

Présenté par

M^{me} KHELOUFI Katia

Thème :

Modélisation mathématique et circuit électronique équivalent de cellules solaires à colorant organique

Mémoire soutenue le 24/09/2018

Devant le jury d'examen composé de:

M^{me} HOCINE Dalila

MCA, UMMTO

Promotrice

M^{me} OURAHMOUN Ourida

MCB, UMMTO

Présidente

M^{me} Boumedine Fazia

MAA, UMMTO

Examinatrice

Remerciements

Je remercie le tout puissant de m'avoir donnée la force et le courage pour aboutir ce travail.

La réalisation d'un projet de fin d'étude est une expérience inoubliable pleine d'apprentissage et de rencontre. Je consacre les lignes qui suivent aux personnes qui mon accompagner durant ces mois.

Ma promotrice Madame Hocine Dalila, Pour votre disponibilité, votre orientation et conseils scientifiques, et pour la souplesse et liberté que vous m'avez donnée pour mener les recherches. je vous remercie.

Madame Hatem Djedjiga, Je vous remercie d'avoir pris part à ma soutenance pour remplacer madame Hocine, également vous êtes remerciée pour votre aide et vos encouragement et à titre personnel je vous remercie pour le travail d'orientation et votre engagement au tant que chef de spécialité.

A la présidente du jury : madame Ourahmoun Ourida. Vous m'avez fait l'honneur de présider mon jury. vifs remerciements.

A madame Boumedine Fazia pour m'avoir fait l'honneur de siégé dans le jury je vous présente mes sincères remerciements.

Monsieur Mensouri, pour votre aide, votre disponibilité et votre pédagogie je vous remercie.

Monsieur Zouak Belkacem, à travers ces quelque lignes je vous exprime ma gratitude pour votre soutien, aide et disponibilité dont vous avez fait part à mon égard.

Madame Boughias Ouiza, pour votre soutien, vos encouragements et votre aide je vous remercie.

Madame Oussidehoum Samira, je vous remercie pour l'intérêt que vous avez portez à mon projet et pour votre soutien.

A Lyes Targant : il mes agréable d'exprimé mes remerciements et ma gratitude pour le soutien que tu m'as fait part durant tous ces mois.

A mes très chère parent : l'obtention de ce diplôme est en grande partie grâce à vous deux je vous remercie, pour votre soutien indéfectible durant toutes ces années.

A mes très chère frère Mohamed et Samir, Mohamed, pour tous tes encouragements et ton soutien je te remercie. Samir, du haut de tes 13 ans ta sue m'aider je suis fière de toi je te remercie.

Je remercie tous les micro-électroniciens. J'ai aimé partager cette expérience avec vous.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes grands-parents.

Mes parents.

Mes frères.

Listes des figures

Figure I.1: schéma d'une cellule solaire.-----	17
Figure I.2:structure P-N sous éclairnement-----	18
Figure I.3:circuit électrique équivalent-----	19
Figure I.4: Caractéristiques I(V) d'une cellule idéale et réelle-----	20
Figure I.5: Caractéristique I (V) d'une cellule solaire, définitions des paramètres photovoltaïques -----	21
Figure 1: Un schéma d'un dispositif DSSC et d'une cellule solaire sensibilisé a colorant transparent faisant tourner un petit moteur solaire.-----	30
Figure II.2: principe de fonctionnement de la DSSC à gauche et ses composants à droite. -----	31
Figure II.3: schéma des niveaux énergétiques dans la DSSC.-----	32
Figure II.4: Spectres en transmission de trois verres-FTO ayant des résistivités à des épaisseurs différentes -----	33
Figure II.5:Cliché MEB d'une photoanode portant la couche poreuse de TiO ₂ (vue en coupe) ---	36
Figure II.6: Schéma comparant le transport des électrons dans un réseau de nanoparticules et dans une structure en nanotubes.-----	37
Figure II.7: Chromophores de référence dans le domaine des DSSC.-----	38
Figure II.8: Spectre en transmission d'une cavité de 90 µm d'épaisseur contenant un électrolyte usuel des DSSC (0,55mol/L de I ⁻ et 0,05 mol/L de I3 – dans l'acétonitrile)C'est pourquoi d'autres couples redox ont été étudiés tel que le couple Br ₃ ⁻ /Br ⁻ , des complexes de cobalt. -----	40
Figure II.9: (a) Echelle des temps caractéristiques des réactions intervenants dans une DSSC --	42
Figure II.10: (b) Représentation de ces temps sur le diagramme énergétique de fonctionnement de la DSSC. -----	42
Figure II.11: (a) Acide cholique, (b) 4-tert-butylpyridine, (c) D205 -----	43
Figure II.12 : organigramme résumant les étapes d'élaboration de la cellule. -----	44
Figure III.1: Schéma du circuit équivalent d'une cellule solaire. Modèle à une diode -----	49
Figure III.2:schéma du circuit équivalent d'une cellule solaire. Modèle à deux diodes -----	50
Figure III.3:schéma du circuit équivalent à une diode de la DSSC-----	51
Figure III.4: Courbe réalisée par l'expérience par Maasaki et Tatsuo -----	51
Figure IV.1: Schéma de la DSSC, les coordonnées y=0 et y=d représentent respectivement les interfaces TiO ₂ /TCO et électrolyte / Pt.-----	60
Figure IV.2: Modèle Simulink de la DSSC -----	64
Figure IV.3: Caractéristiques J-V de la DSSC : courbe obtenue par simulation (à gauche) et courbe expérimentale (à droite).-----	65
Figure IV.4: Influence de la température sur les caractéristiques J-V et P-V-----	66
Figure IV.5: Influence de l'intensité lumineuse sur les caractéristiques J-V et P-V-----	67
Figure IV.6: Influence de l'épaisseur du TiO ₂ sur les caractéristiques J-V et P-V-----	68
Figure IV.7: Influence du facteur d'idéalité sur les caractéristiques J-V et P-V -----	68
Figure IV.8: Influence du coefficient d'absorption.-----	69
Figure IV.9: Influence du coefficient de diffusion des électrons sur les caractéristiques I-V et J-V -----	70
Figure IV.10: Influence de la durée de vie des électrons sur les caractéristiques électriques -----	70
Figure IV.11: Caractéristique J-V de la cellule solaire DSSC optimisée-----	71

Liste des tableaux

Tableau I.1 comparaison des rendements de cellules mono et poly cristallin-----	22
Tableau I.2 : comparaison du rendement des cellules organiques-----	23
Tableau I.3.montre la comparaison entre ces différentes technologies. -----	26
Tableau II.1: comparaison entre les différents oxydes métalliques.-----	35
Tableau III.1:paramètres de Maasaki et Tatsuo pour la cellule traité à l'AC+ tBP -----	52
Tableau IV1: Paramètres internes de la DSSC -----	65

Liste des abréviations

DSSC : Dye sensitized solar cell (cellule solaire sensibilisé à colorant)

R&D : Recherche et développement

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital

TCO : Transparent Conductive Oxide

FTO : Oxyde d'étain dopé au fluor

ITO : Oxyde d'indium dopé à l'étain.

PEN-ITO : Polyéthylène naphthalate-ITO

PET-ITO : Polyéthylène téréphtalate-ITO

IPCE : Incident-photon-to-current conversion efficiency

MEB : Microscopie électronique à balayage

Matlab : *Matrix laboratory*

Symboles

S : Colorant

S^* : Colorant à l'état excité

BC : Bande de conduction

I_{ph} : Courant photonique

I_{obs} : Courant d'obscurité

q : Charge élémentaire

K : Constante de Boltzmann

T : Température

V : Tension aux bornes de la jonction

I_0 : Courant de saturation inverse de la diode.

n : Facteur d'idéalité de la diode

R_{sh} : résistance shunt

R_s : résistance série

FF : Facteur de forme

P_{max} : Puissance maximum

I_m : courant maximal

V_m : Tension maximal

V_{co} : Tension de circuit ouvert.

I_{cc} : courant de court-circuit.

η : Rendement.

P_{in} : Puissance incidente.

$\mu(I_3^- / I^-)$: Potentiel du couple redox.

$\varepsilon_{F,n}$: Niveau de fermi

$G(x)$: génération.

j_{e^-} : Densité de courant électrique.

ψ : Taux de recombinaison

k_{e^-} : Constante de recombinaison des électrons,

n_{eq} : la densité d'électrons à l'équilibre dans l'obscurité

j_{I^-} : Densité de courant de l'iodure

$j_{I_3^-}$: Densité de courant du tri-iodure

j_c : Densité de courant des cations

D_{e^-} : Coefficient de diffusion des électrons

D_{I^-} : Coefficient de diffusion de l'iodure

$D_{I_3^-}$: Coefficient de diffusion du tri-iodure.

D_c : Coefficient de diffusion de l'électron

μ : désigne la mobilité

$E(x)$: champ électrique dans la position x ,

ε : constante diélectrique,

ε_0 : permittivité,

x : position dans le milieu effectif,

$n(x)$: densité pour les différentes particules électro-actives selon x .

D : Coefficient de diffusion des électrons.

d : Épaisseur du TiO_2 .

L : Longueur de diffusion des électrons

τ_e : Durée de vie des électrons.

n_0 : Concentration électronique à l'obscurité.

α : Coefficient d'absorption de la lumière de la couche poreuse.

q : Charge de l'électron.

ϕ : Intensité lumineuse.

Nomenclature des matériaux

TiO₂ : Dioxyde de titane

Pt : Platinium

ZnO : Oxyde de zinc

SnO₂ : Le Dioxyde d'étain

TiCl₄ : Tétrachlorure de titane

I : Iode

I₃⁻ : Tri-iodure

Sommaire

Introduction Générale

Chapitre I : Etat de l'art de la cellule solaire

I.1 Introduction:-----	16
I.2 Définition de l'effet photovoltaïque :-----	16
I.3 Principe de fonctionnement de la cellule solaire :-----	17
I.4 Caractéristiques électriques :-----	18
I.4.1 Circuit électrique équivalent :-----	18
I.4.2 Caractéristique I(V) de la cellule solaire :-----	19
I.4.3. Paramètres physiques des cellules photovoltaïques :-----	20
I.5 Différentes technologies de cellules solaires :-----	21
1.5.1. Les cellules au silicium cristallin :-----	21
1.5.2 Les cellules à base de couches minces :-----	22
1.5.3. Les cellules à base des matériaux organiques:-----	24
Conclusion :-----	27
Références bibliographiques-----	28

Chapitre II : La cellule solaire sensibilisée à colorant

II.1 Introduction-----	30
II.2 Principe de base du fonctionnement de la DSSC :-----	31
II.3 Matériaux Constituants les DSSC :-----	33
II.3.1 Le verre conducteur :-----	33
II.3.2 L'oxyde métallique semi-conducteur-----	34
II.3.3 Le Colorant (ou Chromophore)-----	38
II.3.4 L'électrolyte-----	39
II.3.5 Le solvant-----	40
II.3.6 La contre électrode-----	41
II.4 Aspects cinétiques des DSSC-----	41
II.5 Réalisation des cellules solaires à colorant-----	43
Conclusion :-----	45

Chapitre III: Caractéristiques électriques de la DSSC

III.1 Introduction :-----	49
III.2 Modèle électrique d'une cellule solaire :-----	49
III.2.1 Modèle à une diode :-----	49
III.2.2 Modèle à deux diodes :-----	50

III.2.3 Circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée à colorant : -----	50
III.3 Outils utilisés : -----	51
III.3.1 Paramètres utilisés :-----	51
III.3.2 Présentation du logiciel de simulation MATLAB :-----	53
III.4 Simulation :-----	54
III.5 Résultats et discussions : -----	55
Influence des paramètres sur le comportement de la cellule : -----	56
a. Influence de la résistance shunt (R_p) : -----	56
b. Influence de la résistance série R_s :-----	57
Conclusion -----	57
Chapitre IV: modélisation mathématique de la DSSC	
IV.1 Introduction : -----	60
IV.2 Modèle mathématique de la DSSC : -----	60
IV.2.1 Structure de la DSSC : -----	60
IV.2.2 Réaction chimiques et électrochimiques :-----	60
IV.2.3 Equations de continuité :-----	61
IV.2.4 Equations de transport :-----	62
IV.2.5 Conditions aux limites : -----	63
IV.2.6 Equations du courant : -----	63
IV.3 Modelisation de la DSSC avec Matlab (Simulink) :-----	64
IV.4 Validité du model : -----	65
IV.5 Influence des différents paramètres sur les caractéristiques électriques de la DSSC -----	66
IV.5.1 Influence de la température-----	66
IV.5.2 Influence de l'intensité lumineuse :-----	67
IV.5.3 Influence de l'épaisseur de la couche TiO_2 : -----	67
IV.5.4 Influence du facteur d'idéalité -----	68
IV.5.5 Influence du coefficient d'absorption lumineuse : -----	69
IV.5.6 Influence du coefficient de diffusion des électrons : -----	69
IV.5.7 Influence de la durée de vie des électrons -----	70
CONCLUSION -----	71
Conclusion générale	

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'humanité est confrontée à un défi grandissant : celui de la demande énergétique. Jusqu'à présent, la majorité de notre énergie est produite à partir du nucléaire ou de réserves fossiles : charbon, pétrole, gaz. Tôt ou tard ces réserves viendront à disparaître. Il est donc nécessaire de recourir à des sources d'énergies non-fossiles, d'autant plus que ces énergies fossiles dégagent dans l'air des quantités assez conséquentes d'oxyde et dioxyde de carbone. Ce qui y a causé durant ces dernières décennies d'énormes problèmes de pollution d'aire et un réchauffement et dérèglement climatique majeur. Comme solution l'homme a essayé d'avoir une mixité des sources d'énergies utilisée pour la production d'électricité. Il a eu recourt aux énergies renouvelables. Parmi ces énergies alternatives, le photovoltaïque qui reste très prometteur. Il a l'avantage de puiser dans une énergie primaire inépuisable (le soleil) et d'être drastiquement moins polluant que le fossile ou le nucléaire.

Le photovoltaïque se répartit sous plusieurs technologie, la principale étant basée sur du silicium : amorphe ou cristallin. Ces dernières années nous avons assisté à la naissance de nouvelles technologies, celles de cellules solaires organiques avec un coût de production faible mais un gros handicap ; un faible rendement et une très faible durée de vie ce qui freine son utilisation. La technologie la plus récente dans le domaine du photovoltaïque est l'hybride ; association de matériaux organique et non organique comme la cellule solaire sensibilisée à colorant qui fera l'objet de notre étude dans ce présent travail.

La cellule solaire sensibilisée à colorant a été créée en s'inspirant de la photosynthèse des plantes, dans un laboratoire de l'EPFL, par le professeur, chimiste Mikael Grätzel en 1991. Il a réussi le défi d'augmenter par un facteur de dix les performances des vieilles piles photo-électrochimiques, qui étaient à l'époque soit performantes mais très vite usées, soit stable mais avec un rendement très faible. Cependant cette cellule reste au stade de la recherche. Malgré des rendements en pleine évolution allant de 12 à 13% [1] il reste à comprendre les interactions existantes dans cette cellule et optimiser ces différentes parties d'où la nécessité de la modéliser. L'objectif principal de ce travail est de modéliser la cellule en vue d'une optimisation de ses paramètres pour de meilleures performances photovoltaïques. Nous avons alors modélisé l'équation du circuit équivalent sur Matlab/Simulink et étudié l'influence des résistances série et shunt.

Aussi, nous avons fait une simulation à l'aide du même logiciel en se basant sur un modèle mathématique établi par [2] et étudié l'influence des paramètres internes sur son fonctionnement.

Pour aboutir à notre objectif, notre manuscrit se divise en quatre chapitres comme suit :

INTRODUCTION GENERALE

Au premier chapitre, nous présentons un état de l'art des cellules solaires en passant en revue l'effet photovoltaïque, le principe de fonctionnement des cellules solaires ainsi que les différentes technologies de cellules existantes.

Le deuxième chapitre est dédié à la cellule solaire sensibilisée à colorant. Nous présentons alors son principe de fonctionnement, ses différents composants et son procédé d'élaboration, pour pouvoir ensuite la modéliser numériquement à l'aide d'un logiciel de simulation dans le troisième chapitre. Nous présentons dans ce chapitre les caractéristiques électriques de la cellule DSSC. Nous procédons à l'étude de son circuit équivalent puis à la modélisation de sa caractéristique I-V sur Matlab en étudiant également l'impact de la résistance série et shunt sur cette dernière.

Au quatrième chapitre nous présentons une modélisation mathématique de la cellule DSSC. Ensuite, nous procédons à la modélisation de la cellule avec Matlab pour étudier l'influence des paramètres internes incluant l'épaisseur du TiO_2 , coefficient d'absorption de la lumière, durée de vie des électrons, coefficient de diffusion des électrons, facteur d'idéalité, la température et l'irradiance sur les caractéristiques J-V et P-V. S'ensuivra une interprétation des résultats de simulation. Nous terminons ce chapitre par une présentation des performances photovoltaïques d'une cellule DSSC que nous avons optimisée.

Référence bibliographiques

- [1] Simon Mathew, Aswani Yella, Peng Gao, et al, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers", Nature Chemistry, 2014, DOI: 10.1038/NCHEM.1861.
- [2] Moussaab Belarbi , Boumédiene Benyoucef , Abdellah Benyoucef , Tayeb Benouaz , Souraya Goumri-Said, "Enhanced electrical model for dye-sensitized solar cell characterization", Solar Energy 122 (2015) pp. 700–711.

Chapitre I

Etat de l'art des cellules solaires

I.1 Introduction

La conversion de la lumière en électricité par les cellules solaires qu'on connaît tous aujourd'hui, ne serait possible sans la découverte d'Henri Becquerel en 1839 de l'effet photovoltaïque cela, en éclairant des chaînes d'électrolytes (électrodes plongées dans un liquide conducteur) [3].

Ce phénomène a été mis en évidence 48 ans plus tard, soit en 1887 par Heinrich Hertz et expliqué en 1905 par Einstein, ce qui lui a valu le prix Nobel de physique en 1921. Néanmoins il n'a réellement été exploité qu'en 1885 par Charles FRITTS [3] en créant la première cellule solaire : il est parvenu à recouvrir une galette de silicium par de très fines couches d'or, il a atteint un rendement de 1%. La deuxième grande avancée fut en 1954[4] où Gerald Pearson, Dany chanin et Calvin Fuller des chercheurs du laboratoire Bell ont réussi à atteindre un rendement de 6% avec des cellules dopées ; dont l'intérêt a été découvert en 1938 par Russel Ohl. La vraie grande poussée que le solaire a connu a été faite grâce à la recherche spacial pour améliorer l'approvisionnement en énergie des satellites. Les premières cellules ont été envoyées dans l'espace en 1958, fixées à l'extérieur du satellite vanguard1 elles affichaient un rendement de 9%.

I.2 Définition de l'effet photovoltaïque :

Est un phénomène physique, propre aux semi-conducteurs, s'enclenchant lors de leurs expositions aux rayons lumineux. Le résultat de ce phénomène est la production d'électricité et c'est ce qui est exploité dans la cellule solaire. Cela se produit suivant ces 4 étapes :

- Absorption de photons: un photon dont l'énergie est supérieure ou égale au gap est absorbé, il transfère son énergie à un électron de la couche périphérique d'un atome constituant le matériau en créant une paire "électron-trou" du fait que l'électron qui quitte son atome laisse un trou derrière lui.
- Séparation des paires électron-trou : la paire électron-trou ainsi créée est reliée par la force électrostatique et sera dissociée sous l'effet de la zone de charge d'espace de manière que les électrons seront accélérés vers le côté N et les trous vers le côté P sous l'effet du champ électrique interne de la jonction.
- Transport de charges : les électrons et les trous libres dans le réseau seront acheminés vers les deux extrémités de la cellule solaire.
- Collecte : les porteurs de charge libres ainsi acheminés seront collectés par le billet des électrodes.

I.3 Principe de fonctionnement de la cellule solaire :

La cellule solaire, ce composant électronique actif dans lequel se produit l'effet photovoltaïque peut être perçu, comme un empilement de matériaux, il est composé de contacts métalliques avant (ayant une architecture en peigne de manière à laisser pénétrer les rayons lumineux) et arrière, constituant les électrodes positive et négative chargées de collecter le courant photogénéré, d'une couche antireflet bleue à noirâtre pour faire pénétrer le maximum de photons et d'une couche en silicium dopée appelée jonction P-N comme illustré à la figure (I.1).

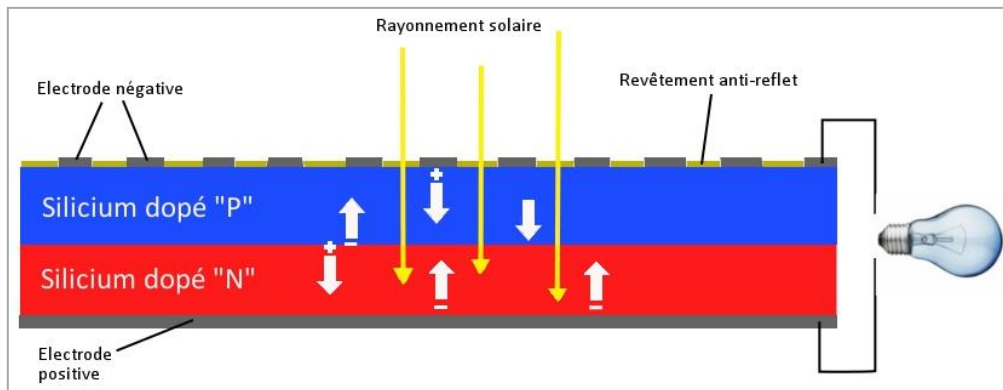


Figure I.1: schéma d'une cellule solaire.

Cette jonction nous permettra de séparer spécialement les paires électrons-trous photogénérés, de manière que les photons traversent la couche antireflet et transfèrent leur énergie aux électrons périphériques des atomes formant le réseau cristallin de la cellule. Les paires qui seront créées dans la ZCE (zone neutre dépourvue de charges libres) seront séparées et accélérées par le champ électrique interne y régnant, les électrons vont du côté N et les trous du côté P ; on a un photocourant de génération. Les paires créées dans les zones N et P diffusent vers le côté où ils seront majoritaires ; on a un photocourant de diffusion I_{ph} [5]. C'est un courant de porteurs minoritaires proportionnel à l'intensité lumineuse. Ce courant s'oppose au courant de diode, appelé courant d'obscurité I_{obs} , qui résulte de la polarisation du composant. Le courant résultant I est [6] :

$$I = I_{obs} - I_{ph}$$

Avec :

$$I_{obs} = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right)$$

Où :

q : charge élémentaire ($q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

K : constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T : température (K°)

V : tension aux bornes de la jonction (*Volt*)

I_0 : est le courant de saturation inverse de la diode.

Le coefficient n : est le facteur d'idéalité de la diode, en fonction de la qualité de la jonction (égal à 1 si la diode est idéale et égal à 2 si la diode est entièrement gouvernée par la génération / recombinaison).

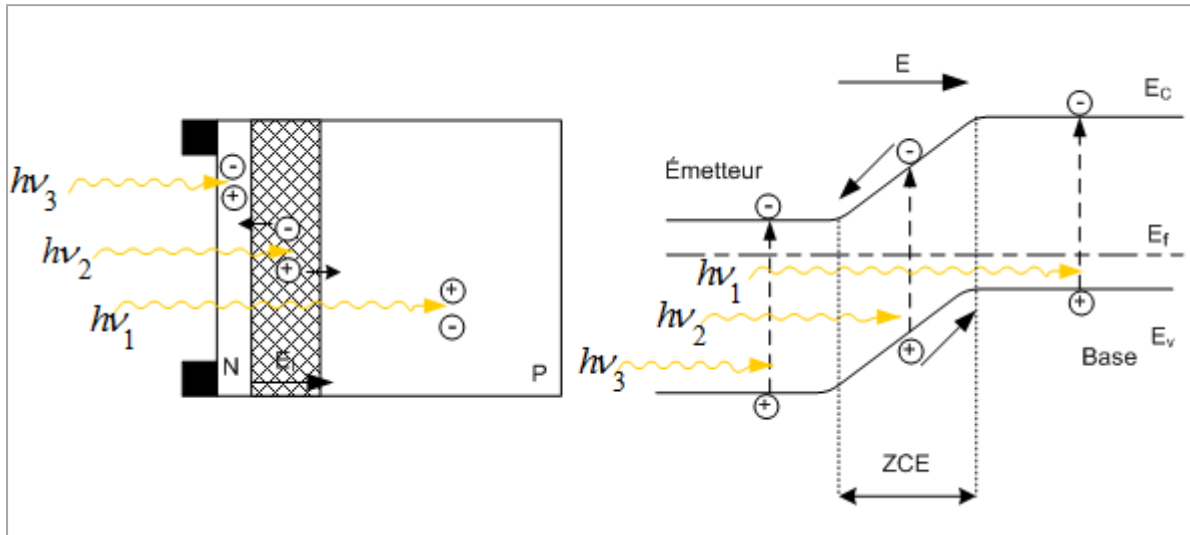


Figure I.2: structure P-N sous éclairage

I.4 Caractéristiques électriques :

I.4.1 Circuit électrique équivalent :

Le fonctionnement des cellules solaires est modélisé par un circuit équivalent qui contient :

- Un générateur de courant
- Une diode
- Deux résistances l'une série R_S liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. Elle représente l'inverse de la pente de la courbe courant/tension au point V_{co} , l'autre shunt R_{sh} , liée aux recombinaisons volumiques. Elle représente l'inverse de la pente de la courbe courant-tension au point I_{cc} . Ces résistances donnent dans le cas réel une évaluation des imperfections de la diode, et en général, la valeur de R_{sh} est plus grande que R_S ($R_{sh} \gg R_S$). Le cas idéal est représenté par $R_{sh} \rightarrow \infty$ et $R_S = 0$.

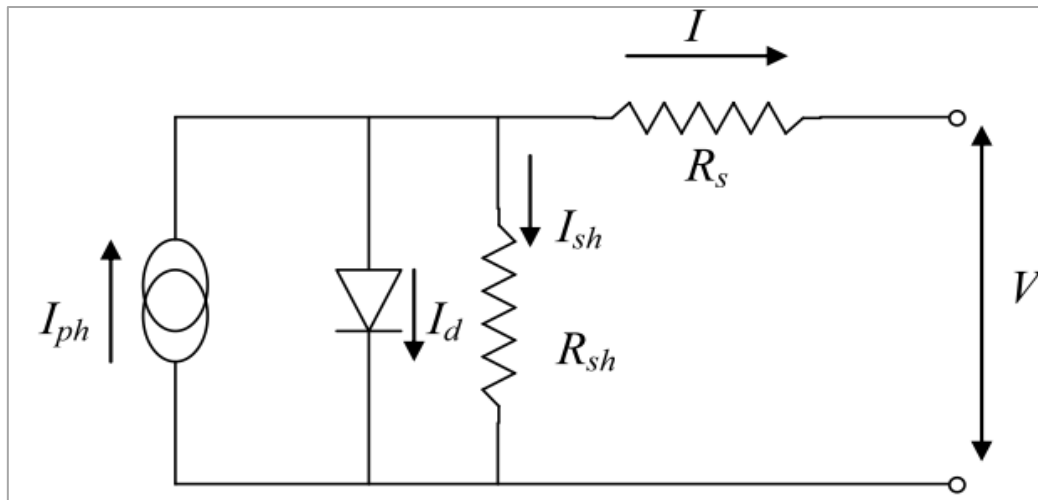


Figure I.3:circuit électrique équivalent

I.4.2 Caractéristique I(V) de la cellule solaire :

Les performances d'une cellule solaire sont principalement évaluées à partir de sa caractéristique courant-tension, sous un éclairement normalisé (spectre solaire AM1.5G, d'une puissance de 1000 W/m², à 25°C).

Une cellule solaire reliée à une résistance électrique et soumise à l'éclairement solaire débite un courant qui va se répartir entre la résistance et sa structure interne de diode. Sa caractéristique I(V) correspond à la soustraction du photocourant et du courant de la diode à l'obscurité.

$$I(V) = I_{ph} - I_D(v) = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{V}{cte}\right) - 1 \right]$$

Cette caractéristique se divise en trois parties :

- La zone (a) où la cellule se comporte comme un générateur de courant I_{cc} proportionnel à l'éclairement ;
- La zone (b) où la cellule se comporte comme un générateur de tension V_{co} ;
- La zone (c) où l'impédance interne du générateur varie rapidement.

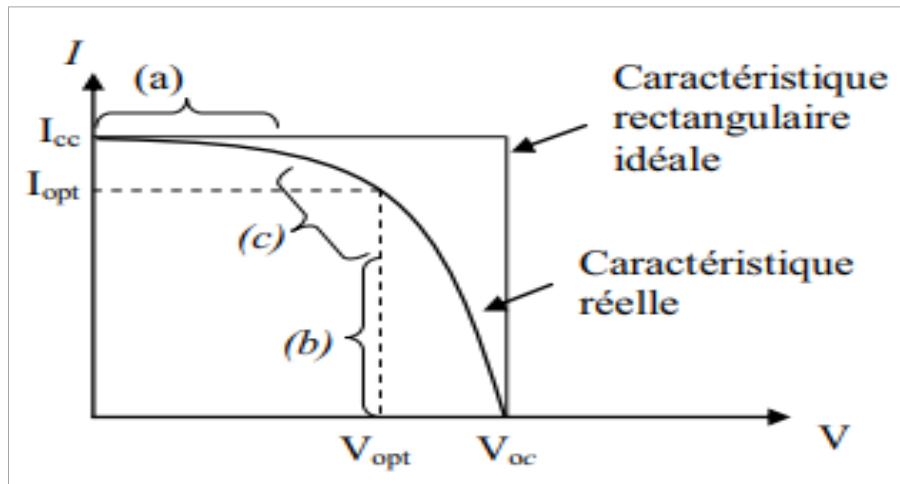


Figure I.4: Caractéristiques I(V) d'une cellule idéale et réelle

Dans le cas idéal l'équation du courant est :

$$I = I_{ph} - (e^{\frac{qV}{kT}} - 1)$$

Dans le cas réel l'équation du courant est :

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

1.4.3. Paramètres physiques des cellules photovoltaïques :

Les grandeurs caractéristiques principales des cellules solaires sont [7] :

- Courant de court-circuit I_{cc}

Le courant de court-circuit I_{cc} est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination, sans application de tension. Il croît avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température. Généralement, le courant de court-circuit est égal au courant photogénéré I_{ph}, sauf dans le cas où la résistance série est très élevée (R_s > 10 Ω).

- Tension de circuit ouvert V_{co}

La tension de circuit ouvert V_{co} est la différence de potentiel entre les deux bornes de la cellule sous éclairage, lorsque le circuit extérieur est ouvert. Elle dépend du type de cellule solaire (jonction p-n, jonction Schottky), des matériaux de la couche active et de la nature des contacts, couche active-électrode. De plus, elle dépend de l'éclairage de la cellule.

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1\right)$$

D'après cette équation, remarquons ici que le V_{co} dépend grandement du courant de saturation I_0 .

- Facteur de forme FF

Caractérise le ratio entre la puissance exploitable (produit $V_m \cdot I_m$) et la puissance maximale que pourrait fournir la cellule (produit $V_{co} \cdot I_{cc}$).

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co} \cdot I_{cc}} = \frac{I_m \cdot V_m}{V_{co} \cdot I_{cc}}$$

- Le rendement

C'est le rendement énergétique externe de conversion de puissance. Il est défini par la relation suivante :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{in}}$$

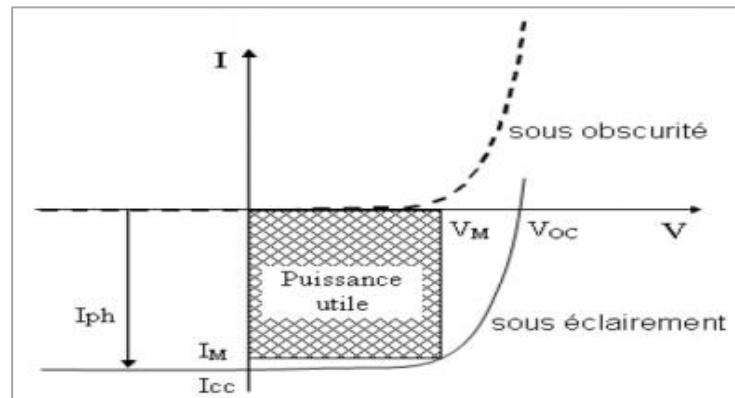


Figure I.5: Caractéristique I (V) d'une cellule solaire, définitions des paramètres photovoltaïques

Les technologies cristallines à base de silicium (multicristallin et monocristallin) sont de loin les plus utilisées aujourd'hui mais les technologies "couches minces" se développent de plus en plus sur le marché. D'autres filières basées sur l'utilisation de colorants ou de matériaux organiques, encore à leur balbutiements, promettent un bel avenir à l'énergie photovoltaïque.

I.5 Différentes technologies de cellules solaires :

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvre l'effet photovoltaïque (plusieurs types de cellules solaires) [8].

1.5.1. Les cellules au silicium cristallin :

Pour lesquelles l'élément actif est le silicium dopé dans la masse. Bien que plus ancienne, cette technologie représente encore 90 % des parts du marché du fait de sa robustesse et de ses performances (rendement modules allant de 12 à 20 % pour une durée de vie de 30 ans, environ).

Les cellules au silicium cristallin sont fabriquées à partir de silicium purifié, matériau dans lequel sont insérés en quantité infime des atomes de bore et de phosphore afin de créer des zones chargées différemment et de former la jonction donneur-accepteur.

- **Substrat** : silicium raffiné obtenu en différentes étapes à partir du quartz, cristallisé par tirage d'un lingot (mono) ou moulage en lingotière (poly) puis découpé en plaques ;
- **Fabrication** : dopage au bord du silicium, dans la masse, texturation de surface, dépôt d'un antireflet TiO_2 ou SiN en face avant, dopage phosphore en face avant, dopage aluminium en face arrière par dépôt Al, sérigraphie des contacts Ag en face avant et arrière (remarque : raffinage du silicium à haute température).
- **Epaisseur** : 150 à 200 μm .
- **Taille de cellule** : 156 mm x 156 mm.
- **Rendement moyen cellule** : mono 16 à 24 %, poly 14 à 18 %.
- **Aspect** : aspect uniforme bleu foncé à noir (mono), effet de mosaïque bleutée (poly) ;
- **Transparence** : par espacement des cellules.

Tableau I.1 comparaison des rendements de cellules mono et poly cristallin

	Rendement typique	Rendement maximal obtenu en laboratoire
Monocristallin	12 à 15%	environ 24%
Poly-cristallin	11 à 14%	environ 18.6%

1.5.2 Les cellules à base de couches minces :

Qui ont en commun le procédé de dépôt du matériau semi-conducteur à faible épaisseur sur des substrats variés et donnant un aspect uni, produisant des modules de rendement légèrement inférieur (de 7 à 13 %). La part de marché pour l'ensemble de ces technologies est d'environ 10 % et reste relativement stable : ces filières ont perdu l'avantage de leur moindre coût de production avec les investissements massifs consentis dans le silicium au début des années 2000 [9].

Les technologies les plus courantes aujourd'hui produites industriellement sont :

- le Tellurure de Cadmium (CdTe), qui présente l'avantage d'une très grande stabilité dans le temps et d'un coût modéré ;
- le Cuivre/Indium/Sélénium (CIS), le Cuivre/Indium/Gallium/Sélénium (CIGS) et le Cuivre/Indium/Gallium/Diséléride/Disulphide (CIGSS), qui présentent les rendements les plus élevés parmi les couches minces mais à un coût plus élevé ;
- l'Arséniure de Gallium (Ga-As) dont le haut rendement et le coût très élevé conduisent à en réserver l'usage essentiellement au domaine spatial.

Toutes confondues, ces filières représentent à peine plus de 10% du marché photovoltaïque mondial actuel, mais on a vu récemment un essor de la technologie CIGS.

Elles ont en commun un certain nombre d'atouts :

- elles permettent de fabriquer des modules d'une surface plus importante (4 voire 6 m²), qui peuvent même être ensuite découpés.
- elles ne craignent pas l'échauffement qui peut faire chuter le rendement des modules cristallins autour de 60°C, ce qui les rend plus aptes à l'intégration.
- elles captent mieux le rayonnement diffus et sont donc mieux adaptées à certains sites.
- en phase industrielle, leur coût de fabrication est en principe moins élevé.

Mais présentent aussi certains inconvénients :

- industrialisation moins avancée,
- matières premières limitées et en concurrence avec d'autres usages
- toxicité des matériaux
- recyclage plus complexe

Tableau I.2 : comparaison du rendement des cellules organiques [9]

	Rendement typique	Rendement en laboratoire
cellule en couche mince (CIS/CIGS)	9 à 11%	environ 19.3%
cellule amorphe	6 à 7%	environ 12.7%
Le tellurure de cadmium (CdTe)	9 à 17 %	environ 18,2%
Arséniure de Gallium (Ga-As)	≈ 25%	environ 40%

1.5.3. Les cellules à base des matériaux organiques:

Segment sur lequel la recherche s'intensifie dans la perspective de produire des cellules à très bas coût pour des applications nouvelles. Leur principe de fonctionnement est basé sur les cellules à colorant de Michaël Grätzel avec des variations sur le type de matériaux utilisés. Avec des rendements de l'ordre de 3 à 5 %, leur point faible reste aujourd'hui encore leur durée de vie limitée.

a) Cellules à polymères

L'émergence des cellules à polymères date des années 2000. Le principe de fonctionnement des cellules à polymères organiques, dites cellules « plastiques », est le même que celui des cellules à colorant. Le matériau absorbeur (ou donneur d'électrons) peut être :

- soit de petites molécules organiques comme des phthalocyanines, des polyacènes, ou des squarenes combinées avec des perylene ou des fullerènes comme accepteur ;
- soit des molécules à longue chaîne (ex : polymères de type P3HT, MDMO-PPV, PEDOT:PSS, PET, PC61BM, PCDTBT...) combinées avec des dérivés des fullerènes comme accepteurs (ex., PC60BM, PC70BM).
 - **Substrat** : verre
 - **Fabrication** : dépôt d'un oxyde conducteur transparent (TCO) sur le verre avant, dépôt d'un mélange de polymère ou d'oligomère et d'une masse de remplissage, dépôt du contact arrière
 - **Epaisseur** : 400 nm
 - **Taille de cellule** : celle du substrat
 - **Rendement cellule moyen** : 8 – 10 % (modules 3 – 5%)
 - **Couleur** : selon le colorant
 - **Transparence** : oui

b) Cellules à pérovskites

La technologie émergente des cellules solaires à pérovskites, en constante évolution, bénéficie de toutes les attentions du monde scientifique. L'augmentation spectaculaire des rendements observée depuis 2010 explique cet intérêt. Sur le plan minéralogique, la pérovskite est une structure cristalline calquée sur celle du titanate de calcium CaTiO_3 . Cette molécule est formée de 8 octaèdres dont le centre de chacun est occupé par un cation (le calcium) et les sommets par des anions (l'oxygène), le titane se trouvant au centre du crystal [10].

- **Substrat** : verre
- **Fabrication** : Dépôt de TiO_2 par couches atomiques, revêtement par centrifugation de la couche de Pérovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), dépôt de la couche de transport de trou (Hole Transport Material) en CuSCN par revêtement en centrifugation ou en solution. Dépôt du contact arrière en argent ou or par évaporation (procédé de sérigraphie à l'étude).
- **Epaisseur de cellule** : 1 μm
- **Taille de cellule** : selon le substrat (stade R&D à ce jour)
- **Rendement cellule moyen** : 11 - 18 % (max 20,1 %)
- **Stabilité** : Très instable lorsque l'on dépasse 35 % d'humidité. Pour une température inférieure à 45°C et au-delà de 500 h, baisse d'efficacité inférieure à 20 % (non testé au-delà de 45°C).
- **Couleur** : rouge, jaune, brun
- **Transparence** : oui

c) Cellules à colorant (DSSC - Dye Sensitized solar Cell)

Ce sont des cellules hybrides organiques-inorganiques, qui utilisent de petites molécules comme absorbeur. Elles sont constituées d'un sandwich d'oxyde de titane, de pigment photosensible (colorant) et d'un électrolyte à base d'iode, liquide ou gélifié. Elles peuvent être imprimées sur des substrats variés et notamment sur les matières plastiques [11].

- **Substrat** : verre ou polymère
- **Fabrication** : deux plaques en verre enduites d'oxyde conducteur transparent (TCO) entourent une couche d'oxyde de titane TiO_2 imprégnée de colorant (ex : polypyridine de ruthénium) pour capter la lumière visible ainsi qu'un gel électrolytique (ex : I-/I 3^-) et du platine comme électrode arrière. Dépôt du TiO_2 par sérigraphie sur le verre supérieur, puis recuit à 450°C pour l'obtention d'un film à nanoparticules microporeux.
- **Epaisseur** : 5 à 10 μm
- **Taille de cellule** : selon le substrat
- **Rendement cellule moyen** : 11– 12 % (modules commerciaux 9%)
- **Stabilité** : test critique de stabilité de 1000 h à 80°C avec un rendement durable de 8-9%,
- **Couleur** : rouge, brun, vert, noir bleu, noir (selon le colorant)
- **Transparence** : oui

Enfin, la famille des hybrides présentée sur l'illustration ci-dessus rassemble les cellules mettant en présence des technologies de natures différentes pour atteindre des rendements optimisés.

Tableau I.3. montre la comparaison entre ces différentes technologies [9].

Matériau	Rendement	Longévité	Principales utilisations
Silicium mono cristallin	12 à 15% (24 % en laboratoire)	20 à 30 ans	Aérospatiale, modules pour toits, façades,...
Silicium poly cristallin	11 à 14% (18.6% en laboratoire)	20 à 30 ans	Modules pour toits, façades, générateurs...
Amorphe	6 à 7% (12.7% en laboratoire)		Appareils électroniques (montres, calculatrices...), intégration dans le bâtiment
Arséniure de Gallium (Ga-As)	18 à 20% (40% en laboratoire)		Systèmes de concentrateurs Aérospatiale (satellites)
Composite poly cristallin (CdS, CdTe, CuInGaSe₂, etc.)	9 à 17 % (19% en laboratoire)		Appareils électroniques (montres, calculatrices...), intégration dans le bâtiment
Organique	1-11% en laboratoire		Appareils électroniques

Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons expliqué l'effet photovoltaïque, nous avons rappelé quelques notions de base sur la cellule solaire et sa structure. Nous avons ensuite décrit le fonctionnement des cellules photovoltaïques et présenté leurs caractéristiques principales. Puis nous avons abordé différentes technologies des cellules solaires, pour finir avec un tableau comparatif entre les performances des différentes technologies.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter une étude détaillée des cellules à colorants objet notre recherche.

Références bibliographiques

- [3] E. Becquerel, « Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques » C.R. Acad. Sci., vol. 9, (1839): 145-149.
- [4] D. M. Chapin, et al. « A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power » J. Appl. Phys., vol. 25 (1954): 676.
- [5] Sylvain De Vecchi, « Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonction de silicium et contacts interdigités en face arrière », these de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2013.
- [6] Rahmani abderrahmane et Selmani Kadda, « etude des performances d'une cellule photovoltaïque a hétérojonctions », mémoire de fin d'étude, univ Dr.Moulay Tahar-Saida, juillet 2017.
- [7] Salaheddine Bensalem, effets de la temperature sur les paramètres caracteristiques des cellules solaires, mémoire magister, univ Ferhat Abas setif , 2011.
- [8] www.photovoltaique.info/IMG/odt/technos_PV_v2.odt
- [9] Daranféd Ouarda, « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », these de doctorat, université mentouri de constantine 1, 2013.
- [10] Hamza khelidj, « Etude des performances des cellules photovoltaïques a base de la perovskite hybride mapi », mémoire de fin d'étude, ensmm-Annaba, 2017.
- [11] Liqiang Cao, Congcong Wu, Qin Hu, Tetsuro Jin, Bo Chi, Jian Pu, and Li Jian, « Double-Layer Structure Photoanode with TiO_2 Nanotubes and Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells », National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan, 2013.

Chapitre II

La cellule solaire sensibilisée à colorant

II.1 Introduction

Dans sa quête de l'énergie à bas coût et propre, Michael Grätzel s'est intéressé au génie dont la nature pouvait faire preuve pour en produire. En effet, il s'est intéressé à la photosynthèse des plantes et après d'innombrables tentatives dans le but de sa reproduction au laboratoire. Il a réussi, en travaillant sur la photosensibilisation de nano particules de TiO_2 par des colorants et la concrétisation de ces recherches été la publication en 1991 en collaboration avec Brian O'regan d'une cellule à photoconversion de 7.1 % [12]. Depuis ces premiers travaux, de grandes avancées ont été réalisées, permettant de mieux comprendre les mécanismes de fonctionnement des DSSC et d'améliorer les rendements de photoconversion. Ils ont enregistré des rendements allant jusqu'à 13% en utilisant un colorant noir [13], pour les petites cellules et environ 9% pour les mini-modules [14], promettant des données de stabilité, par exemple le test critique de stabilité de 1000 h à 80 ° C avec un rendement durable de 8-9%, et des méthodes de fabrication pré-commerciales ont été accomplies. Un schéma d'un dispositif DSSC typique (à gauche) et d'une cellule solaire sensibilisée par un colorant transparent qui fait fonctionner un petit moteur sous une lumière diurne diffuse (à droite) sont présentés à la figure II.1.

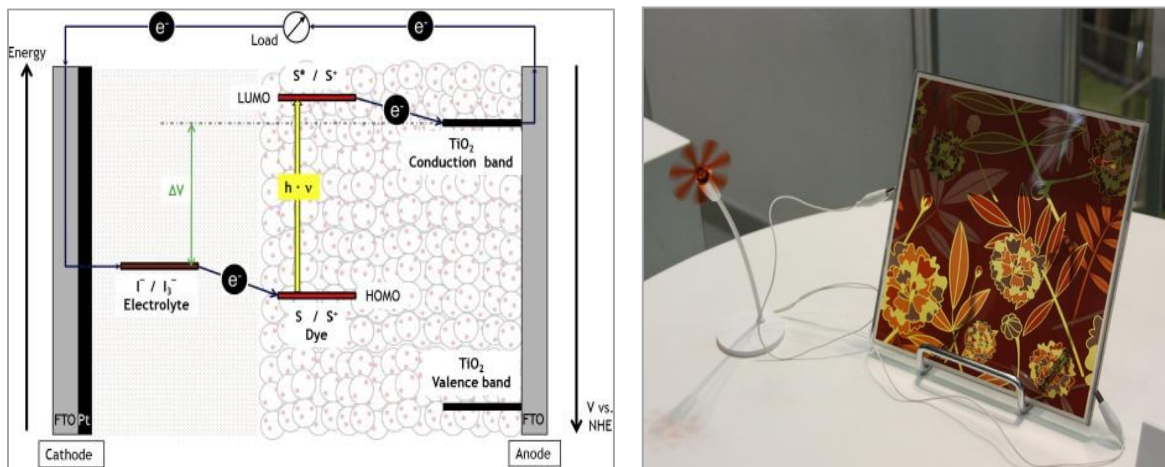


Figure II.1: Un schéma d'un dispositif DSSC et d'une cellule solaire sensibilisée à colorant transparent faisant tourner un petit moteur solaire. [15]

La perspective d'investissements et de fabrication à faible coût sont des caractéristiques clés de la DSSC par rapport aux cellules solaires à base de silicium. La DSSC fonctionne également relativement mieux par rapport à d'autres technologies de cellules solaires dans des conditions de lumière diffuse et à des températures plus élevées. Elle offre la possibilité de concevoir des cellules solaires avec une grande flexibilité de forme, de couleur et de transparence, ce qui ouvre de nouvelles opportunités commerciales. Pour ces raisons, la DSSC est apparue comme un dispositif photovoltaïque de nouvelle génération qui fait l'objet d'études approfondies.

II.2 Principe de base du fonctionnement de la DSSC :

La cellule solaire sensibilisée à colorant fonctionne selon un principe différent des cellules solaires conventionnelles du fait que les processus d'absorption de la lumière et de séparation de charges sont différenciés. La structure schématique de la DSSC inventée par le groupe Grätzel est illustrée à la figure II.2, son fonctionnement implique les étapes suivantes : [16]

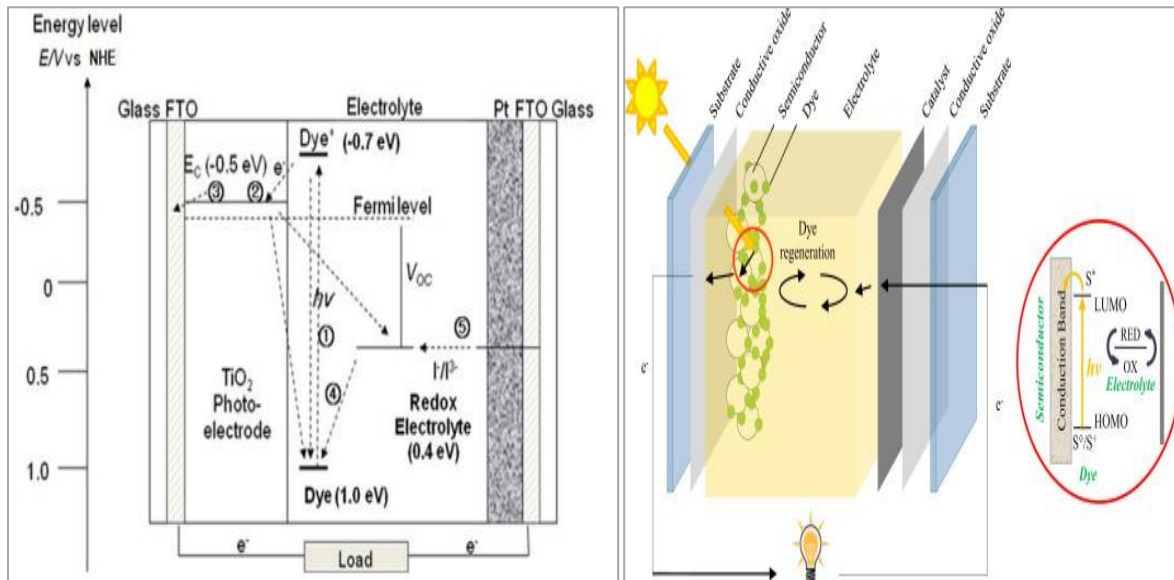
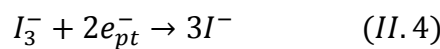
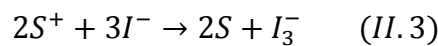
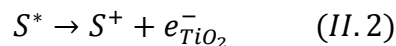


Figure II.2: principe de fonctionnement de la DSSC à gauche et ses composants à droite.

- Un photon ayant une énergie suffisante permet le passage du sensibilisateur (Dye) à un état excité Dye^* , ce qui se traduit par un transfert d'un électron de la HOMO à la LUMO (1). Cela n'est possible que lorsque le photon incident a une énergie supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO ;
 - L'électron excité est injecté dans la bande de conduction de l'électrode de TiO_2 , entraînant l'oxydation du sensibilisateur (2) ;
 - L'électron injecté dans la bande de conduction de TiO_2 est transporté par diffusion le long du réseau de nanoparticules de TiO_2 vers le verre conducteur externe en oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ou oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) (3) et atteignent ensuite la contre-électrode Pt (Platinum) par la charge externe.
 - Le sensibilisateur oxydé (colorant S^*) accepte l'électron de l'électrolyte redox I^- (ion), régénérant l'état fondamental (colorant S), et est oxydé à l'état I_3^- (4).
 - Le médiateur redox oxydé I_3^- , diffuse vers la contre-électrode où il se réduit en ions (5).
- Comme dans la photosynthèse naturelle, la lumière solaire active une pompe à électrons moléculaire. Le sensibilisateur (Dye) est lié en tant que revêtement mono moléculaire sur la surface d'un oxyde semi-conducteur, tel que TiO_2 . Il absorbe les rayons solaires incidents et est

ainsi élevé à l'état excité électroniquement (Dye^*). A partir de cet état, il injecte un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur oxyde mésoporeux. Les électrons de la bande de conduction traversent alors le film et sont dirigés à travers un collecteur de charge dans le circuit de courant externe où le travail électrique est effectué. Les électrons sont ensuite renvoyés à la cellule à travers une contre-électrode. Entre cette contre-électrode et l'oxyde, un électrolyte contenant un couple redox, c'est-à-dire le tri iodure et l'iodure (I_3^- / I^-). Cet électrolyte redox permet le transport de la charge électrique entre les deux électrodes. Les électrons réduisent le tri iodure en ions iodure qui diffusent de la contre-électrode à la surface du film nanocristallin où ils régénèrent le sensibilisateur par transfert d'électrons aux cations sensibilisateurs, tandis que l'iodure est simultanément ré oxydé en tri-iodure. Le cycle catalytique redox conduisant à la conversion de la lumière en courant électrique est ainsi fermé. Les équations résumant l'ensemble des réactions mises en jeux lors du processus de fonctionnement sont :



Une photo-tension apparaît aussi dans le système, conséquence de la différence de potentiel chimique entre le couple redox et le semi-conducteur (figure II.3). Ce sont les électrons injectés depuis le colorant dans le semi-conducteur qui sont responsables de l'augmentation du niveau de Fermi de celui-ci et donc de l'apparition de la photo-tension.

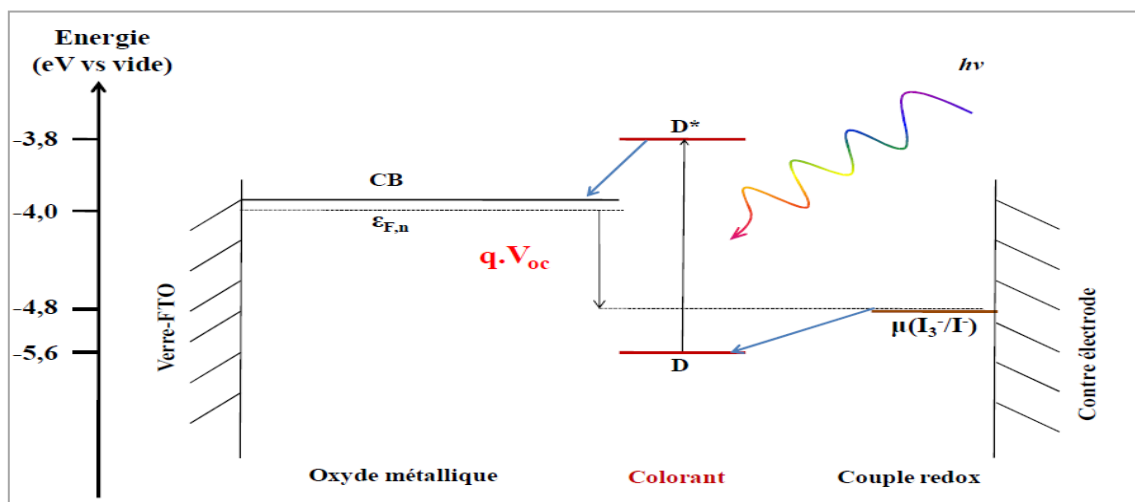


Figure II.3: schéma des niveaux énergétiques dans la DSSC.

Ainsi, la mesure de la tension aux bornes de la DSSC en fonctionnement est un indicateur de la densité d'électrons injectés.

II.3 Matériaux Constituants les DSSC :

II.3.1 Le verre conducteur :

La photoanode correspond au substrat sur lequel est déposée la couche semi-conductrice. Dans le cas de DSSC rigides, elle est constituée d'un verre rendu conducteur par dépôt d'une couche d'oxyde conducteur transparent (TCO ou « Transparent Conductive Oxide »). Deux types d'oxyde conducteur sont principalement utilisés : l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ($\text{SnO}_2:\text{F}$). Une électrode conductrice transparente adaptée pour une utilisation photovoltaïque doit présenter une transparence maximale dans le domaine du visible, mais doit également posséder une conductivité électrique élevée. Il faut donc trouver un compromis sur l'épaisseur de la couche d'oxyde conducteur car plus elle est épaisse plus elle sera bonne conductrice mais moins elle sera transparente. Cette considération est représentée sur la Figure II.4 où sont tracés trois spectres en transmission de trois verres-FTO avec des épaisseurs différentes de FTO et donc trois résistivités différentes [17]. La couche FTO d'environ 600 nm d'épaisseur lui confère une faible résistivité, de l'ordre d'une dizaine d'ohms par unité de surface. Dans le cas du développement de DSSC souples, la nature du support de type plastique contraint à utiliser des procédés de mise en forme à basse température. Des photoanode de type polyéthylène téréphtalate-ITO (PET-ITO) ou polyéthylène naphtalate-ITO (PEN-ITO) sont ainsi généralement employées pour la mise en forme de cellules solaires à colorant sur support plastique [19].

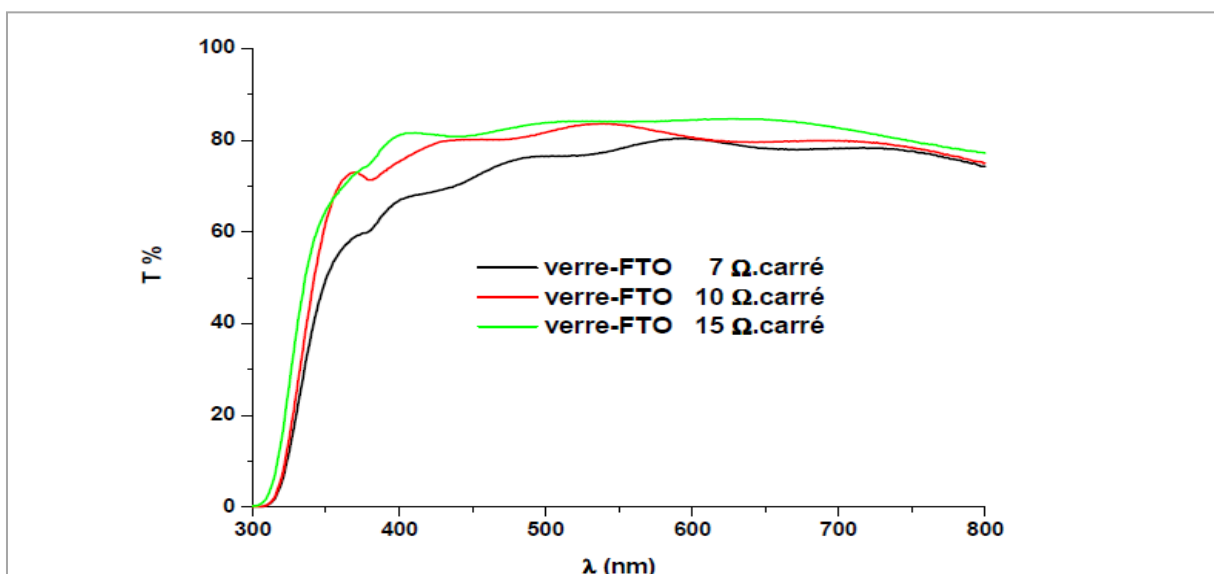


Figure II.4: Spectres en transmission de trois verres-FTO ayant des résistivités à des épaisseurs différentes [17]

II.3.2 L'oxyde métallique semi-conducteur

Cette couche agit comme une éponge en aspirant le colorant et transporte les électrons vers la photoanode. Le semi-conducteur le plus utilisé est très largement l'oxyde de titane (TiO_2) sous forme anatase mais aussi il y a possibilité d'utilisation du ZnO , SnO_2 , CdS , FeO_3 qui présentent un faible rendement.

D'un point de vue structural, le semi-conducteur doit avoir une très grande surface spécifique afin d'adsorber une très grande quantité de colorants. En effet, Grätzel *et al* ont montré que le taux de conversion des photons incidents en électrons en sortie de la DSSC (IPCE, « incident-photon-to-current conversion efficiency ») était multiplié par 700 lorsqu'on passait d'un monocristal d'anatase (faible surface spécifique) à une couche de nanoparticules d'anatase (haute surface spécifique), les systèmes étant sensibilisés par un complexe de ruthénium [12].

3.2.1 Différents oxydes métalliques :

a. Dioxyde de titane TiO_2 :

Est l'oxyde métallique le plus utilisé comme nous l'avant mentionné plus haut dû à ces caractéristiques [20] :

- Présente un large gap de 3.2 eV.
- Il existe un fort couplage entre sa surface et les colorants.
- La masse effective élevée des électrons du TiO_2 (10 me) défavorise le piégeage des électrons dans des états intermédiaires, Phénomène favorable aux interactions avec le colorant ou le médiateur oxydé, et donc limite les phénomènes de recombinaison.

b. L'oxyde de zinc ZnO

Le ZnO est le plus employé dans les cellules solaire sensibilisées à colorant après le TiO_2 du fait qu'il [20] :

- Possède une large bande avec un gap d'environ 3,2 eV, tous comme le dioxyde de titane. Ce qui leurs permet de ne pas absorber le rayonnement visible.
- La grande mobilité des électrons ($200\text{-}300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ contre $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le TiO_2)
- La masse effective des électrons est de 0,3 me, indiquant une densité d'état plus faible que dans le cas du TiO_2 , la densité d'état de ce dernier étant 190 fois supérieure.

Les rendements de conversion reste néanmoins inférieurs à ~6% avec un électrolyte liquide.

c. Dioxyde d'étain SnO_2 :

En dépit des avantages qu'offre le SnO_2 , il présente un rendement de 1 à 4 %. En effet malgré qu'il est un meilleur accepteur d'électrons que TiO_2 , qu'il est un oxyde plus stable

chimiquement et photo chimiquement (du fait de sa plus large bande interdite de $\sim 3,7$ eV), et qu'on peut augmenter ça conductivité par dopage. Cette mauvaise performance peut s'expliquer par [20] :

- ✗ la masse effective des électrons dans le SnO_2 est plus faible et permet aux électrons piégés dans des états intermédiaires de se recombinaer avec le médiateur oxydé ;
- ✗ la BC est environ 0,5 eV plus bas que celle du TiO_2 , induisant des potentiels de circuit ouvert beaucoup plus faibles.

Tableau II.1: comparaison entre les différents oxydes métalliques [20].

	TiO₂	ZnO	SnO₂
Largeur du gap	3.2eV	3.2 eV	3.7 eV
Mobilité des e⁻	0.1 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	200-300 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	-
Masse effective	10 m _e	0,3 m _e	faible

Ces résultats montrent l'importance de la morphologie de la couche semi-conductrice. Partant de ce constat, un grand nombre d'études ont porté sur le développement de nouvelles architectures de couches à l'échelle nanométrique :

Nanocolonnes, mésopores, nanofils, nanofleurs, nanotubes...

Nous commencerons par décrire la structure mésoporeuse, nous prenons l'exemple du TiO_2 du fait de son bon rendement puis nous passerons à la structure 3D (nanotube, nano-fils).

II.3.2.2 Structure de la couche semi-conductrice :

a. Description de la photoanode mésoporeuse à base de TiO_2 :

Le film de TiO_2 , déposé sur la photoanode avant sensibilisation par le colorant, peut se composé d'une couche ou deux ou peut aussi être composé de trois couches distinctes nous décrivons celle a trois couches :

- Une couche de TiO_2 dense d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, permet : d'une part, d'améliorer l'adhésion entre la surface FTO et le film de TiO_2 poreux, et d'autre part, d'éviter le contact direct entre l'électrolyte et la couche conductrice FTO de la photo anode, éliminant ainsi les courts-circuits qui pourraient être générés à cette interface.

- Une couche poreuse constituée de nanoparticules de TiO_2 d'un diamètre de l'ordre de 20 nm, formant un film de TiO_2 mésoporeux (taille des pores comprise entre 2 et 50 nm), d'une épaisseur d'environ 10 μm et possédant une surface spécifique importante. Cette partie est nommée couche active car c'est elle qui concentre la quasi-totalité des molécules de colorant,

une fois le semi-conducteur sensibilisé, du fait de sa grande surface spécifique de l'ordre de $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [21].

- Une deuxième couche poreuse, nommée couche diffusante, constituée de nanoparticules de TiO_2 d'un diamètre de l'ordre de 200 à 400 nm. Cette partie du film de TiO_2 , d'une épaisseur proche de $5 \mu\text{m}$, permet de piéger une quantité plus importante de photons lors du fonctionnement de la cellule. En effet, du fait de la taille importante des nanoparticules qui la constituent, la couche diffusante est de couleur blanche et réfléchit donc la lumière. Les photons n'ayant pas été absorbés en traversant la couche active, sont ainsi renvoyés vers cette dernière, augmentant de ce fait la probabilité globale qu'ils rencontrent une molécule de colorant. Des molécules de colorant se greffent également sur cette couche de TiO_2 , permettant ainsi de piéger la lumière à ce niveau, mais cela reste négligeable par rapport à la quantité de chromophores présents au niveau de la couche active. Lors du procédé de mise en forme des substrats, un traitement par TiCl_4 est réalisé avant sensibilisation de l'oxyde métallique par le colorant. Il a été démontré que ce deuxième traitement TiCl_4 permettrait d'obtenir un facteur de rugosité de surface plus élevé, tout en améliorant la coalescence des nanoparticules de TiO_2 , augmentant ainsi la quantité de molécules chimisorbées à la surface de ces dernières et, de ce fait, le photocourant du dispositif [22]. La Figure II.5 correspond à une vue en coupe, obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB), d'une photoanode après dépôt du film de TiO_2 . De gauche à droite, on distingue : la couche diffusante, la couche active, la couche conductrice FTO et le substrat de verre.

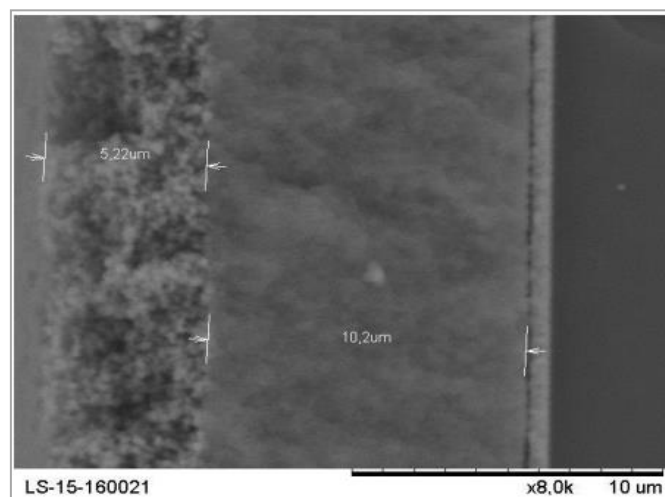


Figure II.5:Cliché MEB d'une photoanode portant la couche poreuse de TiO_2 (vue en coupe)

b. Description de la photoanode structuré nanotube

Les réseaux ordonnés de nanotubes de TiO_2 orientés verticalement sont typiquement cultivés par anodisation potentiostatique de Ti (métal) dans des électrolytes à base de fluorure, mais la

croissance peut également être obtenue à partir de films minces de Ti déposés sur FTO. La longueur des nanotubes ($<1000 \mu\text{m}$), l'épaisseur de la paroi (5-34 nm), le diamètre des pores (12-240 nm) et l'espacement tubulaire (0-10 nm) peuvent être contrôlés par les conditions de préparation par exemple, le potentiel d'anodisation, le temps et la température, et la composition de l'électrolyte (teneur en eau, taille des cations, conductivité et viscosité). Initialement, les nanotubes de TiO_2 sont généralement amorphes, cristallisant par traitement thermique [14]. Le concept d'un transfert d'électrons vectoriel à travers une électrode de TiO_2 a permis un transport plus rapide des charges. Ces structures constituent un chemin direct pour l'électron vers l'électrode, contrairement au réseau poreux habituel dans lequel le chemin emprunté par l'électron est aléatoire et beaucoup plus long. Elles comportent également moins de joints de grains. La figure II.6 montre l'avantage qu'offrent les nanotubes par rapport à la couche poreuse.

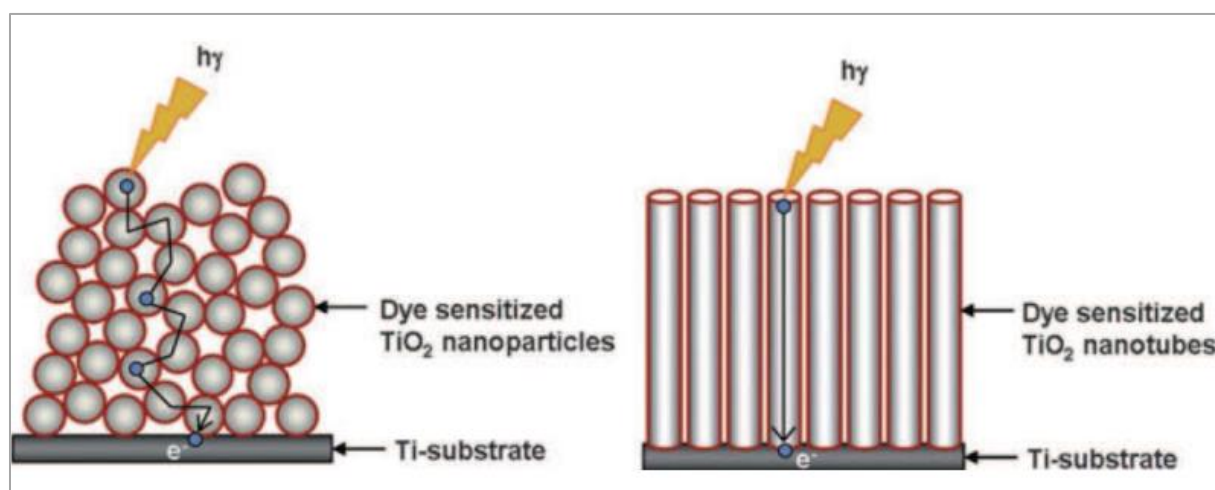


Figure II.6: Schéma comparant le transport des électrons dans un réseau de nanoparticules et dans une structure en nanotubes.

Jennings *et al* [24] ont confirmé que ces structures avaient des avantages en montrant que la longueur de diffusion des électrons dans les cellules composées de nanotubes de TiO_2 est proche des $100\mu\text{m}$, ce qui est bien supérieur aux cellules classiques. Quasiment toutes les charges générées dans des cellules composées de nanotube de $20 \mu\text{m}$ de long, sont collectées à l'électrode, ce qui traduit un faible taux de recombinaison. Malgré cet avantage, ces cellules ont un rendement toujours inférieur aux cellules classiques. Pour des nanofils monocristallins de 2-3 μm , un rendement de 5,0% a été obtenu. Une amélioration du rendement est envisageable en rendant les nanofils rugueux. Pour des nanotubes, des efficacités proches de 7% ont été obtenues.

Dans toutes ces cellules, une nette amélioration du rendement est visible suite à un traitement au TiCl_4 comme dans les cellules classiques.

II.3.3 Le Colorant (ou Chromophore)

Le chromophore peut être considéré comme étant le cœur de ce système. C'est, en effet, essentiellement de sa capacité à absorber efficacement les photons, que dépendra le rendement total de la cellule photovoltaïque. De très nombreux exemples de colorants pour les cellules à oxyde photo sensibilisé existent dans la littérature, les deux principales familles représentées étant les colorants à base de complexes de coordination de ruthénium comme le N3 ou le N719 (Figure II.7) [24].

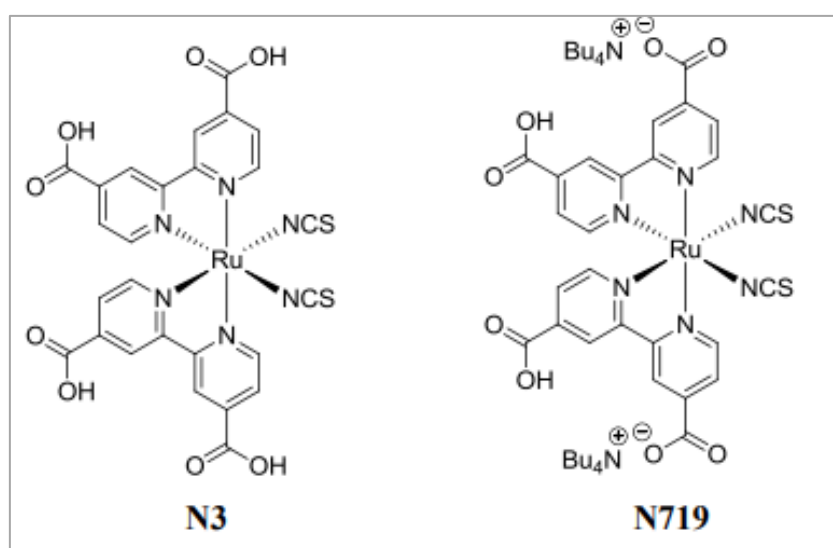


Figure II.7: Chromophores de référence dans le domaine des DSSC.

La majorité des recherches menées dans le but d'augmenter l'efficacité de telles cellules porte principalement sur l'amélioration de chromophores existants, ou l'élaboration de colorants innovants. Un certain nombre de caractéristiques doivent cependant être respectées pour qu'un chromophore puisse convenir à une utilisation en DSSC. Ainsi, le chromophore idéal pour la confection de cellules photovoltaïques de ce type doit [24] :

- ✓ Etre capable d'absorber toute la lumière du visible jusqu'au proche infrarouge ($400 \text{ nm} < \lambda < 920 \text{ nm}$), plus de 40 % de l'énergie solaire étant émise dans ce domaine.
- ✓ Porter un groupement lui permettant de se fixer sur l'oxyde métallique semi-conducteur.
- ✓ une fois excité, transférer les électrons à l'électrode d'oxyde métallique avec un rendement de 100 %.
- ✓ Avoir son niveau d'énergie à l'état excité supérieur au plus bas niveau d'énergie de la bande de conduction du semi-conducteur.

✓ Avoir son potentiel d'oxydation supérieur à celui de l'électrolyte, afin d'être efficacement régénéré par celui-ci et éviter ainsi les pertes par recombinaison entre le colorant oxydé et l'électron injecté dans l'oxyde.

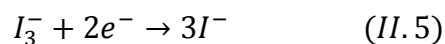
✓ Être suffisamment stable thermiquement et photochimiquement dans le temps pour supporter 10⁸ cycles, ce qui correspond à environ 20 ans de fonctionnement sous exposition lumineuse naturelle. Sur la base de ces exigences, plusieurs types de colorants photo sensibilisateurs ont été conçus, synthétisés et étudiés ces deux dernières décennies.

II.3.4 L'électrolyte

La fonction principale de l'électrolyte est de régénérer le colorant réduit suite à l'injection des électrons vers la bande de conduction du semi-conducteur. La stabilité à long terme des DSSC dépend en partie des propriétés de l'électrolyte. Un bon électrolyte doit :

- Avoir une conductivité électrique élevée pour une diffusion rapide des charges,
- Présenter une bonne interface de contact avec le semi-conducteur sensibilisé et la contre électrode,
- Ne pas provoquer la désorption ou la dégradation du colorant,
- Ne pas présenter d'absorptions dans le domaine visible qui risquerait d'écranter l'absorption du colorant.

L'électrolyte est constitué d'un couple redox en solution dans un solvant auquel on ajoute, parfois, des additifs. Le couple redox le plus utilisé est le couple I_3^-/I^- (équation (II.5)) car il possède un potentiel d'oxydation adapté à la régénération du colorant et que la capture par I_3^- d'électrons injectés dans l'oxyde est un processus faisant intervenir deux électrons, donc peu probable (cette capture est l'une des principales causes des faibles rendements des DSSC) [26].



Ce couple possède quelques inconvénients :

- ✗ Il absorbe une fraction significative de la lumière sous 500 nm (Figure II.8).
- ✗ Il corrode les différents matériaux utilisés pour la fabrication de la cellule.
- ✗ Il peut attaquer le colorant [27].

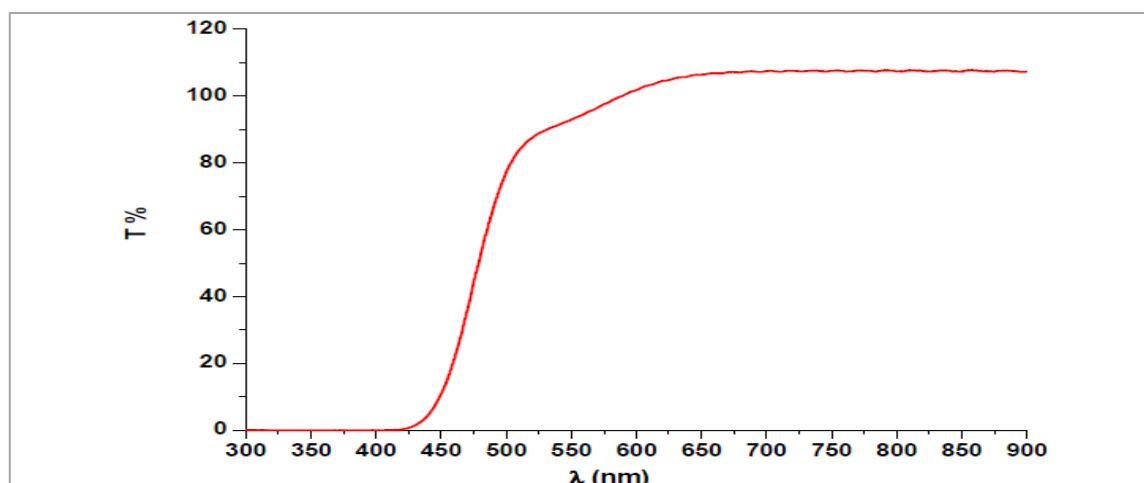


Figure II.8: Spectre en transmission d'une cavité de 90 µm d'épaisseur contenant un électrolyte usuel des DSSC (0,55 mol/L de I⁻ et 0,05 mol/L de I₃⁻ dans l'acétonitrile)

C'est pourquoi d'autres couples redox ont été étudiés tel que le couple Br₃⁻/Br⁻ [28], des complexes de cobalt [28].

II.3.5 Le solvant

Le choix du solvant est aussi un paramètre important lors de la conception de l'électrolyte. Celui-ci doit être suffisamment polaire pour pouvoir dissoudre les sels du couple redox. Il ne doit pas être trop volatil et doit être stable chimiquement. Le solvant va aussi influencer les rendements des cellules. C'est l'acétonitrile qui est classiquement utilisé comme solvant dans les DSSC. De nombreux additifs sont généralement ajoutés. Ils agissent de différentes manières sur le fonctionnement de la cellule. Certains additifs, tels la tert-butylpyridine (TBP), vont bloquer la capture par I₃⁻ des électrons injectés. D'autres vont permettre de modifier le niveau de la bande de conduction du colorant comme la TBP, les ions Li⁺ ou encore le thiocyanate de guanidinium. Afin d'améliorer la diffusion de l'iodure et du tri-iodure, certains cations comme Li⁺ sont aussi ajoutés dans le milieu. Bien que les cellules solaires à colorant atteignant les plus hauts rendements de conversion à ce jour utilisent un électrolyte liquide, celui-ci présente un inconvénient majeur : son solvant. En effet, la volatilité de ce dernier, associée aux températures de fonctionnement qu'une DSSC peut atteindre, rend inévitable son évaporation au fil du temps. Même hermétiquement scellée, une cellule solaire à colorant utilisant un électrolyte liquide verra donc ses performances diminuer assez rapidement dans des conditions d'utilisation réelles. Des alternatives à ces électrolytes liquides ont donc également été développées, comme par exemple :

1. Le remplacement du solvant volatil par un liquide ionique ;
2. La gélification de l'électrolyte à l'aide de petites molécules ou de polymères ;
3. L'utilisation de matériaux transporteurs de trous.

Dans les deux premiers cas, l'espèce redox reste le couple I^-/I_3^- , mais les mobilités réduites des ions, du fait de la viscosité du milieu, conduisent à des efficacités de conversion énergétique plus faibles (8-9 %) [30]. De même, la difficulté d'insertion du conducteur de trous (comme le spiro-OMeTAD [31] dans les couches poreuses de TiO_2 , nécessite de réduire l'épaisseur de ces couches et donc diminuer le pouvoir absorbant de la cellule, ce qui affecte les rendements de conversion énergétique, atteignant 7,2 % dans le meilleur des cas.

II.3.6 La contre électrode

La contre électrode va fermer la DSSC. Son rôle est de récupérer l'électron qui a été injecté par le colorant et de régénérer la forme réduite de la paire redox à partir de la forme oxydée fermant, ainsi, le circuit électrique de la DSSC. C'est le platine qui est principalement utilisé comme contre électrode car ce métal offre une surtension très faible (quasi nulle) à la réduction de I_3^- en I^- . Il limite ainsi la perte de tension aux bornes de la cellule. La contre électrode est fabriquée en grillant à $385^\circ C$ un sel de platine (H_2PtCl_6) sur du verre-FTO. Cette méthode permet de minimiser la quantité de platine utilisée (environ 5 nmol/cm^2) car ce métal est onéreux [32]. Certaines équipes tentent de supprimer totalement le platine de la composition de la cellule. Le carbone semble être le candidat le plus prometteur pour ce remplacement. En effet, bien que le graphite présente une faible activité catalytique vis-à-vis de la réduction de I_3^- , ses analogues à haute surface spécifique (noir de carbone, nanotubes de carbones,...) présentent des activités catalytiques pouvant excéder celle du platine.

Comme autres alternatives au platine, nous pouvons aussi citer le TiO_2 dopé au Niobium et les couches CoS réalisées par Wang *et al* [33]. Cette dernière technologie possède l'avantage de produire des contres électrodes transparentes ayant une activité catalytique supérieure à celle du platine.

II.4 Aspects cinétiques des DSSC

Le fonctionnement des DSSC tient dans les différentes cinétiques des réactions qui y interviennent, rassemblées sur la Figure II.9 et II.10.

A l'état excité, le colorant injecte l'électron dans le semi-conducteur avec des temps caractéristiques allant 10^{-13} à 10^{-9} s. Ce temps d'injection dépend énormément du couple colorant/oxyde. Pour les injections les plus rapides (10^{-13} s), le colorant s'oxyde à partir d'un état vibrationnel excité [17].

Le colorant doit aussi injecter avant la perte par fluorescence de l'énergie lumineuse absorbée, qui a lieu en environ 10^{-8} s (temps dépendant du colorant). La régénération du colorant oxydé se fait par I^- en 10^{-6} s, ce qui est plus rapide que la recapture de l'électron par le colorant (10^{-4}

s environ). Les électrons dans le semi-conducteur ne sont pas mis en mouvement par un champ électrique comme dans les cellules solaires à base de silicium. En effet, les dimensions du semi-conducteur sont trop petites (des particules d'environ 15 nm) pour qu'un champ électrique puisse y prendre place. Un champ électrique ne peut pas non plus se propager dans l'électrolyte à cause de la grande concentration en espèces chargées qui écrantées les charges pouvant générer ce champ. Ainsi le transport des électrons dans le semi-conducteur se fait par diffusion sous l'effet du gradient de densité électronique. Le temps de diffusion est de l'ordre de la milliseconde.

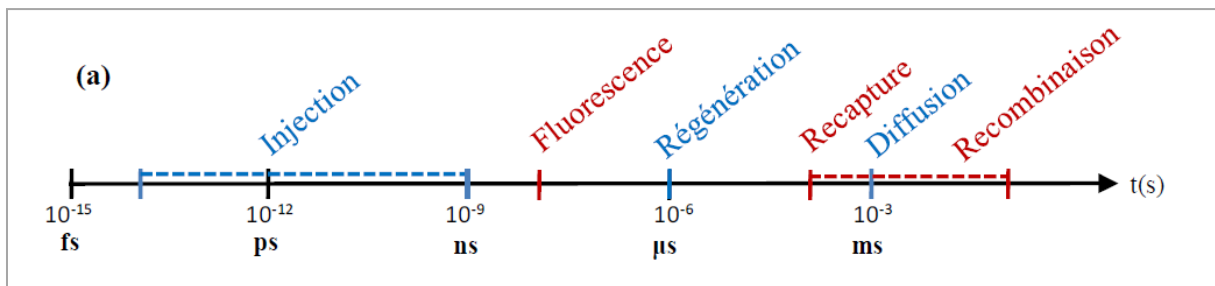


Figure II.9: (a) Echelle des temps caractéristiques des réactions intervenant dans une DSSC

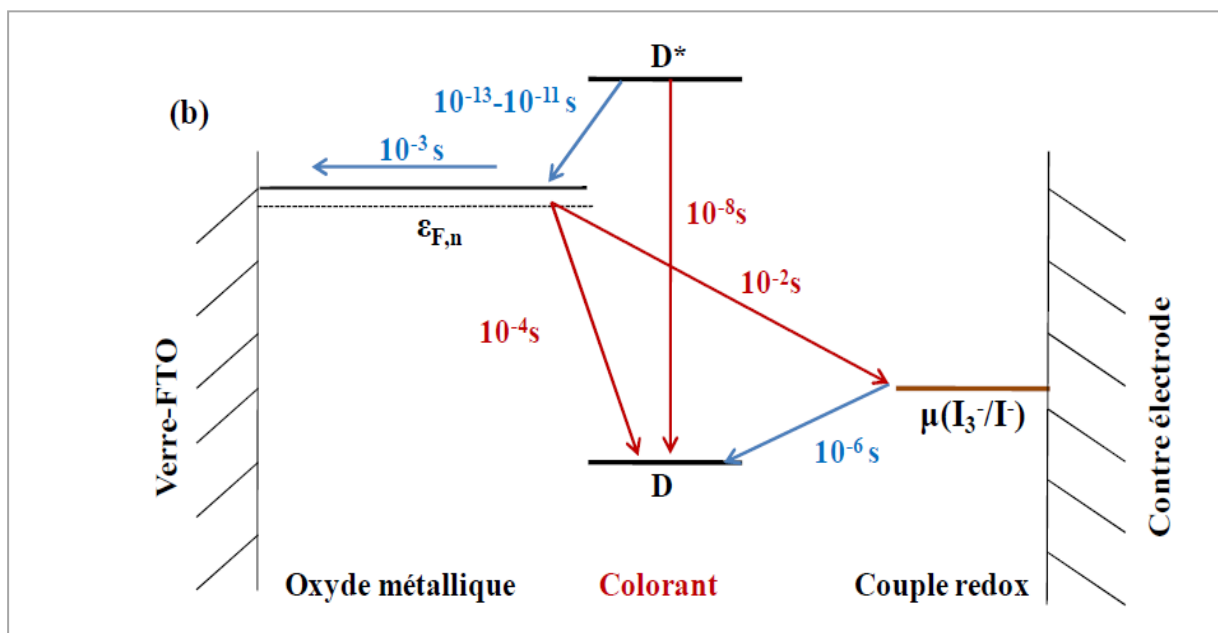


Figure II.10: (b) Représentation de ces temps sur le diagramme énergétique de fonctionnement

Deux des principaux mécanismes parasites au fonctionnement de la cellule sont la capture des électrons dans le semi-conducteur par le colorant oxydé (la recapture) ou par l'oxydant du Couple redox (la recombinaison). La régénération du colorant oxydé par le réducteur de l'électrolyte étant, en général, plus rapide que la recapture, la perte de rendement de la cellule par ce mécanisme est marginale. Par contre, la recombinaison peut être un véritable facteur de

chute de rendement. Différents moyens peuvent être employés pour la limiter, à commencer par travailler avec une concentration en I_3^- très faible (10 fois plus faible que celle d'I⁻). Il est aussi possible de bloquer l'accès de la surface à I_3^- en co-absorbant des molécules sur la surface avec le colorant. Il peut s'agir soit de molécules, telles que les dérivés de l'acide cholique, adsorbées en même temps que le colorant (Figure II-11a), soit des molécules ajoutées à l'électrolyte qui vont s'insérer dans les sites de surface laissés vacants par le colorant dont la tertbutyl-pyridine n'est qu'un exemple (Figure II-11b). Le colorant peut aussi posséder des groupements stériquement encombrant comme des chaînes alkyles qui vont empêcher I_3^- de s'approcher de la surface. Le D205 (Figure II.11c) est une version améliorée du D149 dans lequel l'ajout de la chaîne octyl a permis de faire passer le rendement photovoltaïque de 8,8% à 9,4% (sur TiO_2).

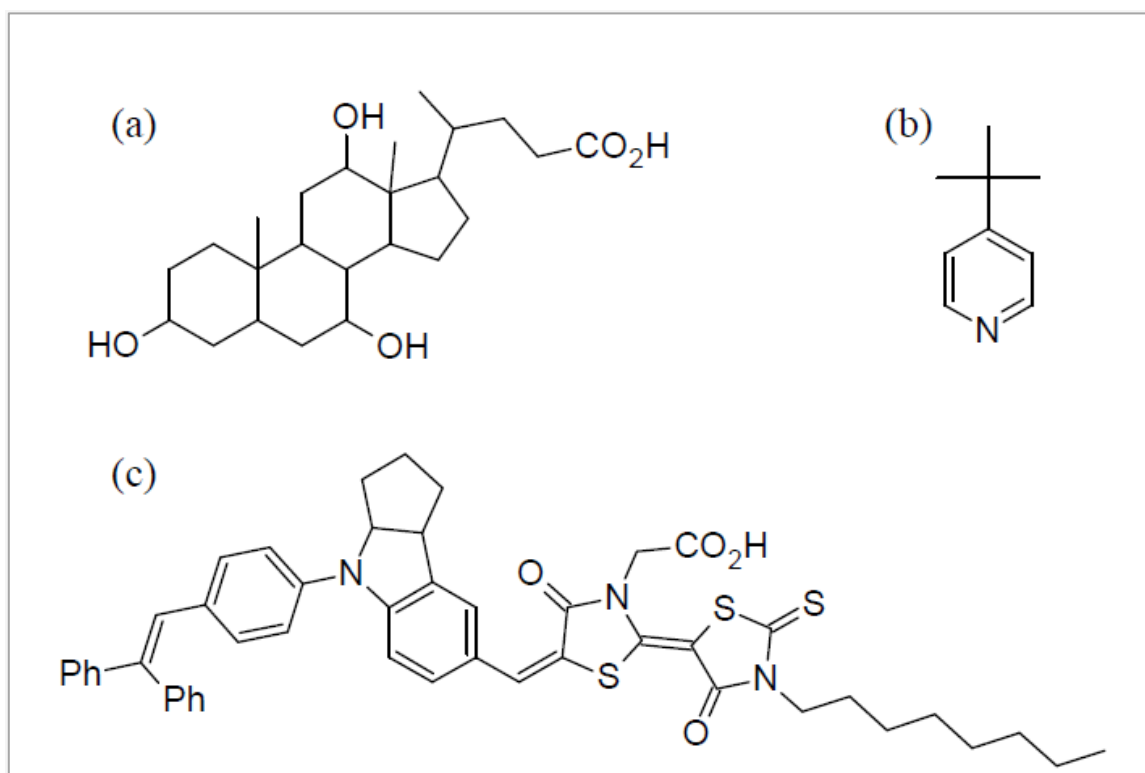


Figure II.11: (a) Acide cholique, (b) 4-tert-butylpyridine, (c) D205

II.5 Réalisation des cellules solaires à colorant

a. Etapes technologiques :

La réalisation de la cellule solaire sensibilisée à colorant, passe par 5 étapes principales, la première étant le nettoyage des substrats, la deuxième la réalisation des dépôts de TiO_2 sur l'un des substrats qui sera par se fait la photoanode et le dépôt du Pt sur l'autre substrat qui sera la contre électrode, puis on procèdera à la sensibilisation de la photoanode en la plongeant dans le colorant, pour pouvoir fermer la cellule avec la contre électrode à qui on aura percé un petit

trou pour pouvoir passer à son travers quelque gouttes de la solution d'électrolyte (I^- , I_3^-). Le schéma de la figure ci-dessous explique les étapes de réalisation.

Nous avons résumé ci-dessous le procédé technologique de réalisation de la cellule adopté par *K. Kalyanasundaram* [34].

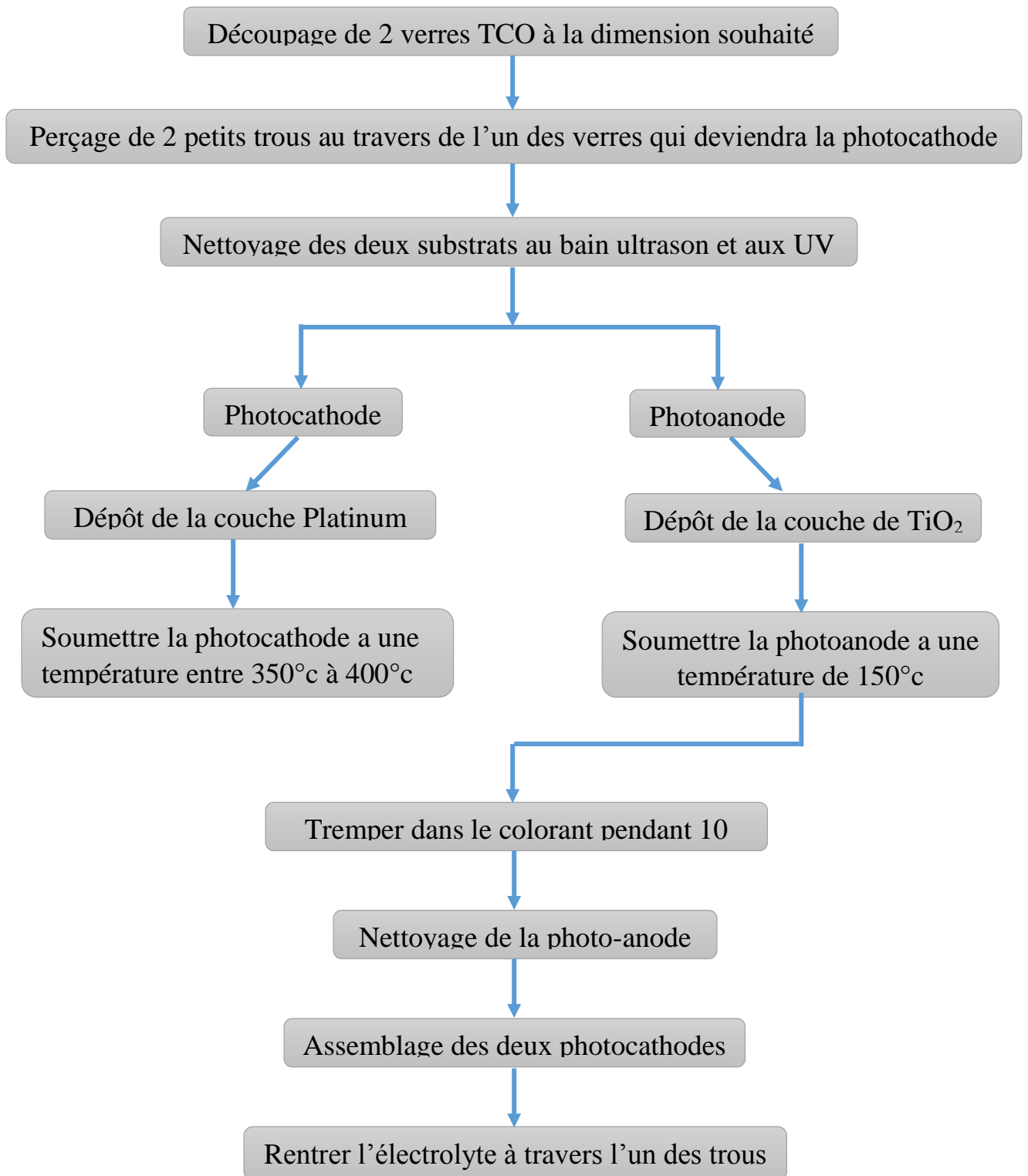


Figure II.12 : organigramme résumant les étapes d'élaborations de la cellule.

Conclusion

Le principe de fonctionnement des cellules solaires sensibilisées à colorant, repose sur l'injection efficace des électrons par le colorant dans la couche nano poreuse de TiO₂ et sur les interactions entre le colorant l'électrolyte et électrolyte Platine. L'interaction efficace entre les différents composants de la cellule passe par leur choix judicieux.

Dans le second chapitre nous allons étudier le circuit équivalent de la cellule solaire sensibilisée à colorant et tirer sa caractéristique I-V.

Référence bibliographiques

- [12] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 353, 737–740 (1991)
- [13] Mathew et al., Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.* 6, 242–247 (2014).
- [14] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chemical Reviews*, 2010, 110, 6595- 6663
- [15] <https://ecofriend.com/everything-i-need-to-know-about-dye-sensitized-solar-cells.html>
- [16] Kurapati Srinivas. Nanoparticles Influence on Dye-Sensitized Solar Cells Based on TiO₂. *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 2, No. 3, 2014, pp. 32-39. doi: 10.11648/j.nano.20140203.11
- [17] T-L.Bahrs, « optimisation des cellules solaires a colorant à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience », thèse, univ, Pierre et Marie Curie-France(2011).
- [18] <http://www.solems.com/oxydes-transparents-conducteursCe> (juillet 2018)
- [19] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, H. Arakawa, *Chem. Commun.* 2007, 4767.
- Fin principe de fonctionnement
- [20] M.Boucharef, « réalisation et caractérisation optoélectronique de cellules solaires hybrides a colorant à base de ZnO », thèse, univ, Mentouri-constantine(2010)
- [21]S. Ito, T. N. Murakami, P. Compte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Thin Solid Films* 2008, 516, 4613
- [22]S. Ito, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, P. Péchy, Md. K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* 2005, 4351
- [23] P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker and P. Schmuki, *Nanoscale*, 2010, 2, 45
- [24] R. Jennings, A. Ghicov, L. M. Peter, P. Schmuki and A. B. Walker, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130, 13364
- [25] X. Dang, H. Yi, M.-H. Ham, J. Qi, D. S. Yun, R. Ladewski, M. S. Strano, P. T. Hammond and A. M. Belcher, *Nature Nanotechnology*, 2011, 6, 377
- [26] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1819-1826

[27]H. Tanaka, A. Takeichi, K. Higuchi, T. Motohiro, M. Takata, N. Hirota, J. Nakajima, T. Toyoda, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 93 (2009) 1143-1148.

[28]Z.-S. Wang, K. Sayama, H. Sugihara, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 22449-55.

[29]M.J. DeVries, M.J. Pellin, J.T. Hupp, Langmuir 26 (2010) 9082-9087 .

[30]N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Graetzel, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 1216-1220

[31]J. Desilvestro, M. Graetzel, L. Kavan, J. Moser, J. Augustynski, J. Am. Chem. Soc.

[32]T.N. Murakami, M. Grätzel, Inorg. Chim. Acta 361 (2008) 572-580

[33]M. Wang, A.M. Anghel, N.-le C. Ha, N. Pootrakulchote, J. Am. Chem. Soc. 131(2009) 15976-15977.

[34] *K. Kalyanasundaram, Lausanne, EPFL press, February 2010.*

Chapitre III

Caractéristiques électriques de la DSSC

III.1 Introduction

La modélisation mathématique des cellules solaires, est une étape indispensable pour l'optimisation du rendement. Cela va passer par l'étude de leurs circuits équivalents, dont les paramètres sont calculés expérimentalement en utilisant la caractéristique courant tension.

Divers modèles ont été proposés par les chercheurs [35], leurs différences se situent dans le nombre de diodes, de résistances, avec ou sans capacité, le facteur d'idéalité et les méthodes numériques pour trouver les paramètres inconnus. Dans ce chapitre nous aborderons deux modèles de circuits équivalents utilisés pour l'étude de cellules solaires pour entamer l'étude du modèle à une diode de la DSSC. En utilisant quelques résultats expérimentaux, on fera une simulation avec le logiciel Matlab pour obtenir les caractéristiques (I-V), enfin on observera l'influence des différents paramètres sur la même caractéristique.

III.2 Modèle électrique d'une cellule solaire :

III.2.1 Modèle à une diode :

Il comporte un générateur de courant, une diode ; modélisant respectivement le photocourant de génération et le courant d'obscurité et deux résistances série et shunt [35] [36] comme illustré à la figure III.1.

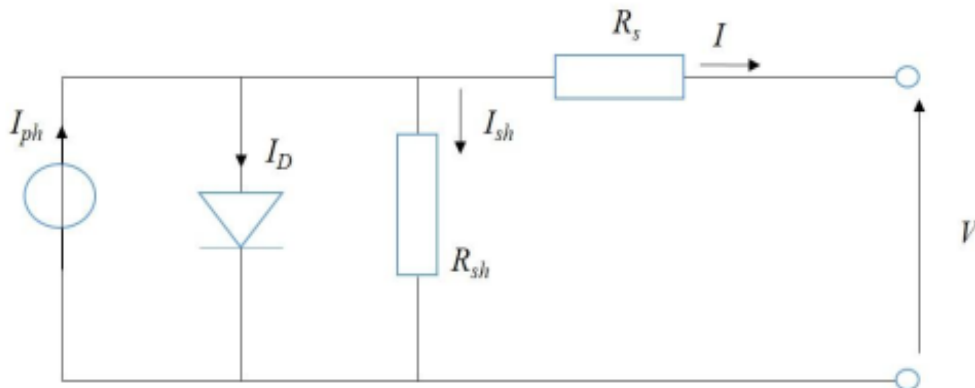


Figure III.1: Schéma du circuit équivalent d'une cellule solaire. Modèle à une diode

Le courant fourni par la cellule est donné par la relation suivante [37]:

$$I = I_{ph} - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V + IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (III. 1)$$

Avec :

I : Courant fourni par la cellule [A].

V : Tension aux bornes de la cellule [V].

I_{ph} : Photocourant [A], proportionnel à l'irradiance.

I_0 : Courant de saturation de la diode [A].

R_s : Résistance série [Ω].

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

q : Charge de l'électron = $1.602 \cdot 10^{-19}$ coulomb

K : Constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

n : Facteur de qualité de la diode.

T : Température effective de la cellule [Kelvin].

III.2.2 Modèle à deux diodes :

Il contient en plus du photogénérateur et des résistances série, shunt ; deux diodes symbolisant les recombinaisons [35].

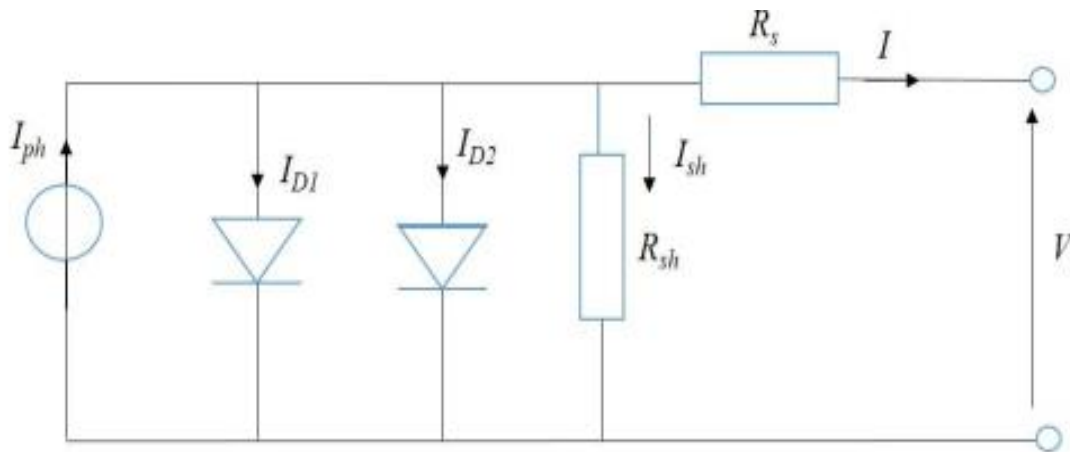


Figure III.2:schéma du circuit équivalent d'une cellule solaire. Modèle à deux diodes

Le courant fourni par la cellule est donné par la relation suivante [37] :

$$I = I_{ph} - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_{01} \left[\exp \left(\frac{q(V + IR_s)}{kT} \right) - 1 \right] - I_{02} \left[\exp \left(\frac{q(V + IR_s)}{2kT} \right) - 1 \right] \quad (III. 2)$$

III.2.3 Circuit équivalent d'une cellule solaire sensibilisée à colorant :

Le modèle de circuit équivalent des DSSC permet d'obtenir les processus électriques impliqués. En général, un modèle traditionnel de circuit équivalent pour les DSSC comporte une seule diode, une source constante de courant photogénéré, une résistance en série et une résistance parallèle. Le schéma du circuit équivalent est indiqué à la figure suivante [38].

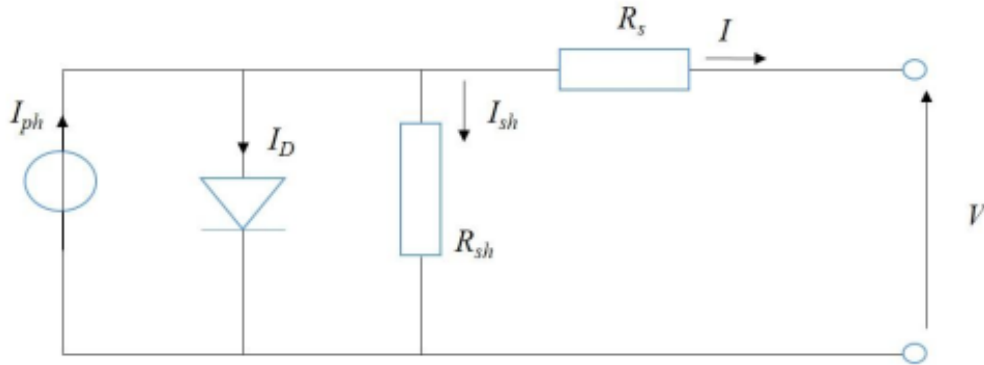


Figure III.3:schéma du circuit équivalent à une diode de la DSSC

III.3 Outils utilisés :

III.3.1 Paramètres utilisés :

Plusieurs travaux ont été faits concernant l'estimation des paramètres de la cellule à partir du circuit équivalent. Le travail expérimental de Maasaki et Tatsuo [39] leur a permis de déduire à partir de la courbe (I-V) figure (III.4), les différents paramètres de simulations qui sont résumés dans le tableau 1. Cette figure représente la caractéristique d'une DSSC traitée par : 1- AC : Acide acétique ; 2-tBP ; 3-t-butylpyridine ; 4-AC+ tBP).

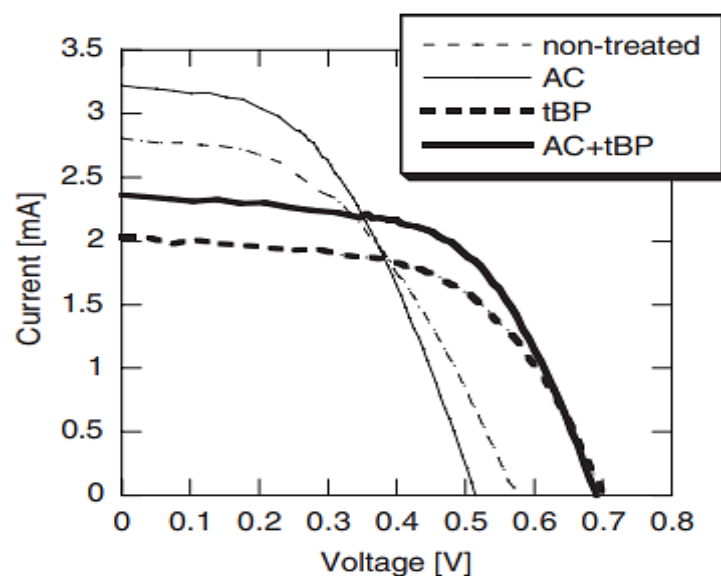


Figure III.4: Courbe réalisée par l'expérience par Maasaki et Tatsuo

Nous avons utilisé les paramètres de la cellule traitée à l'AC+tBP pour étudier la caractéristique I-V.

Tableau III.1: paramètres de Maasaki et Tatsuo pour la cellule traité à l'AC+ tBP

Paramètres	I_{cc}	V_{co}	n	R_s	R_{sh}
Valeurs	0.0024 (A)	0.699 (V)	2.5	38.1 (Ω)	3683 (Ω)

En appliquant les lois de Kirchhoff sur le circuit équivalent on obtient les équations suivantes :

$$I_{ph} - I_{sh} - I_d = 0 \quad (III.3)$$

$$V_d = V_{sh} = V_s + V = I_s R_s + V \quad (III.4)$$

Le courant de diode est donné par la formule suivante :

$$I_d = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV_d}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (III.5)$$

Avec :

I_0 : Courant initial ;

R_s : Résistance série ;

R_{sh} : Résistance shunt ;

T : Température ;

K : Constante de Boltzmann ;

q : Charge élémentaire ;

n : Facteur d'idéalité ;

I_{ph} : photocourant ;

I_d : Courant de diode.

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

$$I = I_{ph} - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (III.6)$$

III.3.2 Présentation du logiciel de simulation MATLAB :

Matlab (« *matrix laboratory* ») est un langage de programmation de quatrième génération utilisé à des fins de calcul numérique. Développé par la société The MathWorks, MATLAB permet de manipuler des matrices, d'afficher des courbes et des données, de mettre en œuvre des algorithmes, de créer des interfaces utilisateurs, et peut s'interfacer avec d'autres langages comme le C, C++, Java, et Fortran. Matlab peut s'utiliser seul ou bien avec des *toolboxes* (« boîte à outils ») [40].

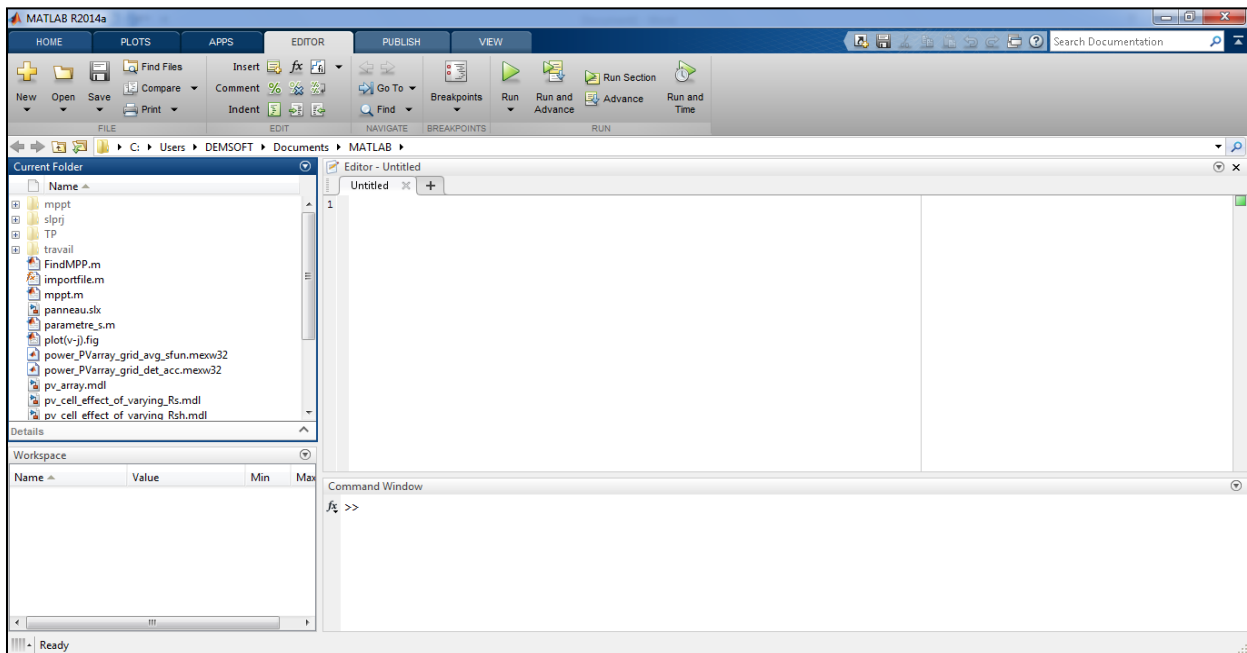


Figure III.5: Logo du logiciel Matlab.

- **Fenêtre Commande:** Dans cette fenêtre, l'utilisateur donne les instructions et MATLAB retourne les résultats.
- **Fenêtres Graphique:** MATLAB trace les graphiques dans ces fenêtres.
- **Fichiers M:** Ce sont des programmes en langage MATLAB (écrits par l'utilisateur).
- **Toolboxes:** Ce sont des collections de fichiers M développés pour des domaines d'application spécifiques.
- **Simulink:** C'est l'extension graphique de MATLAB permettant de travailler avec des diagrammes en blocs.
- **Blocksets:** Ce sont des collections de blocs Simulink développés pour des domaines d'application spécifiques (DSP Blockset, Power System Blockset, etc.).

a. Simulink

Simulink est une plate-forme de simulation multi-domaine et de modélisation de systèmes dynamiques. Il fournit un environnement graphique et un ensemble de bibliothèques contenant des blocs de modélisation qui permettent le design précis, la simulation, l'implémentation et le contrôle de systèmes de communications et de traitement du signal. Simulink est intégré à MATLAB, fournissant ainsi un accès immédiat aux nombreux outils de développement algorithmique, de visualisation et d'analyse de données de MATLAB.

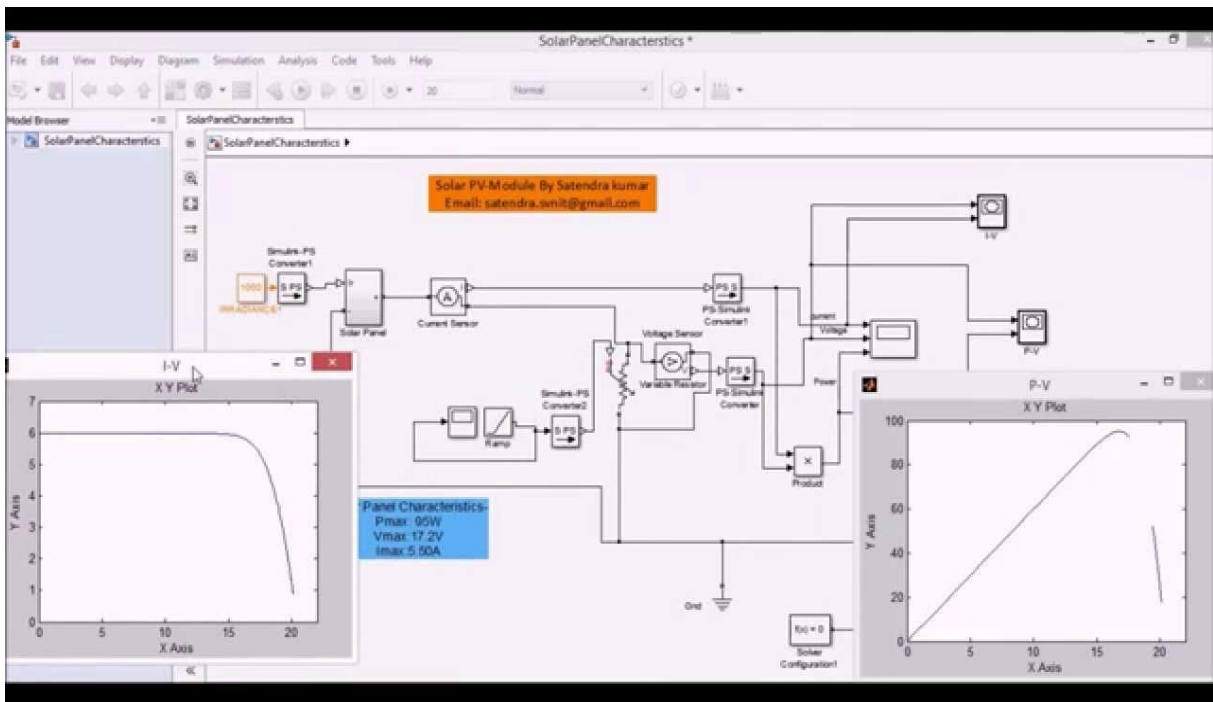


Figure III.6: Interface d'utilisation Simulink.

III.4 Simulation :

Nous avons fait rentrer les paramètres de simulation dans le fichier script dans Matlab comme indiqué à la figure III.7 est conçu l'équation du courant dans l'interface Simulink figure III.8.



Figure III.7: Interface Matlab script.

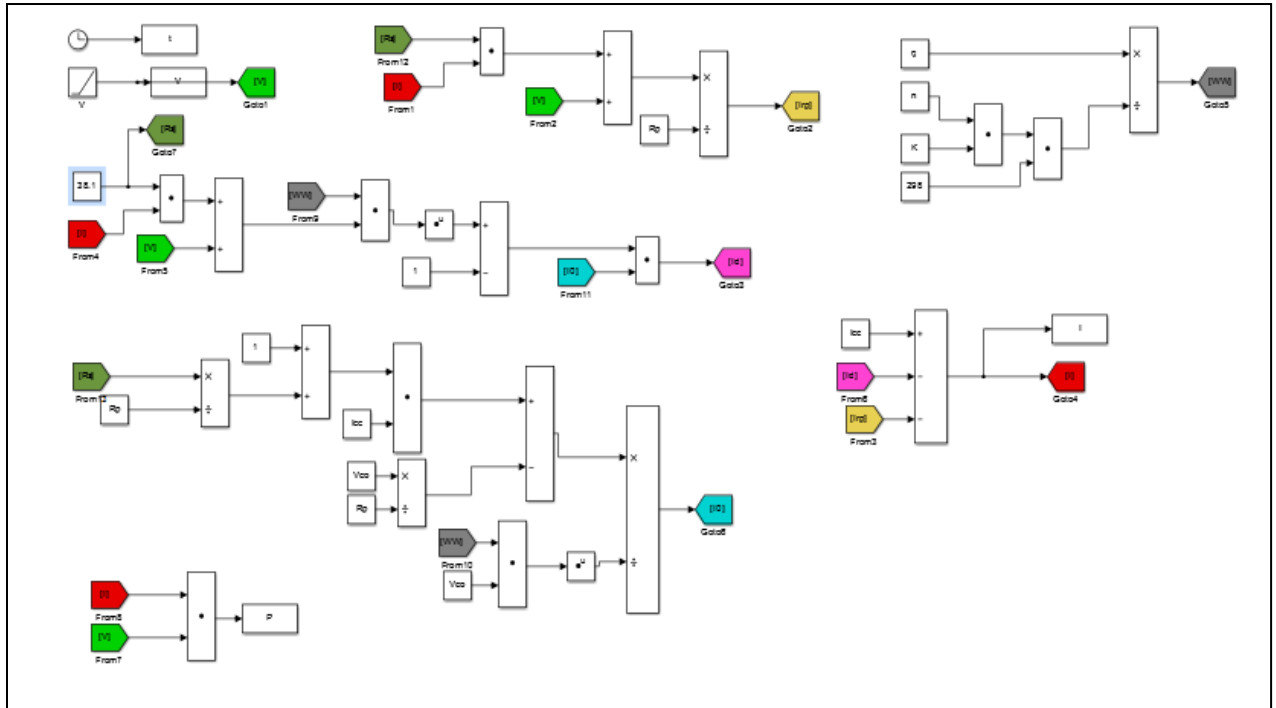


Figure III.8: Modèle SIMULINK de l'équation de courant de la cellule.

III.5 Résultats et discussions :

Après la simulation nous avons obtenu la caractéristique I-V présentée sur la figure III.9 qui est identique à celle obtenu par Maasaki et Tatsuo [39], ce qui valide notre modèle.

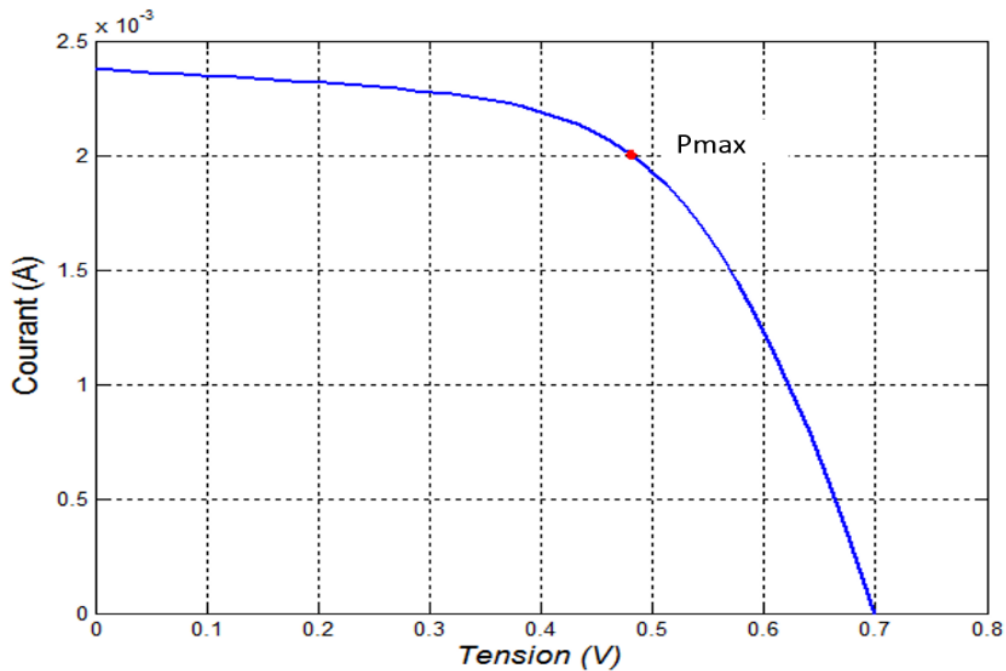


Figure III.9: Courbe de la caractéristique I-V de la DSSC obtenu en utilisant les paramètres expérimentaux de Maasaki et Tatsuo

La courbe de la caractéristique $I(V)$ nous montre que la cellule solaire est une source de courant constante pour des faibles valeurs de la tension avec un courant approximativement égal au courant de court-circuit I_{cc} . L'augmentation de la tension, entraîne une diminution exponentielle du courant jusqu'à la valeur zéro, où la tension est égale à la tension de circuit-ouvert V_{co} . Le point de puissance maximal est mentionné en rouge sur la courbe.

Influence des paramètres sur le comportement de la cellule :

a. Influence de la résistance shunt (R_p) :

L'influence de la résistance parallèle (shunt) sur la caractéristique courant-tension se traduit par une légère diminution de la tension de circuit ouvert, et une augmentation de la pente de la courbe $I-V$ de la cellule, dans la zone correspondant à un fonctionnement comme une source de courant et cela pour des valeurs faibles de résistance série. La puissance fournie par une cellule solaire varie avec sa résistance parallèle, plus cette résistance est élevée plus la puissance fournie est importante. La valeur élevée de R_{sh} peut s'expliquer par un taux de transfert d'électrons lent entre TiO_2 et les électrolytes dans l'interface TiO_2 / colorant / électrolyte, donc une faible recombinaison.

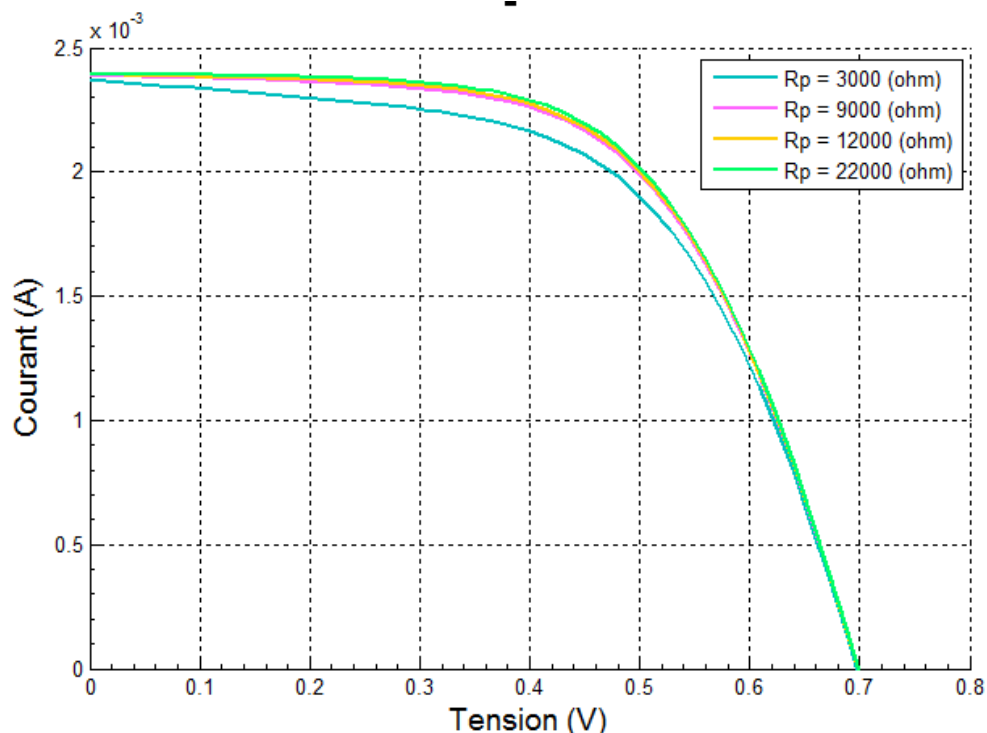


Figure III.10: Evolution des caractéristiques $I-V$ des cellules DSSC en fonction de la résistance parallèle.

b. Influence de la résistance série R_s :

La résistance série agit sur la pente de la caractéristique dans la zone où la cellule se comporte comme un générateur de tension. Lorsque la valeur de la résistance est élevée, le courant de court-circuit diminue, ce qui va limiter le rendement de conversion. La résistance série est un élément parasite et doit être la plus faible possible. En effet dans la DSSC elle représente la résistance due au transport de charges à l'interface $\text{TiO}_2/\text{colorant}/\text{électrolyte}$.

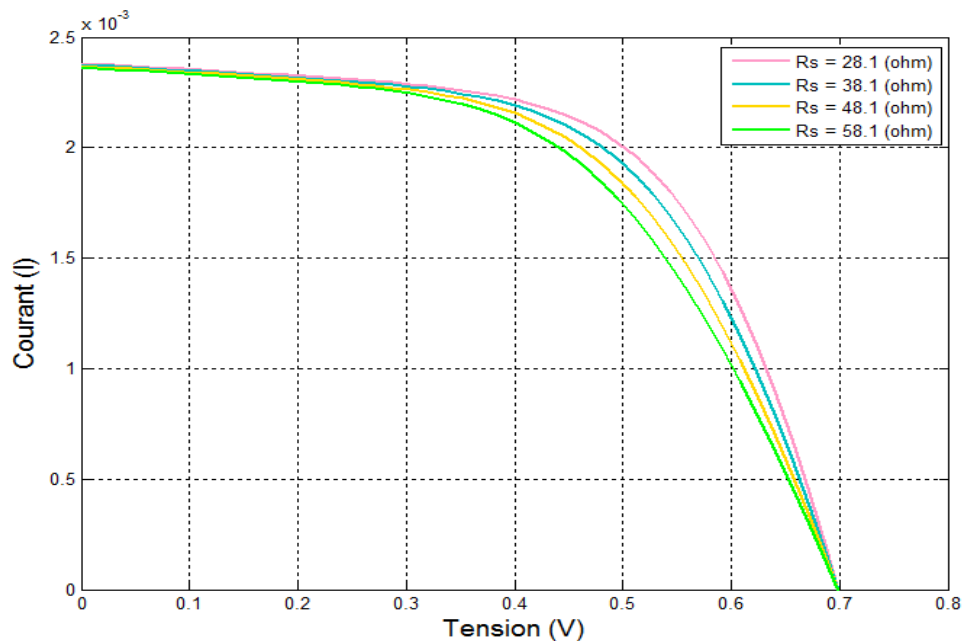


Figure III.11: Evolution des caractéristiques I/V des cellules DSSC en fonction de la résistance série.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une modélisation mathématique du circuit équivalent sous Matlab en étudiant l'influence des résistances série et shunt sur les caractéristiques I-V des cellules solaires DSSC.

On peut conclure que les performances photovoltaïques de ces cellules sont améliorées d'autant plus que la résistance série est petite et la résistance shunt est grande.

La modélisation par schéma équivalent permet de considérer la cellule comme une boîte noire et aboutit à des résultats satisfaisants mais les informations obtenues à partir du circuit équivalent ne nous permettent pas de connaître les propriétés internes de la cellule d'où la nécessité de construire un modèle mathématique permettant de comprendre en détail le mécanisme de fonctionnement interne de la DSSC.

Dans le prochain chapitre nous allons présenter un modèle mathématique de la cellule solaire sensibilisé à colorant et étudier l'influence des paramètres internes sur son fonctionnement.

References bibliographiques

- [35] Afshin Izadian, *Senior Member, IEEE*, Arash Pourtaherian, and Sarasadat Motahari, « Basic Model and Governing Equation of Solar Cells used in Power and Control Applications », conference paper, september 2012, DOI: 10.1109/ECCE.2012.6342639
- [36] W. De Soto, S.A. Klein and W.A. Beckman, « Improvement and Validation of a Model for Photovoltaic Array Performance », *Solar Energy*, Vol. 80, N°1, pp.78 - 88,2006.
- [37] Mailys Grau, “realization de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques a partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium prepare par frotage de poudres” , these doctorat, institute national des sciences appliquées de Lyon,2012.
- [38] M. Belarbi, A. Benyoucef, B. Benyoucef, « Study of the equivalent circuit of a Dye-Sensitized Solar Cells », *Advanced Energy: An International Journal (AEIJ)*, Vol. 1, No. 2, April 2014.
- [39] Murayama, Tatsuo Mori, « Evaluation of treatment effects for high performance dye-sensitized solar cells using equivalent circuit analysis », *Thin Solid Films*, Volume 509, Issues 1–2, 19 June 2006, Pages 123-126.
- [40] David Houcque, « introduction to Matlab for engineering students », northwestern university, version 1.2, august 2005.

Chapitre IV

Modélisation mathématique de la DSSC

IV.1 Introduction :

Un modèle mathématique permet de mieux cerner les interactions entre les différents composants d'une entité, de traduire les phénomènes physiques en équation qu'on peut par la suite simuler dans un logiciel, ce que nous présentons dans ce chapitre. Nous étudions aussi l'influence des paramètres internes de la DSSC sur ses caractéristiques J-V et P-V à l'aide de Matlab-Simulink en utilisant le modèle mathématique de Ferber et al [41].

IV.2 Modèle mathématique de la DSSC :

IV.2.1 Structure de la DSSC :

Nous supposons une structure simplifiée de la cellule DSSC selon le modèle adopté par Ferber et al [41], Belarbi et al [2], Södergren et al [42]. La cellule a été modélisée comme un milieu pseudo homogène à une seule dimension d'épaisseur d . Ce modèle consiste en la couche nanoporeuse de TiO_2 , un colorant et un électrolyte redox qui sont mélangés comme illustré à la figure (IV.1), les particules électro-actives (électrons injectés dans la couche TiO_2 nanoporeuse, réduction et oxydation de l'électrolyte et du cation positive +). Les équations de continuité et de transport sont appliquées à tous les porteurs de charges mobiles.

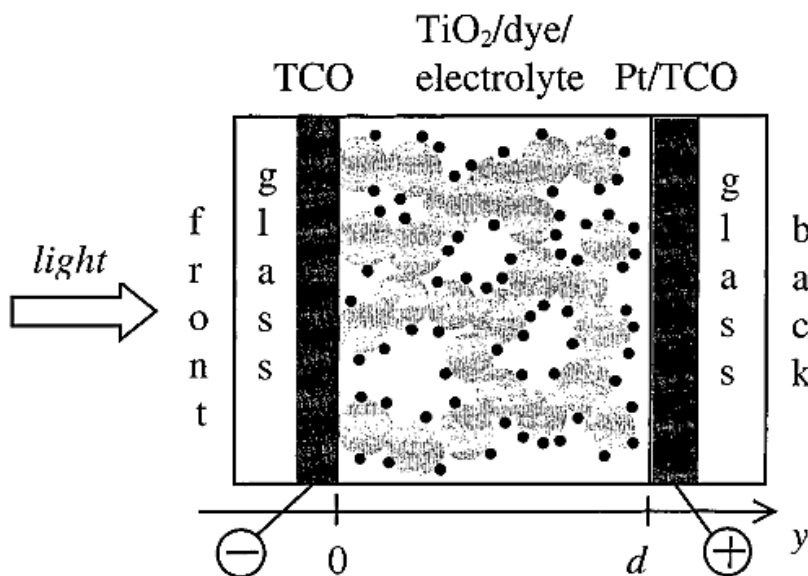


Figure IV.1: Schéma de la DSSC, les coordonnées $y=0$ et $y=d$ représentent respectivement les interfaces TiO_2/TCO et électrolyte / Pt.

IV.2.2 Réaction chimiques et électrochimiques :

Le fonctionnement de la cellule est régi par des réactions commençant par l'absorption du photon par le colorant, l'excitation de ce dernier et sa désexcitation en injectant un électron à la couche TiO_2 , la réduction du colorant à son état initial et l'oxydation de l'ion à l'état tri iodure. Ceci est interprété par les équations suivantes [42]:

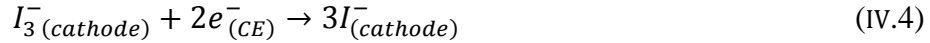
[Absorption, excitation de l'électron du colorant]



[Injection, l'électron est injecté dans la bande de conduction du TiO_2]



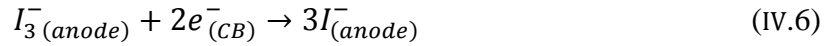
[Régénération du colorant]



[Transfert de charge à la contre électrode]



[Régénération du colorant avec l'électron injecté]



[Recombinaison de l'électron injecté avec I_3^-]

IV.2.3 Equations de continuité :

Le model électrique de la DSSC est fondé sur l'équation de continuité qui décrit la densité électronique dans la bande de conduction du TiO_2 (la recombinaison et la génération) dans la couche nano poreuse).

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

Où :

$G(x)$: La génération.

j_{e^-} : Densité de courant électrique.

ψ : Taux de recombinaison.

Le terme de génération $G(x)$ s'obtient avec la loi de Beer-Lambert comme suit :

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

Les taux de générations sont intégrés dans la gamme de longueurs d'ondes allant de $\lambda_{min} = 300$ nm à $\lambda_{max} = 800$ nm, où la DSSC est active (Topic et al [43], Gacemi et al [44]).

N_{inj} est l'efficacité d'injection d'électrons, $\alpha(\lambda)$ est l'absorptivité du colorant [41], $\varphi(\lambda)$ représente le spectre solaire AM 1.5 qui est atténué par la réflectance et l'absorption du verre TCO avant, x représente la position dans la cellule, où $x = 0$ indique l'interface TCO/ TiO_2 (FigureIV.1), $x = d$ indique l'interface entre l'électrolyte et Pt/TCO.

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

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

Avec:

n_{e^-} est la densité électronique, τ_{e^-} est la durée de vie des électrons,

telle que :

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

k_{e^-} est la constante de recombinaison des électrons, n_{eq} est la densité d'électrons à l'équilibre dans l'obscurité.

En tenant compte de la stœchiométrie de la réaction (IV.3) et (IV.4), les termes de génération et de recombinaison du tri-iodure et iodure doivent être affectés par leurs coefficients correspondants (1/2) et (-3/2). En revanche, les cations ne sont ni produits ni perdus. Les équations de continuité pour les trois particules électro-actives (iodure, tri-iodure et cations) peuvent être écrites comme suit [43]:

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

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

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

Avec :

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

IV.2.4 Equations de transport :

Les équations de transport pour les quatre particules électroactives sont [41]:

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

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

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

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

Avec :

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

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

Avec :

q : charge élémentaire,

ϵ : constante diélectrique,

ϵ_0 : permittivité,

x : position dans le milieu effectif,

$n(x)$: densité pour les différentes particules électroactives selon x .

IV.2.5 Conditions aux limites :

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

À $x = 0$:

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

À $x = d$:

$$\text{La densité de courant des électrons: } j_e(d) = 0 \quad (IV.20)$$

En supposant que tous les électrons sont recueillis à $x = d$, la condition à la limite en $x = d$ est :

$$\frac{dn(x)}{dx} = 0 \quad (IV.21)$$

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

IV.2.6 Equations du courant :

- La densité de courant est donnée par [45]:

$$J = J_{sc} - \frac{q \cdot D \cdot n_0}{L} \tanh\left(\frac{d}{L}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{kTm}\right) - 1 \right) \quad (IV.23)$$

- Densité de courant de court-circuit [45]:

$$J_{sc} = \frac{q \cdot \phi \cdot L \cdot \alpha}{1 - L^2 \cdot \alpha^2} \left(-L \cdot \alpha + \tanh\left(\frac{d}{L}\right) + \frac{L \cdot \alpha \exp(-d \alpha)}{\cosh\left(\frac{d}{L}\right)} \right) \quad (IV.24)$$

Où :

D : Coefficient de diffusion des électrons.

d : Épaisseur du TiO_2 .

L : Longueur de diffusion des électrons donnée par : $L_e = \sqrt{D \cdot \tau_e}$ (IV. 25)

τ_e : Durée de vie des électrons.

n_0 : Concentration électronique à l'obscurité.

α : Coefficient d'absorption de la lumière de la couche poreuse.

q : Charge de l'électron.

ϕ : Intensité lumineuse.

- Le courant photonique :

$$J_{ph} = \frac{q\Phi L\alpha \left[-L\alpha \cosh\left(\frac{d}{L}\right) + \sinh\left(\frac{d}{L}\right) + L\alpha \exp(-d\alpha) \right]}{A(1 - L^2\alpha^2) \cosh\left(\frac{d}{L}\right)} \quad (\text{IV. 26})$$

IV.3 Modélisation de la DSSC avec Matlab (Simulink) :

A l'aide de l'interface Simulink nous avons modélisé la cellule DSSC comme illustré à la figure IV.2, en utilisant les paramètres expérimentaux regroupés dans le tableau IV.1. La caractéristique $J(V)$ que nous avons obtenue est présentée sur la figure IV.3.

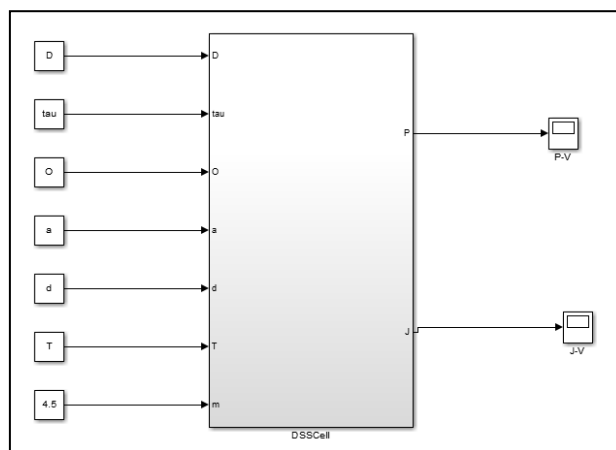


Figure IV.2: Modèle Simulink de la DSSC

- **Paramètres utilisés pour la simulation [45] :**

Tableau IV.1: Paramètres internes de la DSSC

Paramètres	Valeurs
L (cm)	2.2361×10^{-3}
α (cm⁻¹)	5000
m	4.5
D (cm² s⁻¹)	5.0×10^{-4}
n₀	10^{16}
τ (ms)	10
d (μm)	12

IV.4 Validité du model :

Pour valider notre simulation nous avons comparé la courbe obtenue par la simulation avec la courbe expérimentale obtenue par d'autres chercheurs [45]. Nous remarquons qu'il y a un bon accord entre les deux caractéristiques J-V simulée et expérimentale (Figure IV.3), ce qui confirme la validité de notre modèle de simulation.

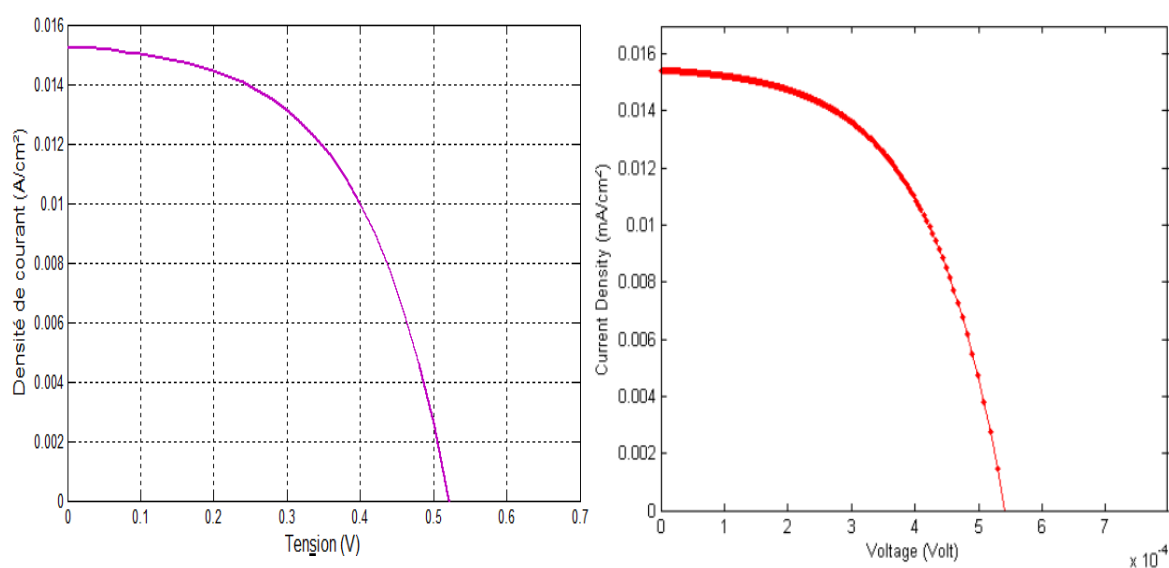


Figure IV.3: Caractéristiques J-V de la DSSC : courbe obtenue par simulation (à gauche) et courbe expérimentale (à droite).

IV.5 Influence des différents paramètres sur les caractéristiques électriques de la DSSC

IV.5.1 Influence de la température

D'après [46], la température et l'intensité lumineuse jouent un rôle crucial sur les performances photovoltaïques et la stabilité des DSSC. L'effet de la variation de température sur les caractéristiques J-V et P-V de la cellule est représenté sur la figure (IV.4). En variant la température de 258 K à 353 K (-15 à 80°C), on peut voir clairement que les caractéristiques J-V et P-V sont sensiblement améliorées au fur et à mesure que la température augmente. En effet, selon l'équation (IV.26), l'excès des photoélectrons ne dépend pas de la température, ce qui explique l'effet négligeable de la température sur le courant photogénéré (Figure IV.4), sa valeur est de 14.5 (mA/cm²). Cependant, la dynamique de l'électron est affectée par l'énergie thermique, donc la tension augmente en fonction de l'augmentation de la température de 0.51 V à 0.71 V. D'après [47], l'augmentation de la température réduit la recombinaison des porteurs dans l'interface dye-photoélectrode qui engendre une augmentation de la V_{co} . Par conséquent, nous observons une croissance de la puissance (étant le produit de la tension et du courant) au point de puissance maximal de 4.2 (mW/cm²) pour T=258 K à 5.7 (mW/cm²) pour 353 K .

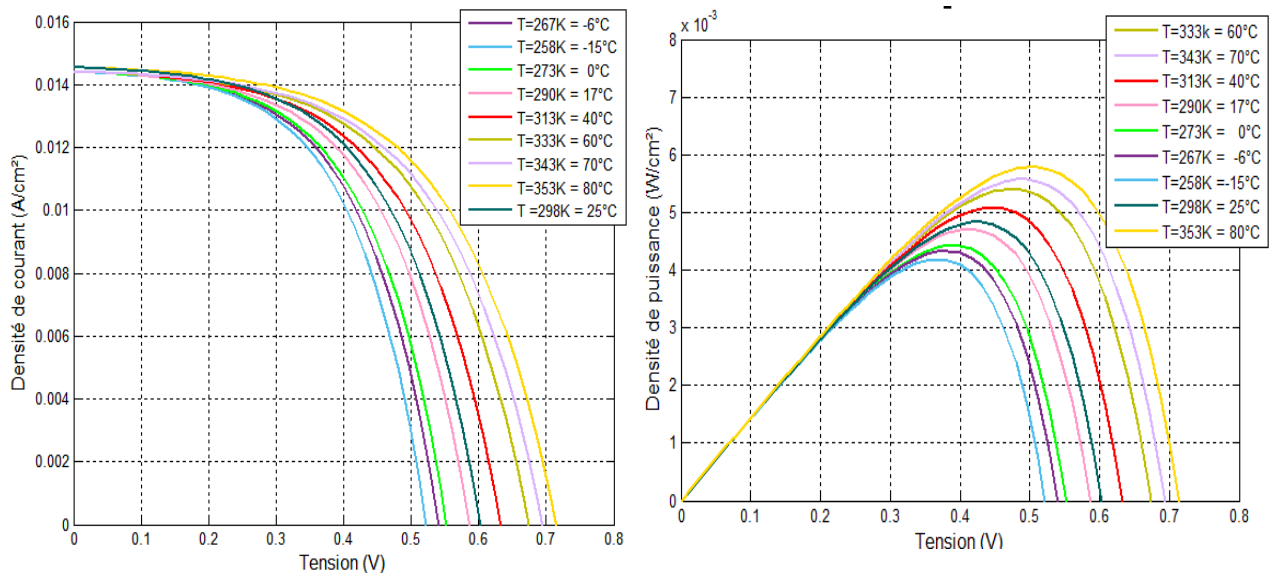


Figure IV.4: Influence de la température sur les caractéristiques J-V et P-V

IV.5.2 Influence de l'intensité lumineuse :

La figure IV.5 montre l'impact de l'intensité lumineuse sur les caractéristiques J-V et P-V des cellules DSSC. Nous observons une croissance de la densité de courant et de la tension lorsque l'intensité de la radiation augmente, ce qui produit une puissance électrique importante à fort éclairage ($\Phi = 1000 \text{ W/cm}^2$) de l'ordre de 4.8 mW/cm^2 correspondant à un courant $J_{cc} = 14 \text{ mA/cm}^2$ comparativement au faible éclairage ($\Phi = 290 \text{ W/cm}^2$) où les valeurs enregistrées pour la puissance et le courant sont respectivement $P = 0.96 \text{ mW/cm}^2$ et $J_{cc} = 4 \text{ mA/cm}^2$.

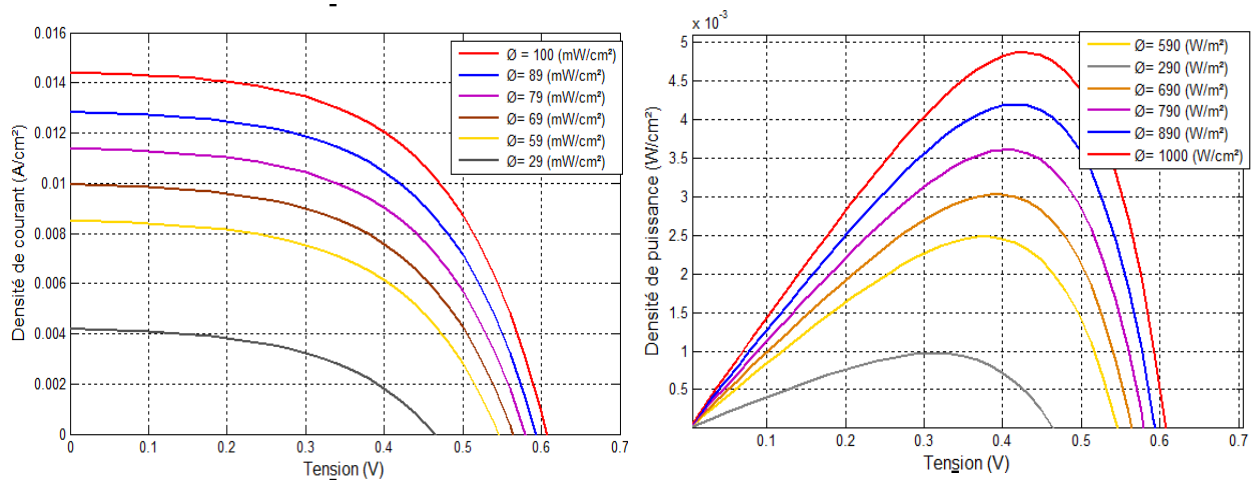


Figure IV.5: Influence de l'intensité lumineuse sur les caractéristiques J-V et P-V

IV.5.3 Influence de l'épaisseur de la couche TiO₂ :

Les résultats montrent que l'augmentation de l'épaisseur de la couche TiO₂ de 2 à 5 μm (Figure IV.6) entraîne une augmentation brusque de la densité du courant de court-circuit J_{sc} qui atteint un maximum de 15.3 mA/cm^2 . Une telle amélioration peut être expliquée par une photogénération électronique. Pour une porosité et une taille de pores données, une augmentation de l'épaisseur de l'électrode augmente directement la surface interne, entraînant une charge de colorant plus élevée [48]. Par conséquent, une électrode plus épaisse peut absorber plus de photons, conduisant à une densité J_{sc} plus élevée.

Au-delà de 5 μm , la puissance diminue en augmentant l'épaisseur de la couche de TiO₂. En effet, si l'épaisseur de l'électrode est supérieure à la profondeur de pénétration de la lumière, le nombre de photons utiles pour la photogénération électronique atteindra la limite et par conséquent le J_{sc} reste stable [49]. De plus, une augmentation de l'épaisseur au delà de la profondeur de pénétration de la lumière produit d'avantage de centres de recombinaison qui entraînent une perte plus élevée d'électrons et par conséquent une réduction progressive de

courant J_{SC} . A travers notre analyse, nous déduisons l'existence d'une épaisseur optimale de la couche de TiO_2 qui est de $5\mu m$ avec la génération d'un photocourant de $14,4\text{ mA/cm}^2$ et une puissance de $4,83\text{ mW/cm}^2$.

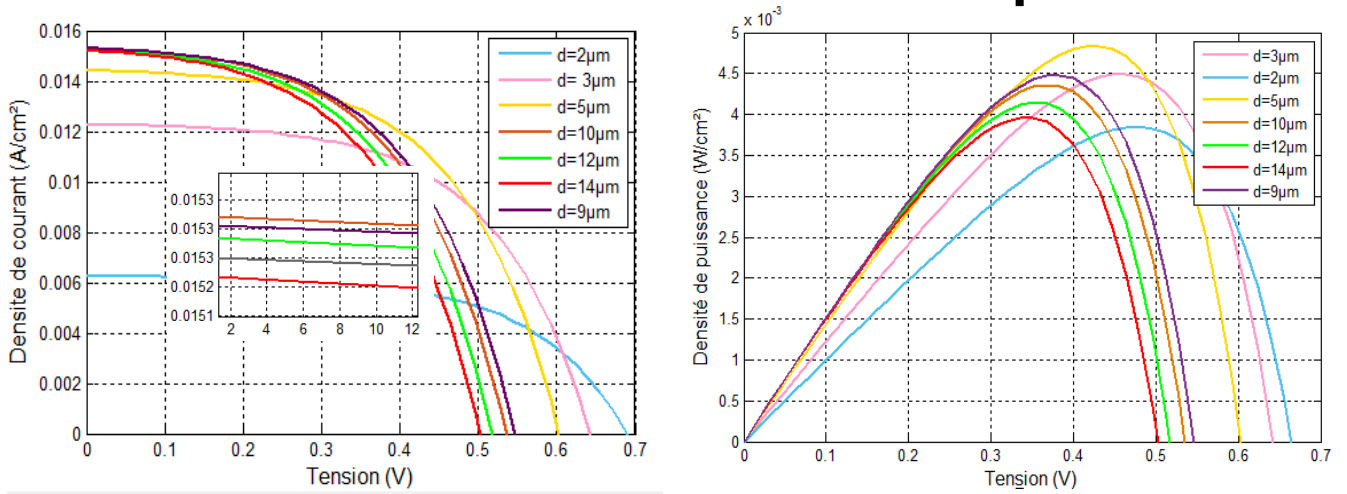


Figure IV.6: Influence de l'épaisseur du TiO_2 sur les caractéristiques J-V et P-V

IV.5.4 Influence du facteur d'idéalité

Le facteur d'idéalité dépend des mécanismes de transport dans la cellule solaire et des mécanismes de recombinaisons de charges. Pour la DSSC, il est de l'ordre de 4 à 4.5, ceci signifie l'existence de recombinaisons assisté par des niveaux de pièges.

Nous constatons (Figure IV.7) que la tension de circuit ouvert augmente de 0.11 V à 0.6 V entrainant une croissance de la puissance maximale de 0.96 mW/cm^2 à $4,8\text{ mW/cm}^2$, lorsque le facteur d'idealité varie de $m=1$ à $m=5$.

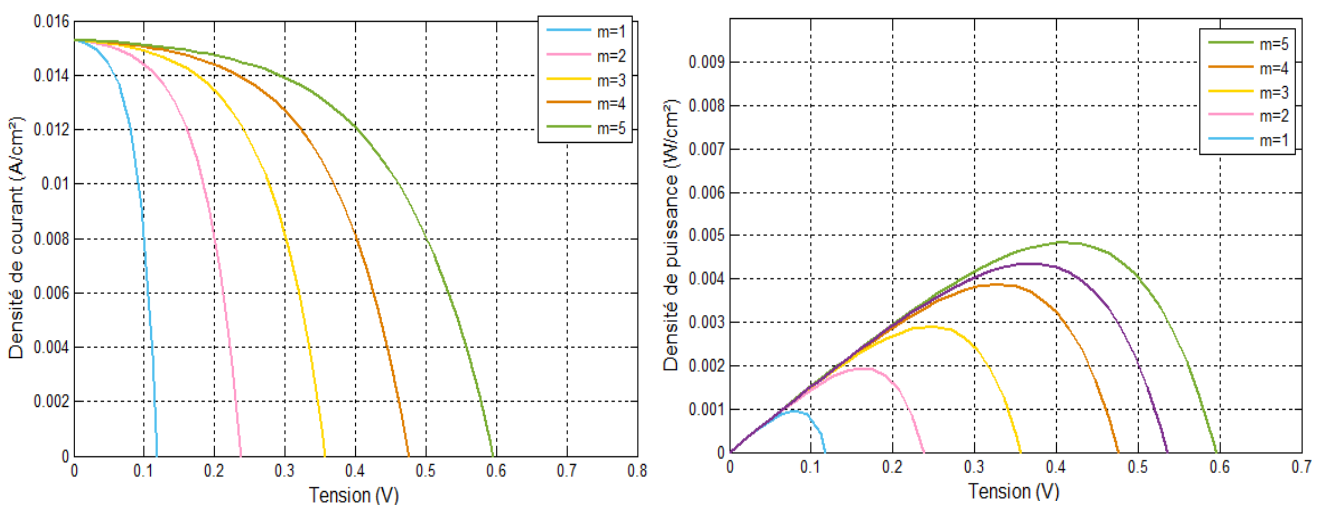


Figure IV.7: Influence du facteur d'idéalité sur les caractéristiques J-V et P-V

IV.5.5 Influence du coefficient d'absorption lumineuse :

On a injecté plusieurs valeurs du coefficient d'absorption au model mathématique et on a constaté qu'une faible valeur entraîne une diminution de la densité du courant photogénéré (pour $a=2000\text{ cm}^{-1}$, $J_{sc}=12.3\text{ mA/cm}^2$) tandis qu'une valeur élevée permet de l'augmenter (pour $a=7000\text{ cm}^{-1}$, $J_{sc}=14,9\text{ mA/cm}^2$). Cela engendre une croissance du point maximum de puissance de 2,45 à 3,17 mW/cm² pour des valeurs du coefficient d'absorption allant de 2000 cm⁻¹ à 7000 cm⁻¹ (Figure IV.8). Cela s'explique par le fait qu'un coefficient d'absorption élevé entraîne une absorption d'une plus grande quantité de photons permettant de générer, par conséquent, un plus grand nombre d'électrons.

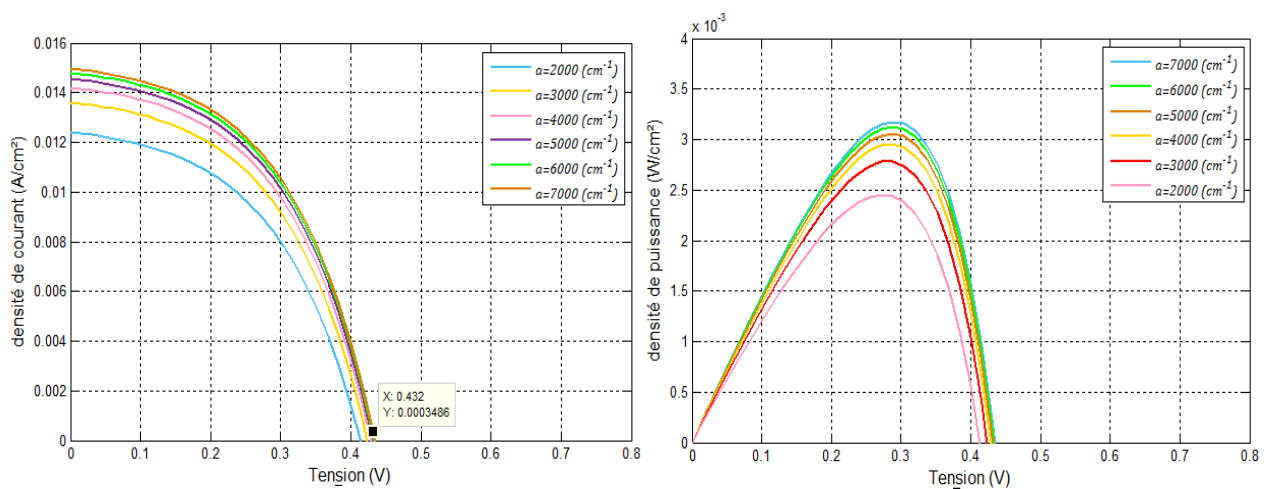


Figure IV.8: Influence du coefficient d'absorption.

IV.5.6 Influence du coefficient de diffusion des électrons :

Lorsque le coefficient de diffusion (D) augmente, la longueur de diffusion des électrons augmente également comme l'indique l'équation (IV.25). Par conséquent, plus d'électrons peuvent être collectés, ce qui entraîne une densité de courant plus élevée qui atteint un maximum de 15 mA/cm² correspondants à une puissance de 4,9 mW/cm² (Figure IV.9).

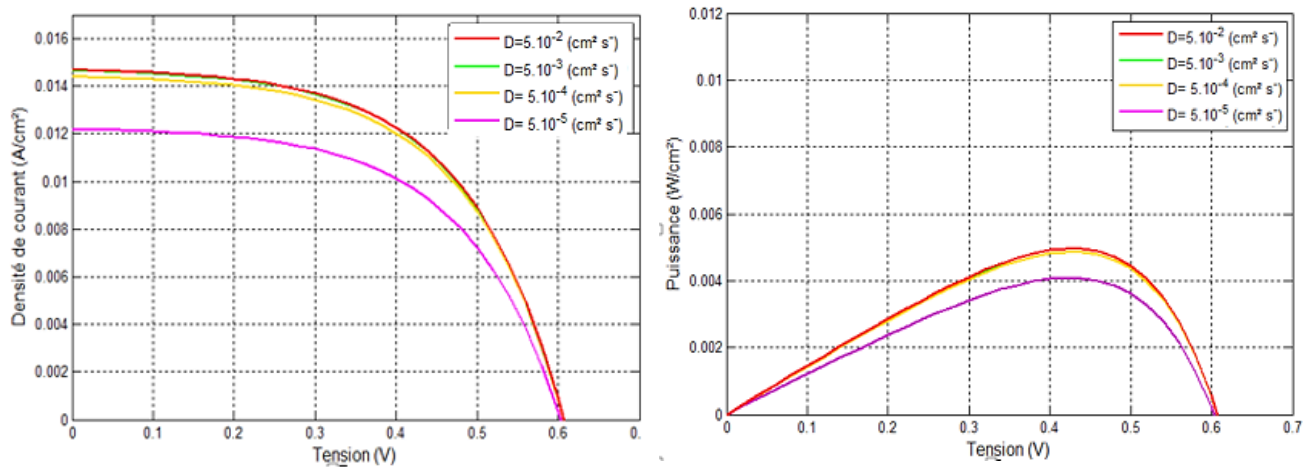


Figure IV.9: Influence du coefficient de diffusion des électrons sur les caractéristiques J-V et P-V

IV.5.7 Influence de la durée de vie des électrons

L'évolution des caractéristiques P-V et J-V en fonction de la durée de vie τ est présentée à la figure IV.10. Semblable à D , un τ plus élevé implique une longueur de diffusion électronique plus longue qui permettrait d'augmenter la densité du photocourant et le rendement de la cellule. Lorsque la longueur de diffusion est supérieure à celle requise, une augmentation supplémentaire de τ n'augmente pas davantage la densité de courant (Figure IV.10). Cependant, différent de D , τ est directement lié à la recombinaison d'électrons avec des ions dans l'électrolyte, comme indiqué par l'équation (IV.10). Une augmentation de τ diminue directement le taux de recombinaison, entraînant une densité électronique plus élevée dans l'électrode de TiO_2 et donc une tension de V_{co} plus élevée. Ainsi, la puissance de sortie, qui est égale à la multiplication de la densité de courant et de la tension, augmente avec l'augmentation de τ .

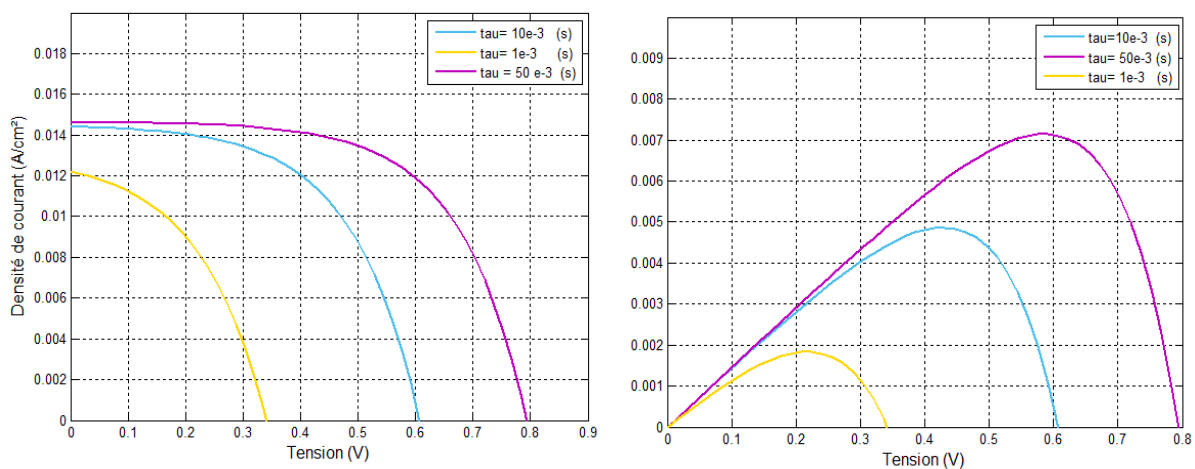


Figure IV.10: Influence de la durée de vie des électrons sur les caractéristiques électriques.

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons présenté un modèle mathématique de la cellule solaire DSSC, permettant de simuler les paramètres internes de la cellule et étudier leur influence sur les caractéristiques J-V et P-V.

Selon les résultats de simulation obtenus, la puissance maximale des cellules DSSC augmente significativement avec l'augmentation de l'intensité lumineuse et de la température.

Cette étude nous a permis de définir les paramètres d'une cellule solaire DSSC optimisée, dont la caractéristique J-V est présentée à la figure IV.11, à savoir :

$L = 14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, $\alpha = 6000 \text{ cm}^{-1}$, $m = 4.5$, $D = 50 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $d = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $n_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

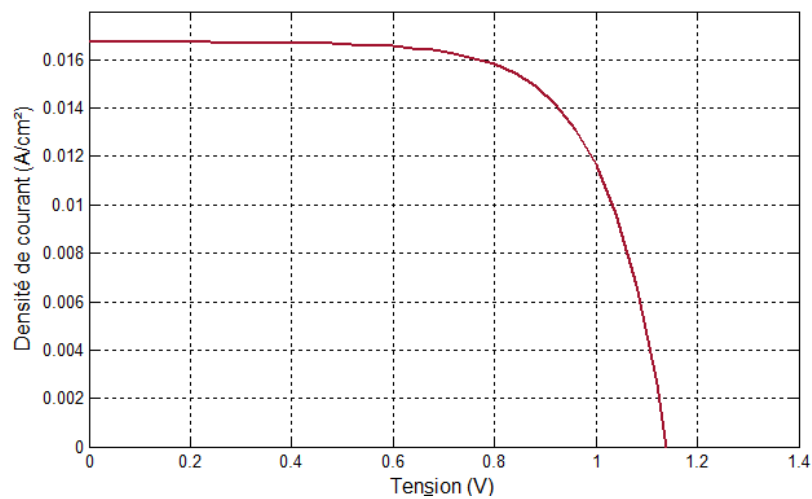


Figure IV.11: Caractéristique J-V de la cellule solaire DSSC optimisée

Cette cellule possède les caractéristiques suivantes :

$$J_{sc} = 16.7 \text{ mA/cm}^2.$$

$$V_{co} = 1.12 \text{ V}.$$

$$P_{max} = 13 \text{ mW/cm}^2.$$

Le rendement de la cellule est calculé par la relation suivante :

$$\eta_{dssc} = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{P_i}$$

$$\eta_{dssc} = 13 \text{ \%} .$$

$$FF = 72 \text{ \%} .$$

L'optimisation des paramètres internes de la cellule DSSC nous a permis d'obtenir un rendement de 13% par simulation qui est similaire au rendement expérimental publié par d'autres chercheurs [1], ce qui confirme la validité et la justesse de notre modèle de simulation.

Références bibliographiques

- [41] Jorg Ferber, Rolf Stangl , Joachim Luther, "An electrical model of the dye-sensitized solar cell", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 53 (1998) pp. 29-54.
- [42] Södergren S, Hagfeldt A et al, "Current Density Versus Potential Characteristics of Dye-Sensitized Nanostructured Semiconductor Photoelectrodes", *J. Phys. Chem. B* 108, (2004), pp. 5282–5293.
- [43] Topic, M., Čampa, A., Filipić, M., Berginc, M., Krasovec, U.O., Smole, F., 2010. Optical and electrical modeling and characterization of dyesensitized solar cells. *Curr. Appl. Phys.* 10 (3), S425–S430
- [44] Gacemi, Yahia, Cheknane, Ali, Hilal, Hikmat S., 2013. Simulation and modelling of charge transport in dye-sensitized solar cells based on carbon nano-tube electrodes. *Phys. Scripta* 87, 035703 (11pp).
- [45] Alvin Muhammad Habieb *et al* 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1025 012001.
- [46] M. Berginc, U. Opara Krasovec, M. Hocevar, M. Topic, Performance of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids: effect of temperature and iodine concentration, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7155–7159.
- [47] M. Berginc, U. Opara Krasovec, M. Hocevar, M. Topic, Performance of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids: effect of temperature and iodine concentration, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7155–7159.
- [48] Meng ni, Michael k. h. leung and Dennis y. c. Leung, Theoretical modelling of the electrode thickness effect on maximum power point of dye-sensitized solar cell, *the canadian journal of chemical engineering*, volume 86, february 2008.
- [49] Roberto Go´meza,, Pedro Salvador, Photovoltage dependence on film thickness and type of illumination in nanoporous thin film electrodes according to a simple diffusion model, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 88 (2005) 377–388.

Conclusion générale

Ce travail concerne une modélisation de la cellule solaire Grätzel en vue d'une optimisation de sa structure afin d'obtenir de bonnes caractéristiques électriques. Nous avons fait, dans un premier temps, une revue bibliographique approfondie sur les cellules solaires à colorant et nous nous sommes intéressés, dans un deuxième temps, à sa modélisation mathématique à l'aide du logiciel de simulation Matlab/Simulink en étudiant l'influence de différents paramètres internes de cette cellule sur ses caractéristiques J-V et P-V.

Le fonctionnement de la cellule solaire sensibilisée à colorant dite cellule Grätzel repose sur l'injection efficace des électrons du colorant dans la couche de dioxyde de titane et sur l'oxydo-réduction cyclique du colorant et du couple redox.

Dans le cadre du travail de simulation, nous avons présenté, dans une première partie, le circuit équivalent de la cellule et procédé à la modélisation mathématique de sa caractéristique I-V. Ce qui nous a permis d'étudier l'influence de la résistance série et shunt sur ses caractéristiques électriques. Il est intéressant de noter que les performances photovoltaïques de ces cellules Grätzel sont améliorées d'autant plus que la résistance série est petite et la résistance shunt est grande.

Nous avons effectué, dans une seconde partie, une simulation de la cellule solaire DSSC en se basant sur un modèle mathématique (équations de continuités, équations de transport, conditions aux limites et équations de courant) qui est suivie d'une analyse rigoureuse de l'influence des différents paramètres internes sur ses caractéristiques J-V et P-V. Nous avons constaté une décroissance de la tension de circuit ouvert avec l'augmentation de l'épaisseur du TiO_2 et déterminé une épaisseur optimale de $5 \mu\text{m}$.

Le coefficient d'absorption et la durée de vie des électrons agissent sur la densité du courant de court-circuit de manière que l'augmentation de leurs valeurs entraîne une augmentation de la densité électronique du fait qu'un nombre plus important de photons peuvent pénétrer dans la cellule et sont convertis en électrons, ce qui engendre une augmentation du rendement photovoltaïque.

La température et l'irradiance ont un impact positif sur la cellule DSSC car de telles augmentations vont avoir tendance à élever le point de puissance maximal.

En optimisant les paramètres internes de la cellule DSSC, nous avons abouti à un rendement de conversion photovoltaïque de 13% qui concorde avec les travaux expérimentaux [1].

Résumé:

Le marché du photovoltaïque a assisté ces dernières années à la renaissance de la technologie des cellules solaires sensibilisées à colorant dans leurs rangs. Leurs processus de fabrication simple et leurs coûts de fabrication moindres leur ont permis de prendre place dans le marché. Ces cellules présentent un principe de fonctionnement complexe et différent des autres technologies photovoltaïques. Dans notre travail nous avons procédé à une modélisation électrique et mathématique à l'aide du logiciel Matlab Simulink et avons étudié l'influence de la variation des paramètres internes sur les caractéristiques J-V et P-V. Pour finir nous avons optimisé le rendement d'une cellule.

Abstract:

The photovoltaic market has witnessed these last years the return of sensitized dye-sensitized solar cell technology to their ranks. Their simple manufacturing processes and lower manufacturing costs allowed them to take a place in the market. These cells have a complex operating principle and different from other photovoltaic technologies. In our work we proceed to an electrical and mathematical modeling using the software Matlab Simulink and have studied the influence of the variation of the internal parameters on the characteristics J-V and P-V. Finally, we optimize the performance of a cell.

Mot clés : DSSC - cellules solaires à colorant - Dye Sensitized Solar Cell - cellules Grätzel - cellules solaires à pigment photosensible - photoélectrochimique