

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE L'ELECTRONIQUE**

Thèse de Doctorat de Science
Spécialité : Semi-conducteurs et systèmes électroniques

Présentée par **BOUCHEKOUF SELOUA**

MODELISATION NUMERIQUE DES OPVC DANS LES SYSTEMES EnR

Devant le jury ci-dessous :

Président : M. Remram, Professeur, Université de Constantine
Rapporteurs : M. Marir, Professeur, Université de Constantine
Examineurs : C. Azizi, Professeur, Université d'Om-Elbouaghi
A. Chaker, Professeur, Université de Constantine
R. Guemini, Maître de Conférence, Université d'Om-Elbouaghi
Invité A. Hamidat, Maître de recherche, CDER, Alger

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE L'ELECTRONIQUE**

Thèse de Doctorat
Spécialité : Semi-conducteurs et systèmes électroniques

Présentée par **BOUCHEKOUF SELOUA**

MODELISATION NUMERIQUE DES OPVC DANS LES SYSTEMES EnR

**La soutenance aura lieu le : 28/02/2010 à 9h
(5^{ème} étage de la tour)**

Devant le jury ci-dessous :

Président : M. Remram, Professeur, Université de Constantine
Rapporteurs : M. Marir, Professeur, Université de Constantine
Examineurs : C. Azizi, Professeur, Université d'Om-Elbouaghi
A. Chaker, Professeur, Université de Constantine
R. Guemini, Maître de Conférence, Université d'Om-Elbouaghi
Invité A. Hamidat, Maître de recherche, CDER, Alger

Le public est cordialement invité

Nomenclature

$D_n = \frac{\mu_n KT}{q}$	Constante de diffusion des électrons.
$D_p = \frac{\mu_p KT}{q}$	Constante de diffusion des trous.
μ_n	Mobilité des électrons.
μ_p	Mobilité des trous.
$\Delta n = n - n_e$	Densité de excitons générés (les électrons), n_e : la densité à l'équilibre.
τ_n	La durée de vie des porteurs minoritaires de la région p (les électrons).
$\Delta p = p - p_e$	La densité des trous générés, p_e : la densité à l'équilibre.
τ_p	La durée de vie des porteurs minoritaires de la région n (les trous).
G_n	Le taux de la génération des é.
G_p	Le taux de la génération des e^+ .
$\Phi_i(\lambda)$	Le flux des photons incidents par $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ par unité de longueur d'onde.
R	Coefficient de réflexion.
α_1	Le coefficient d'absorption dans le dérivé d'oligothiophène.
x_b	L'épaisseur de la couche D5P.
L_p	La longueur de diffusion des e^+ .
S_n	La vitesse de recombinaison des électrons à la surface.
α_2	Le coefficient d'absorption dans le D5P.
S_p	La vitesse de recombinaison des trous au contact arrière.
L_n	La longueur de diffusion des e^-
L_p	La longueur de diffusion des e^+
I	Courant
I_{sc}	Courant de court-circuit
J	Densité de courant
V	Tension
V_{oc}	Tension à circuit ouvert

FF	Facteur de forme.
η	Rendement.
ϕ_m	Le travail de sortie d'un métal.
$E_{f,m}$	niveau de Fermi du métal.
ϕ_{sc}	le travail de sortie d'un SC.
$E_{f,sc}$	le niveau de Fermi du SC.
$A_{Esc,}$	l'affinité électronique du semiconducteur ($A_{Esc,} = \chi_1 = \chi_2$ pour les hétérojonctions).
W	la largeur de la zone de déplétion de la jonction.
E_{bi}	Le champ électrique interne de la jonction.
$V_{bi}=V_d$	la tension de diffusion dans la jonction
ΔE_{c_n}	la différence d'énergie entre les bandes de conduction des régions neutres
ΔE_{c_v}	La différence d'énergie des bandes de valence.
HOMO	le niveau haut de la bande de valence dans le matériau organique.
LUMO	le niveau bas de la bande de conduction dans le matériau organique.
I_p	l'énergie d'ionisation.
E_{ex}	l'énergie électronique de l'exciton.
B_{ex}	l'énergie de liaison de l'exciton.
I_{ph}	le photocourant.
R_s	la résistance interne.
R_{sh}	la résistance shunt.
I_{sh}	le courant shunt
I_d	Le courant dans la diode.
I_{max}	le courant maximal.
V_{max}	la tension maximale.
λ	la longueur d'onde.
P_i	la puissance incidente.

Sommaire

Introduction.....	1
1.Le Rayonnement solaire et la conversion photovoltaïque.....	4
Introduction	
1.1 L'effet photovoltaïque et le rayonnement solaire.....	4
1.1.a L'effet photovoltaïque.....	4
1.1.b Le rayonnement solaire et le nombre de masse d'air.....	5
1.2 La conversion photovoltaïque.....	7
1.2.1 Interaction photon-électron.....	7
1.2.2 Absorption- Génération optique de paires électron-trou.....	9
1.2.3 Recombinaison.....	11
1.2.3.a Les recombinaisons en surface.....	11
1.2.3.b Les recombinaisons en volume.....	12
1.3. La jonction Métal / Semi-conducteur.....	12
1.4. Les Jonctions p-n et les hétérojonctions.....	14
1.4.1 Jonction p-n.....	14
1.4.2 Les hétérojonctions.....	16
1.4.2.a. Diagramme de bande d'énergie.....	17
1.5 Les principales filières des cellules photovoltaïques.....	23
Conclusion.....	27
2. Les cellules photovoltaïques organiques(Les OPVC)	28
Introduction.....	28
2.1.Les semi-conducteurs organiques.....	28
2.2.Définitions.....	29
2.2.1. Les polymères.....	29
2.2.2. Les oligomères.....	29
2.2.3. Les petites molécules.....	30
2.2.4. Les systèmes Conjugués Linéaires (système π conjugué)	30
2.2.5. Les niveaux LUMO HOMO et les bandes d'énergie.....	30
2.2.6. Le donneur(D) et l'accepteur(A)	31

2.3. Dopage et transport de charges.....	32
2.4 Processus physiques de la conversion photovoltaïque.....	33
2.4.1. Absorption de photons : η_A	33
2.4.2 Génération des excitons.....	34
2.4.3 Diffusion des excitons-Transfert d'énergie intermoléculaire.....	35
2.4.4 Dissociation des excitons.....	35
2.4.5 Transport et collecte des charges.....	36
2.5 Grandeurs caractéristiques.....	37
2.5.1 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	37
2.5.2 Circuit électrique équivalent.....	38
2.5.2.a Caractéristique idéale.....	39
2.5.3 Paramètres Photovoltaïques extraits de la caractéristique I-V.....	39
2.6 Description des cellules solaires organiques.....	41
2.6.1 Matériaux pour les cellules solaires organiques	41
2.6.2 Les architectures des cellules solaires organiques.....	44
2.6.2.a Cellules monocouches (Schottky)	44
2.6.2.b Cellules de types hétérojonction bicouche.....	44
2.6.2.c Cellules de type hétérojonction en volume.....	47
Conclusion.....	49
3. Simulation de la cellule solaire organique MPP/ZnPc.....	51
3.1 Introduction.....	51
3.2 La cellule bicouche MPP/ZnPc.....	52
3.2 Calcul du courant de la cellule MPP/ZnPc.....	52
3.2.1 Calcul du courant dans le MPP (n)	54
3.2.2 Calcul du courant dans le ZnPc(p)	55
3.2.3 Le courant dans la zone active (I _g)	57
3.3. La caractéristique I(V)	62
3.4 Insertion de la couche composite ZnPc/C60.....	64
Conclusion.....	65
4. Simulation de la cellule a heterojonction D/A ; nouveau derive d'oligothiophene / derive de perylene(D5P)	66

Introduction.....	66
4.1 Simulation de la cellule à hétérojonction D/A (nouveau dérivé d'oligothiophène en étoile (OT)/dérivé de pérylène (D5P))	66
4.1.1. Elaboration des cellules.....	68
4.1.1.a L'électrode d'ITO.....	68
4.1.1.b Evaporation sous vide.....	70
4.1.1.c L'électrode LiF.....	72
4.2. Calcul du courant de la cellule dérivé d'oligothiophène (OT)/D5P.....	73
4.2.1. Calcul du courant dans le dérivé d'oligothiophène (OT) (p)	74
4.2.2. Calcul du courant dans le dérivé de pérylène(D5P) (n)	75
4.2.3. Le courant dans la couche active (I _g)	77
4.3. La caractéristique I(V)	80
4.4. Optimisation de l'épaisseur de donneur.....	81
4.4.1. Le photocourant de la cellule.....	81
4.4.2. La caractéristique I(V)	82
4.5. Comparaison.....	84
Conclusion.....	85
Conclusion générale.....	86
Références bibliographiques.....	88
Annexes.....	95

Introduction Générale

L'énergie solaire est l'énergie renouvelable par excellence. Respectueuse de l'environnement, elle présente de nombreux avantages spécifiques en raison notamment de l'épuisement prévisible des ressources d'énergies fossiles et de la montée des problèmes liés à la dégradation de l'environnement.

L'essor de l'électricité photovoltaïque est lié à celui de l'activité spatiale qui s'est développée au cours des années 60. A l'origine limitée à des applications en site isolé (production d'électricité individuelle, balises, mobilier urbain) la production de l'énergie solaire pourrait à terme s'étendre à de nombreux autres secteurs dans le contexte plus général de développement d'une électronique « plastique » ou souple.

Le principe de l'effet photovoltaïque repose sur la technologie des semi-conducteurs avec la création d'électricité à partir de photons. Aujourd'hui la technologie la plus répandue est celle qui utilise le silicium comme matériau actif. Les cellules produites industriellement atteignent des rendements de conversion de 15 % en moyenne (modules à 11-12 %). Au laboratoire, les meilleurs rendements atteints sont de l'ordre de 24 % avec du silicium monocristallin. Cependant, la purification et les traitements du silicium conduisent à des coûts très élevés de production qui constituent aujourd'hui un frein important au développement du photovoltaïque. Depuis 30 ans, le coût de l'énergie photovoltaïque a pourtant diminué de 22 €/W-1 à 4 €/W-1 mais ce coût reste encore trop élevé pour influencer fortement le marché de l'énergie. L'objectif est d'atteindre le coût de 1 €/W-1 dans les dix ans à venir. Dans l'objectif de réduire davantage le coût de fabrication des cellules, les équipes de recherche travaillent aujourd'hui sur la fabrication de cellules photovoltaïques à base de silicium multicristallin ou amorphe. La recherche de nouveaux semiconducteurs inorganiques destinés à la conversion photovoltaïque porte actuellement sur des composés comme le tellure de cadmium (CdTe) ou les chalcopyrites CuInSe_2 (CIS) et CuInGaSe_2 (CIGS).

Pour atteindre finalement un rapport coût/performance le plus bas possible de nouvelles technologies à base de matériaux organiques sont également développées. Les matériaux organiques semi-conducteurs présentent en effet des facilités de fabrication et de mise en oeuvre (par techniques d'impression) qui permettraient de diminuer fortement les coûts de production et d'obtenir également des cellules de

grande surface et légères. D'autre part cette filière pourrait conduire au développement de cellules sur substrats flexibles (au même titre que le silicium amorphe) ouvrant ainsi la place à de nouvelles applications. Au cours des vingt dernières années, les semi-conducteurs organiques et en particulier les matériaux issus de systèmes conjugués étendus, comme les polymères et oligomères conjugués, ont fait l'objet d'une intense activité de recherche, motivée à la fois par les problèmes fondamentaux posés par leurs propriétés électroniques spécifiques et par leur multiples applications technologiques potentielles. Un des facteurs limitant le développement de tels dispositifs est la stabilité des matériaux organiques. Aujourd'hui les panneaux solaires à base de silicium sont garantis 25 ans alors que les premières cellules organiques performantes durent moins de 5000 heures.

Différentes technologies au sein même des cellules photovoltaïques organiques sont aujourd'hui en cours de développement :

- les cellules « sensibilisées avec des colorants » dites cellules Grätzel.
- les cellules à base de composites organique – inorganique.
- les cellules tout organique composées de deux matériaux organiques.

Dans ce travail, nous sommes intéressés aux cellules photovoltaïques tout organique à hétérojonction D/A. nous avons abordé deux types de ces cellules, une cellule à base des petites molécules de phtalocyanine et de pérylène la deuxième à base d'oligomère et dérivé de pérylène, les deux matériaux composant les deux couches donneur et accepteur du dispositif.

Le premier chapitre est une présentation du rayonnement solaire et l'étude de la conversion photovoltaïque. Nous allons rappeler les principes d'une cellule photovoltaïque et quelques équations de fonctionnement, basés essentiellement sur la jonction p-n ou l'hétérojonction et sur la jonction métal / semiconducteur. Ces principes initialement adaptés aux semi-conducteurs inorganiques

Un deuxième chapitre est consacré à la découverte de la filière des cellules photovoltaïques organiques par donner les différentes notions de base, les mécanismes et processus physiques de ces cellules, de présenter le fonctionnement et les grandeurs

caractéristiques des cellules organiques enfin les divers matériaux et architectures rencontrés dans les cellules organiques.

Les troisième et quatrième chapitres, sont portés sur la simulation de deux types de cellules photovoltaïques organiques d'hétérojonction D/A, nous avons élaboré un modèle numérique basé sur la résolution des équations de continuités qui a donné des résultats en bon accord avec la littérature et qui a permis, en outre une meilleure maîtrise des performances des cellules organiques. Le troisième chapitre a porté sur la simulation de la cellule solaire organique à base de pigment méthyle pérylène (MPP) et le phtalocyanine de zinc (ZnPc). Le quatrième chapitre est consacré pour l'hétérostructure solaire organique de type oligomère/petite molécule basée sur un nouveau système π -conjugué dérivé d'oligothiophène avec le dérivé de pérylène (D5P).

Le Rayonnement Solaire et la Conversion Photovoltaïque

1. LE RAYONNEMENT SOLAIRE ET LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE

Introduction

La conversion directe de la lumière en énergie électrique s'obtient par l'intermédiaire des cellules solaires, selon un processus appelé couramment effet photovoltaïque. Pendant lequel les photons du rayonnement solaire qui sont absorbés cèdent leur énergie aux électrons de la matière.

Une cellule solaire est ainsi constituée d'un matériau absorbant et d'une structure collectrice. Suivant la nature de l'environnement dans lequel est placée la cellule solaire (l'espace où la terre), elle va avoir des caractéristiques électriques différentes. Ceci est dû au fait que la lumière qui arrive à la surface de la terre est filtrée par l'atmosphère terrestre.

Ce chapitre traite le rayonnement solaire et les distributions du spectre solaire, ainsi que l'étude de la conversion photovoltaïque; le mécanisme d'absorption de la lumière par un semiconducteur et la génération des paires e^-e^+ , Nous allons rappeler les principes d'une cellule photovoltaïque et quelques équations de fonctionnement, basés essentiellement sur la jonction p-n ou l'hétérojonction et sur la jonction métal / semiconducteur. Initialement adaptés aux semi-conducteurs inorganiques, ces principes ont été appliqués aux semi-conducteurs organiques malgré leurs grandes différences.

1.1 L'effet photovoltaïque et le rayonnement solaire

1.1.a L'effet photovoltaïque

La conversion photovoltaïque se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable.

Lors de l'absorption de la lumière, la génération des paires électron-trou ainsi que la séparation de ces porteurs de charges constituent un processus important non seulement pour les mesures et la détection de lumière (photodétecteurs) mais aussi pour la conversion de la lumière en énergie chimique (photosynthèse) et en énergie électrique (cellules solaires).

1.1.b Le rayonnement solaire et le nombre de masse d'air

Le rayonnement reçu par la terre en incidence normale avoisine les 1400 W/m² avant d'aborder la couche atmosphérique. En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre. La couche d'ozone, par exemple, absorbe une partie du rayonnement sur une large bande de l'ultraviolet au visible, et l'oxygène présente deux bandes étroites d'atténuation vers 690 et 760 nm. La vapeur d'eau enfin possède de nombreuses bandes d'absorption dans le visible et encore plus dans l'infrarouge. Le flux énergétique reçu au sol se réduit alors à 1000 W/m² avec un spectre décalé vers le rouge.

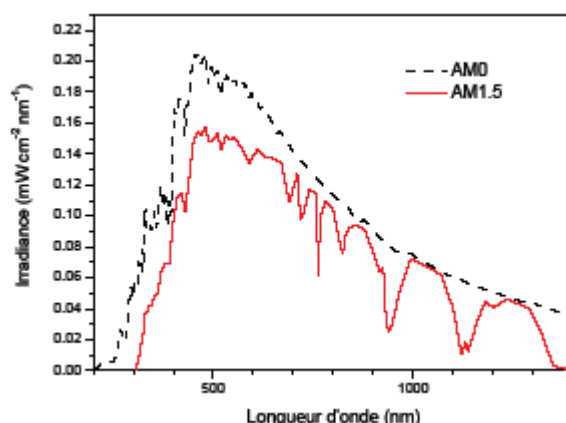


Figure 1.1: Spectre d'émission solaire sous AM₀ et AM_{1.5}. [1]

Le rayonnement solaire émis sous forme de radiations électromagnétiques s'étend de l'ultraviolet à l'infrarouge (soit une longueur d'onde qui s'échelonne de 0,4 à 4 μm).

Les modifications apportées au rayonnement direct par l'atmosphère dépendent directement de l'épaisseur d'air traversée et donc de la hauteur du soleil. On prend pour référence unité l'épaisseur verticale de l'atmosphère moyenne (épaisseur réduite à 7.8 km) [2]. On suppose cette couche plane et stratifiée

horizontalement et on admet un trajet rectiligne des rayons lumineux. La longueur de ce trajet est donc (figure I-2):

$$OM = \frac{OA}{\sin(h)} \quad (1-1)$$

A une pression p différente de 1013 mbars et à une altitude z (km), on désigne par « masse atmosphérique » ou « nombre d'air-masse » le nombre m obtenu en posant $OA=1$:

$$m = \frac{p}{1013} \frac{1}{\sinh} \exp\left(\frac{-z}{7.8}\right) \quad (1-2)$$

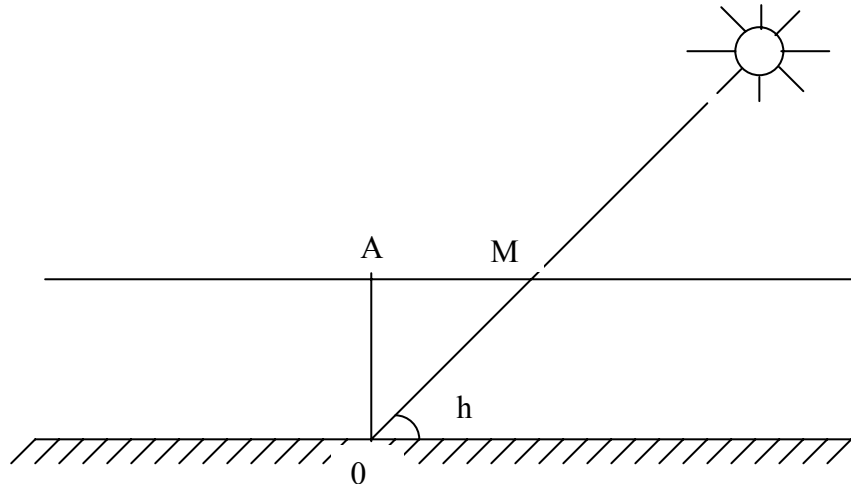


Figure 1.2 : Définition du nombre d'air masse en première approximation (terre plate), $m = \frac{1}{\sin(h)}$ [2].

Dans les cas usuels la relation (1-1) est suffisante donc :

$$m = \frac{1}{\sin(h)} \quad (1-3)$$

Partant de là, le spectre solaire est subdivisé en plusieurs « masse d'air » de l'anglais « air mass (AM) ».

- Lorsque le soleil à Zenith ; on dit qu'on a les conditions AM₁ car les rayons lumineux traversent une atmosphère unité de 7,8 km (AM₁ : nombre air mass 1 car $m = \frac{1}{\sin(90^\circ)} = 1$), soit une puissance incidente de 92,5 mW/cm².
- Avec un soleil à 30° sur l'horizon, on obtient les conditions AM₂ ($m = \frac{1}{\sin(30^\circ)} = 2$), la puissance incidente est de 69,1 mW/cm².
- AM₀ correspond aux conditions hors atmosphère. Quand le soleil fait un angle de 48° par rapport au zénith, la lumière incidente est dite AM_{1.5}. Le nombre de masse d'air caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire (83.3 mW/cm² pour AM_{1.5}) et de plus, sert de standard pour quantifier les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques. Les conditions standards de caractérisation sont définis par les normes IEC-60904 de l'International Electrotechnical Commission (IEC) selon une distribution spectrale AM_{1.5} global (somme des rayonnements directs et diffus), d'intensité 100mW/cm² et pour une température de cellule de 25°C[2, 3].

Au sol, le rayonnement solaire a au moins deux composantes: une composante directe et une composante diffusé (rayonnement incident diffusé ou réfléchi par un obstacle : nuages, sol) formant le rayonnement global. La Figure 1.1 montre le spectre d'émission solaire sous AM_{1.5} global normalisé à 100 mW/cm² [4].

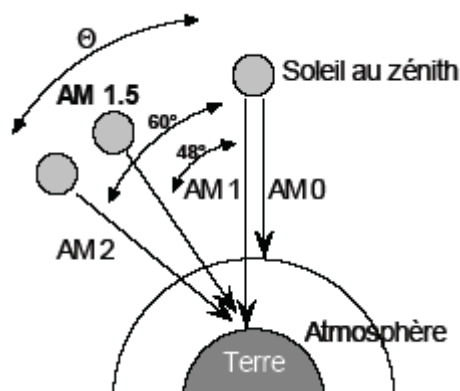


Figure 1.3: Définition de la norme AM [1].

1.2. La conversion photovoltaïque

1.2.1 Interaction photon-électron (concept de base de la cellule photovoltaïque)

Les trois grandes familles de matériaux sont les métaux, les isolants et les semiconducteurs. Leur interaction avec un rayonnement est différente pour chacun. Quand un photon interagit avec un électron, il lui transfère intégralement son énergie, seulement s'il existe un niveau énergétique final de l'électron qui soit autorisé et libre[3].

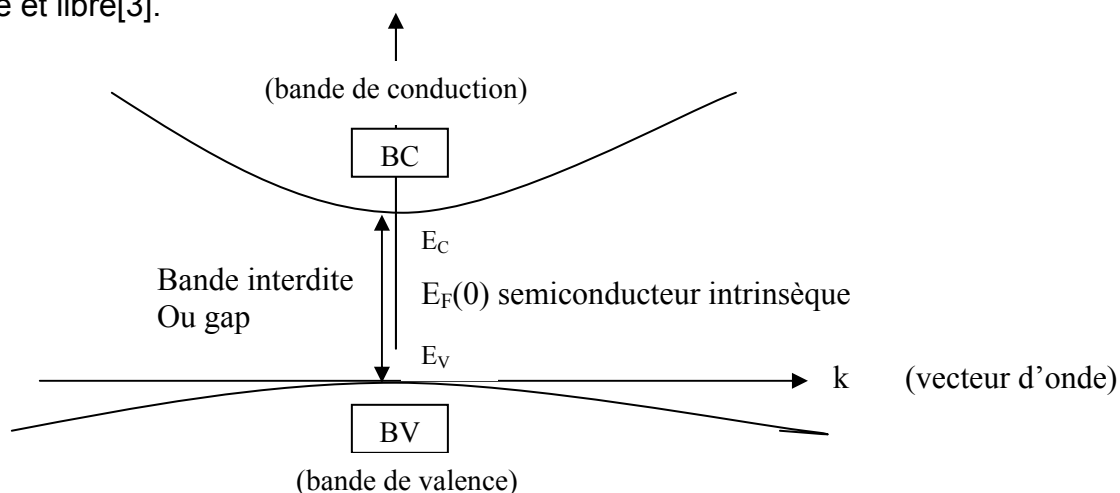


Figure 1.4 : Schéma de bande de valence, de conduction, et interdite ou gap d'un semiconducteur [5,6].

Dans un métal, le niveau de Fermi $E_F(0)$ se trouve dans la bande de conduction, et les électrons de cette bande suffisent pour expliquer le courant électrique ; dans un semi-conducteur ou dans un isolant $E_F(0)$ est dans la bande interdite (Figure 1.4) et a priori il n'y a pas d'électrons dans la bande de conduction ; un électron qui arrive, venant de la bande de valence, laisse dans cette dernière bande un trou ou lacune. Pour un métal ou un semiconducteur dégénéré n, $E_F(0)$ est dans B_C , par contre, si le semiconducteur est de type p, $E_F(0)$ est proche de E_V .

Dans un métal, tous les niveaux au dessus du niveau de Fermi sont libres mais l'électron excité revient directement dans son état initial en transformant l'énergie en chaleur. Il n'est pas possible de convertir l'énergie reçue autrement qu'en chaleur.

Dans un isolant, un photon interagit avec un électron seulement s'il peut lui donner une énergie supérieure au gap E_g du matériau, pour atteindre les premiers états libres situés au moins 5 eV plus haut (soit une longueur d'onde inférieure à 250 nm). Le rayonnement solaire ne peut donc pas être absorbé par un isolant.

Enfin, pour un semiconducteur, la bande interdite E_g étant de 0.5 à 2 eV, un photon d'énergie adéquate pourra mouvoir un électron de la bande de valence (B_V) vers la bande de conduction (B_C).

Cette transition électronique génère deux types de porteurs, les électrons de conduction et des trous (ou lacunes électroniques) dans la B_V . Ces paires d'électrons-trous d'énergie E_g pourront servir à générer un courant avant leur recombinaison. La tension de sortie d'une diode photovoltaïque ne pourra dépasser E_g/q .

Le paramètre prépondérant dans le choix d'un semiconducteur (SC) inorganique pour la conversion photovoltaïque est donc la largeur du gap. Loferski a donné en 1956 la courbe de rendement théorique en fonction du gap des matériaux [7]. Selon le matériau, on réalise une homojonction, c'est-à-dire une jonction p-n d'un même semiconducteur (Silicium, ou Germanium) à caractère p (conduction majoritaire de trous) ou n (conduction majoritaire d'électrons), ou une hétérojonction à partir de deux voir trois matériaux différents (arséniure de gallium GaAs, les composés ternaires CIS, GaAIAs, et le quaternaire CIGS...).

1.2.2 Absorption- Génération optique de paires électron-trou

Si une intensité $I_i(\lambda)$ incident sur une surface de coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ et coefficient de réflexion $R(\lambda)$ est absorbée et devient à une profondeur x selon la loi de Bouguer-Lambert [8].

$$I(\lambda, x) = I_i(\lambda)(1 - R(\lambda))\exp(-\alpha(\lambda)x) = I(\lambda, 0)\exp(-\alpha(\lambda)x) \quad (1-4)$$

Ou encore, le flux incident de photons de longueur d'onde λ . $\Phi_i(\lambda)$ devient à la profondeur x le flux $\Phi(\lambda, x)$ selon :

$$\Phi(\lambda, x) = \Phi_i(\lambda)(1 - R(\lambda))\exp(-\alpha(\lambda)x) = \Phi(\lambda, 0)\exp(-\alpha(\lambda)x) \quad (1-5)$$

On définit le taux d'absorption volumique des photons $A(\lambda, x)$ (photons/cm³/s) par : [1]

$$A(\lambda, x) = \frac{\partial \Phi(\lambda, x)}{\partial x} = \alpha(\lambda)\Phi(\lambda, x) \quad (1-6)$$

Pour qu'il y ait génération optique des paires électrons-trous, il faut que les photons soient d'énergie $\geq E_g$ [9].

De plus, comme les principales radiations exploitables du spectre solaire sont situées dans le visible et le proche infrarouge, (entre $0,4\mu\text{m}$ et $1,6\mu\text{m}$: Figure 1.1) , on comprend facilement que les seules transitions possibles auront des énergies comprises entre $0,7\text{eV}$ et 3eV , ce qui conduit à privilégier les matériaux semi-conducteurs dont le gap se situe dans cette gamme d'énergie.

Un rapport entre le nombre de paires électrons-trous générées et le nombre de photons absorbés : c'est le rendement quantique $\gamma(\lambda, x)$, soit en x $G(\lambda, x)$ le taux de génération volumique de paires pour une onde monochromatique, on a : [1]

$$\frac{G(\lambda, x)}{\gamma(\lambda, x)} = A(\lambda, x) = \alpha(\lambda)\Phi(\lambda, x) \quad (1-7)$$

Les photons absorbés pourront générer ainsi des paires e^-e^+ provoquant l'effet photovoltaïque dans des conditions appropriées. La génération optique des paires e^-e^+ est le phénomène le plus important sur lequel repose le fonctionnement des photopiles ; et le taux de génération volumique $G(\lambda, x)$, étant proportionnel à $\alpha(\lambda)$, ce dernier sera très important en conversion photovoltaïque. Ceci explique déjà en grand partie l'importance des ternaires CuInSe_2 (CIS), CuGaSe_2 (CGS) et le quaternaire Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS), avec leur coefficient d'absorption élevé.

Dans un métal, les électrons peuvent absorber l'énergie des photons et passer à un niveau d'énergie supérieur, puis par thermalisation retourner très rapidement (après quelques picoseconde) à l'état initial, on ne peut utiliser les métaux pour la conversion puisque l'énergie est perdue en énergie thermique lorsqu'elle est absorbée ; sinon elle est réfléchiée. Dans un isolant, il ne peut y avoir de circulation de courant, il reste forcément comme déjà indiqué les semi-conducteurs dont le gap idéal se situe autour de $1,35\text{eV}$ (la largeur de bande interdite dans les semi-conducteurs est $0,6 < E_g < 2\text{ eV}$), de plus la durée de vie des porteurs ainsi générés est bien supérieur a celle des électrons dans un métal (rapport de l'ordre de 10^6) [1, 10]. Ceci laisse beaucoup plus de temps pour séparer les électrons des trous, combattre les recombinaisons électrons-trous et générer un

courant électrique, tout ceci sous l'influence d'un champ électrique. Ce champ sera disponible grâce à une jonction p-n ou une hétérojonction.

1.2.3 Recombinaison

Lors d'une génération des paires électrons-trous, il faut aussi considérer le processus inverse ou recombinaison des paires électrons-trous, permettant de définir les taux de recombinaison R_n pour les électrons, R_p pour les trous par :

$$R_{n,p} = \frac{\Delta n, p}{\tau_{n,p}} \quad (1-8)$$

avec; $\Delta n, p = n, p - n_e, p_e$; la densité des porteurs générés,

n_e, p_e densité à l'équilibre,

$\tau_{n,p}$; durée de vie de ces porteurs.

1.2.3.a Les recombinaisons en surface

La surface est la limite de la périodicité, c'est une zone de défaut par rapport au cristal, elle représente le siège d'états d'interface [9]. Dont les niveaux d'énergie peuvent se situer dans le gap, certains de ces états jouent le rôle de centre de recombinaison. La durée de vie des porteurs en surface et de ce fait toujours inférieure à la durée de vie en volume. Il en résulte que dans un semiconducteur excité, la densité des porteurs excédentaires en surface est toujours inférieure à sa valeur en volume, dans un semiconducteur de type n par exemple, ceci provoque un courant de diffusion des trous au voisinage de la surface de densité :

$$qD_p \left(\frac{\partial \Delta p(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1-9)$$

(D_p ; constante de diffusion, $\Delta p(x) = p(x) - p_e$, p_e densité à l'équilibre). En divisant (1-9) par $q \Delta p(x)$, on définit la vitesse de recombinaison en surface V_{RS} [1,2] (habituellement en cm/s) :

$$V_{RS} = \frac{D_p}{\Delta p(x)} \left(\frac{\partial \Delta p(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1-10)$$

Dans le cas des semi-conducteurs polycristallins une vitesse de recombinaison au niveau des joints de grains se manifeste également. Des techniques de passivation toutefois permettent de diminuer ces différentes vitesses de recombinaison.

Si le taux d'absorption $A(\alpha)$ est élevé, V_{RS} est aussi élevé, car la génération des paires électrons-trous se fait dans une zone très mince de plus en plus proche de la surface la jonction devra être très proche de la surface, il faut donc protéger les paires générées contre cette recombinaison en surface [1, 2].

1.2.3.b Les recombinaisons en volume

Les mécanismes des recombinaisons en volume peuvent être résumés comme suit :

- *La recombinaison radiative (émission spontanée)* : C'est le mécanisme inverse de l'absorption optique, l'énergie de la paire électron-trou est libérée sous la forme de photon [1, 2, 3].
- *La recombinaison Auger* : L'énergie fournie au système par la recombinaison (au lieu d'être rayonnée) est transmise à un électron de la bande de conduction ou de valence qui passe à un niveau supérieur. La densité du courant de recombinaison est proportionnel à l'épaisseur du matériau, donc il faut diminuer l'épaisseur du dispositif .
- *La recombinaison indirecte par l'intermédiaire d'un niveau profond* : un électron et un trou passent à un niveau profond dans la bande interdite et s'y recombinent, ce mécanisme dit de « *Hall-Shockley-Read* » [10]. Ces niveaux profonds sont créés par des impuretés, ce type est caractérisé par la durée de vie ($\tau_{n,p}$) puisque ce sont les défauts et les pièges qui limite la durée de vie.

1.3. La jonction Métal / Semi-conducteur

Pour polariser une jonction p-n ou hétérojonction, des contacts métalliques sont nécessaires. Nous allons voir ici le contact ohmique entre un métal et un SC.

Le travail de sortie d'un métal, ϕ_m , est l'énergie nécessaire pour arracher un électron de la bande permise du métal. Le travail de sortie du métal est lié au niveau de Fermi du métal $E_{f,m}$ par :

$$\varphi_m = E_{\text{vide}} - E_{f,m} = E_{f,m} \quad (1-11)$$

Pour un SC, le travail de sortie, φ_{sc} , est défini par :

$$\varphi_{sc} = E_{\text{vide}} - E_{f,sc} = E_{f,sc} \quad (1-12)$$

où $E_{f,sc}$ le niveau de Fermi du SC.

- **Contact ohmique**

Par définition [11], Un contact Métal / Semi-conducteur (ou isolant) est ohmique si sa résistance (son impédance) est négligeable devant celle du volume du semi-conducteur lui même. Le contact ohmique agit comme un réservoir de charges et la conduction des porteurs de charges est contrôlée par l'impédance du semi-conducteur et limitée par son volume.

Par exemple, un semi conducteur de type p peut former un contact ohmique avec un métal lorsque le travail de sortie du SC (Φ_{sc}) est inférieur au travail de sortie du métal (Φ_m). C'est le cas de l'or ou de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

Après la mise en contact, les électrons diffusent de la B_V du SC vers le métal jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi. Le SC s'enrichit en porteurs majoritaires (trous) à l'interface avec le métal. Le SC se charge positivement et le métal se charge négativement. Comme les charges stockées sont mobiles, la zone d'accumulation dans le SC est de faible épaisseur (w). Il n'existe pas de barrière de potentiel entre le SC et le métal, et le courant passe dans les deux sens indifféremment.

Le contact entre un métal et un SC organique de type n, peut être ohmique, par exemple, quand le travail de sortie du SC Φ_{sc} est supérieur au travail de sortie Φ_m du métal (cas de l'aluminium par exemple).

Il n'y a pas de formation de zone de charges d'espace, les électrons doivent être transférés du métal vers le SC pour équilibrer les niveaux de Fermi. Une zone d'accumulation d'électrons est formée dans le SC, près de l'interface, d'extension spatiale faible. Quelle que soit la tension externe appliquée, aucune barrière d'énergie ne s'élève contre le courant, et la caractéristique courant-tension (IV) est symétrique. La barrière d'énergie entre le métal et le SC est $\Delta E_{ms} = \Phi_{sc} - A_{Esc}$ où

A_{ESC} , l'affinité électronique du semiconducteur, est la différence d'énergie entre le vide et le bas de la bande de conduction du semi-conducteur (E_c).

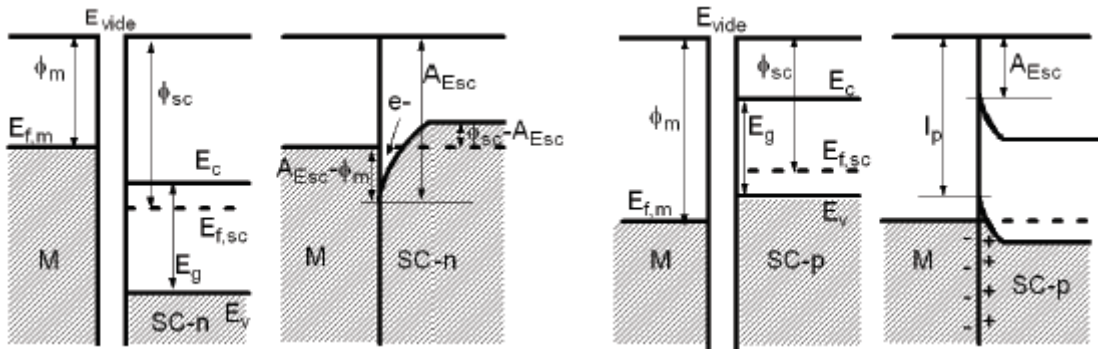


Figure 1.5 : Contact Ohmique entre un métal et un SC (à gauche cas d'un SC-n, à droite d'un SC-p)

1.4. Les Jonctions p-n et les hétérojonctions

1.4.1 Jonction p-n

Une fois les deux semiconducteurs de type n et p mis en contact, des courants de diffusion de trous et d'électrons apparaissent au voisinage de la jonction. La diffusion des porteurs majoritaires des deux zones crée une barrière de potentiel qui s'oppose à ces courants de diffusion. De plus, il se crée de chaque côté de la jonction une zone vide de charges majoritaires, appelée zone de déplétion, de largeur W . Le champ électrique interne E_{bi} est dirigé du SC-n vers le SC-p et s'oppose alors à la diffusion des autres électrons du SC-n. Hors de la zone de déplétion, le champ électrique est considéré comme constant. A l'équilibre, la barrière de potentiel due au champ interne V_{bi} s'exprime alors par[3,9] :

$$e.V_{bi} = \Phi_{sc-p} - \Phi_{sc-n} \quad (1-13)$$

Les courants de diffusion et de dérives dans une jonction p-n à l'équilibre s'annulent. Les courants de diffusion sont composés du flux d'électrons (respectivement de trous) majoritaires du SC-n (resp. SC-p) allant vers le SC-p (resp. SC-n), qui peuvent surmonter la barrière eV_{bi} . Les courants de dérive sont dus aux flux d'électrons minoritaires de SC-p (resp. de trous minoritaire du SC-n) qui descendent simplement cette même barrière pour aller vers le SC-n (resp. le SC-p).

Pour obtenir un courant dans une jonction p-n , il est nécessaire soit d'abaisser la barrière de potentiel en polarisant la jonction, ou soit d'apporter une énergie suffisante aux porteurs par voie thermique ou radiative pour passer la bande interdite du SC, et enfin de collecter ces charges avant leur recombinaison. Remarquons que le rendement des cellules photovoltaïques inorganiques diminue avec l'élévation de la température, les électrons remplissant progressivement toute la bande interdite, et détruisant donc l'effet de jonction p-n

La (Figure 1.6) montre une jonction p-n à l'équilibre (a) et sous l'effet d'une polarisation extérieure (b et c).

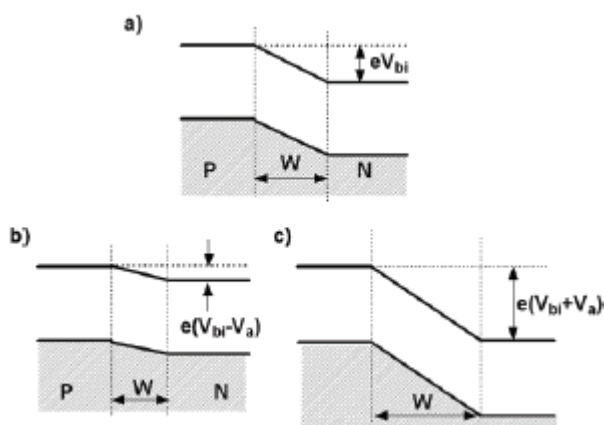


Figure 1.6: Jonction p-n à l'équilibre (a) et sous polarisation directe (b) ou inverse (c)

Sous polarisation directe, la barrière de potentiel et la zone de déplétion de charges diminuent et sous polarisation inverse, les effets sont opposés.

Si une polarisation inverse est appliquée, elle supporte le champ interne. Une polarisation directe s'oppose par contre à ce champ. Ce sont les porteurs minoritaires descendant les barrières d'énergie (courant de dérive), qui créent le champ électrique s'opposant au champ interne et qui réduisent ainsi le potentiel V_{bi} . Pour ce type de diode, une polarisation directe appliquée tend donc à diminuer V_{bi} . Par conséquent, la tension maximale en circuit ouvert V_{oc} extraite de la diode est inférieure ou égale à V_{bi} .

Plus précisément, l'origine de la tension en circuit ouvert V_{oc} peut être associée à la différence de potentiel interne de la jonction sous éclairage et dans le noir.

On appelle diode à jonction p-n, un dispositif comprenant deux semi-conducteurs en contact, pris en sandwich entre deux électrodes métalliques formant chacune un contact ohmique avec le semiconducteur.

1.4.2 Les hétérojonctions

Les hétérojonctions sont des jonctions formées entre deux semiconducteurs avec des énergies de gap différentes, plusieurs types d'hétérojonctions sont envisageables, (Figure 1.7) [12].

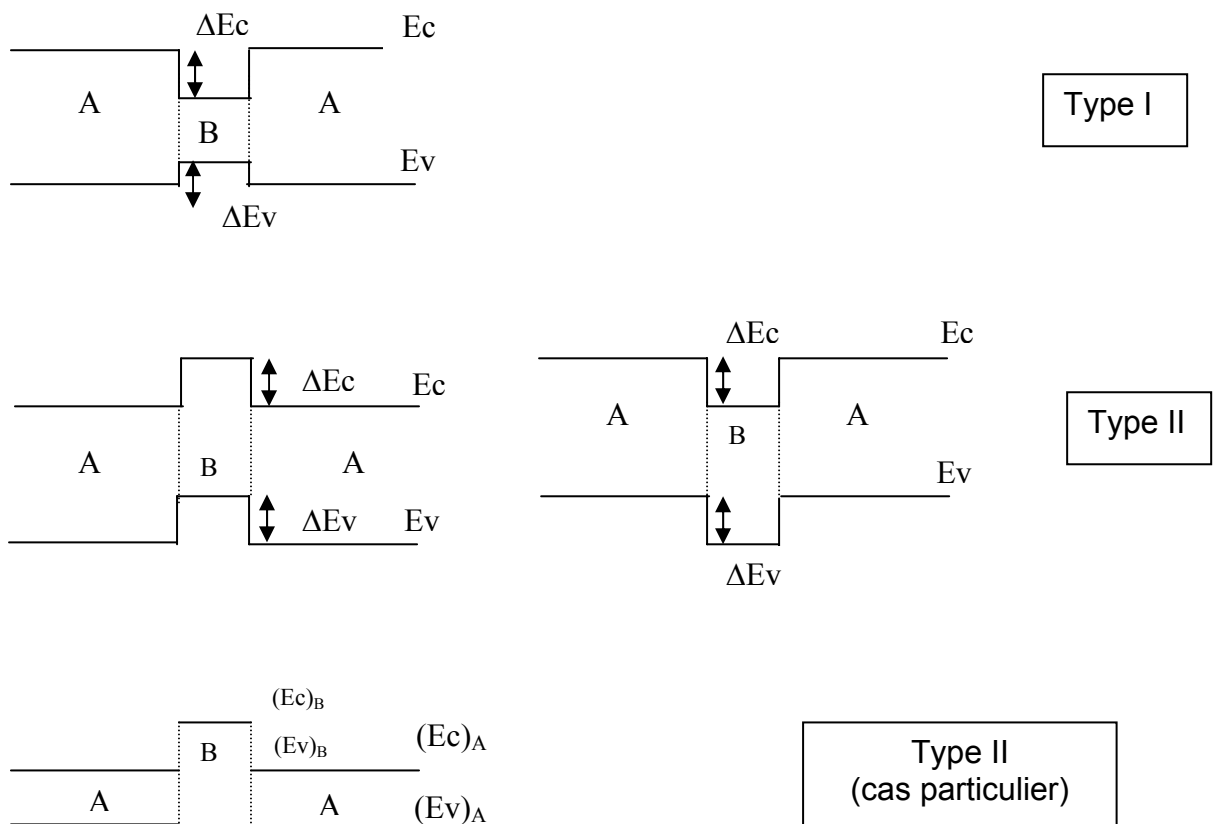


Figure 1-7 : Divers types d'hétérojonctions définis par la position relative des bandes des semiconducteurs A et B [5,9]

Une hétérojonction entre deux semiconducteurs peut être obtenue en faisant croître une couche épitaxiée d'un semiconducteur2 sur un semiconducteur1 cette croissance exige que les deux matériaux aient les mêmes symétries cristallins dans le plan interfacial, des paramètres cristallins voisins, est puisque l'épitaxie se réalise à T° élevée des coefficients de dilatation thermique voisins. Lorsque les deux

semiconducteurs sont de mêmes types, la jonction est dite isotype, dans le cas contraire elle est anisotype [14].

L'hétérojonction est la seule solution pour les matériaux qui ne peuvent être dopés de type p et n, c'est le cas du CdS qui n'existe qu'à l'état n [3], grâce à son gap élevé (2,4 eV), il joue un rôle de fenêtre, la figure si dessous montre les diagrammes de bandes de quelques hétérojonctions n-p à l'équilibre thermique.

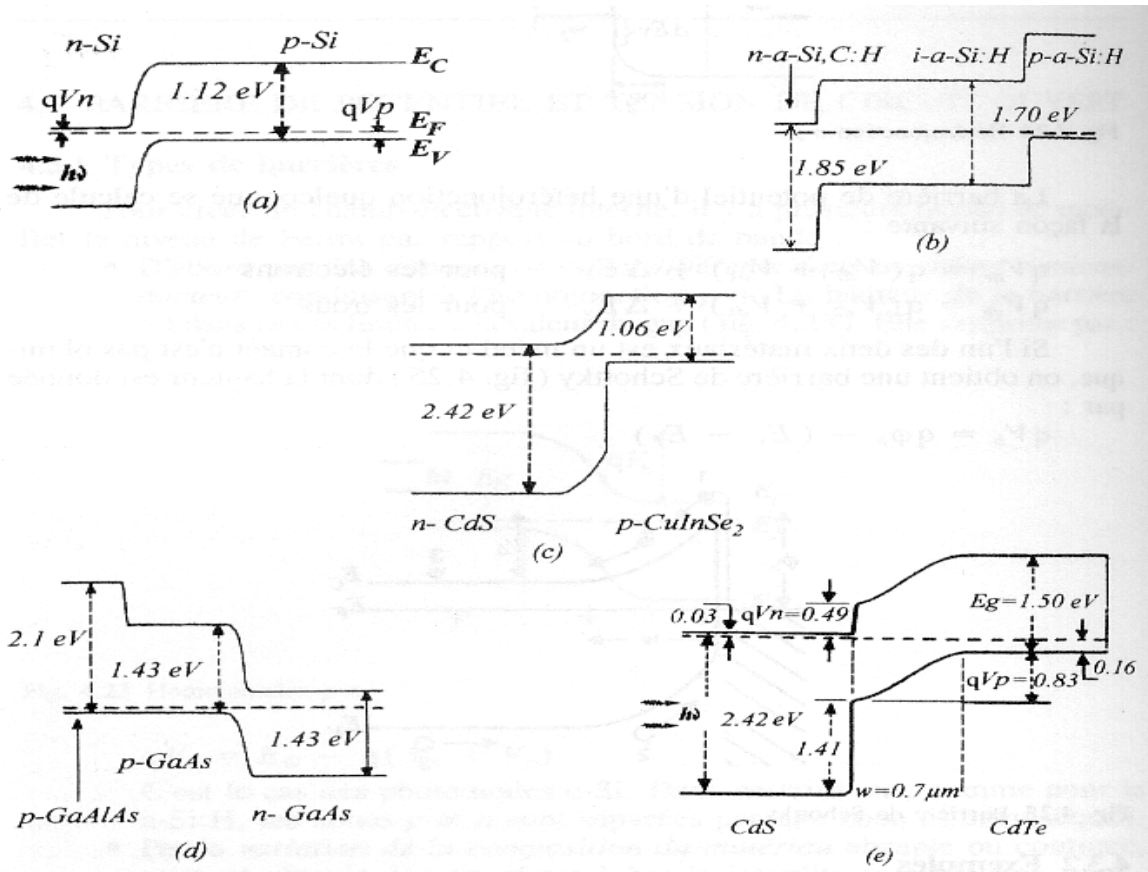


Figure 1-8 : structure de bandes des cellules solaires à hétérojonctions [9]

1.4.2.a. Diagramme de bande d'énergie

Lorsque deux semi-conducteurs différents sont au contact, il apparaît une barrière de potentiel à l'interface, d'après le modèle d'Anderson [9, 13]

$$E_b = e(\chi_1 - \chi_2) \quad (1-14)$$

Où χ_1 et χ_2 représentent les affinités électroniques des deux semi-conducteurs. La forme de cette barrière et le diagramme énergétique correspondant sont en outre

fonction des énergies de gap caractérisant les deux semi-conducteurs et de leurs dopages respectifs.

- **Diagramme énergétique loin de la jonction**

Lorsque les deux semi-conducteurs sont mis en contact, ils échangent des électrons de manière à aligner leurs niveaux de fermi. Cet échange se fait au voisinage de la jonction et fait apparaître, comme dans la jonction p-n, une charge d'espace à laquelle est associée une barrière de potentielle (la tension de diffusion $V_{bi} = V_d$) qui arrête la diffusion des porteurs et définit l'état d'équilibre. Considérons le diagramme énergétique loin de la jonction, dans la région neutre de chacun des semi-conducteurs (Figure 1.9). Nous avons choisi comme origine des énergies l'énergie potentielle de l'électron dans le vide au voisinage du semi-conducteur1, soit $NV_1 = 0$.

A partir de cette origine, le niveau de fermi de la structure est fixé à la distance $e\phi_1$ au dessous, $e\phi_1$ représente le travail de sortie du semi-conducteur1. A partir de ce niveau, on peut positionner E_{c1} , E_{v1} , E_{c2} et E_{v2} . Le niveau NV_2 de l'électron dans le vide au voisinage du semi-conducteur2 est situé au dessus de E_F à la distance $e\phi_2$.

La différence d'énergie potentielle entre l'électron dans le vide au voisinage du semi-conducteur1, et l'électron dans le vide au voisinage du semi-conducteur2 est

$$NV_2 - NV_1 = e(\phi_2 - \phi_1) \quad (1-15)$$

Il en résulte que la différence de potentielle entre les deux semi-conducteurs, c'est à dire la tension de diffusion, est donnée par

$$V_d = V_2 - V_1 = \phi_1 - \phi_2 \quad (1-16)$$

Les différences de densité d'états et de dopage des semi-conducteurs entraînent des valeurs différentes des paramètres $e\phi_{f1}$ et $e\phi_{f2}$, c'est à dire des valeurs différentes des énergies des bandes de conduction des régions neutres des deux semi-conducteurs.

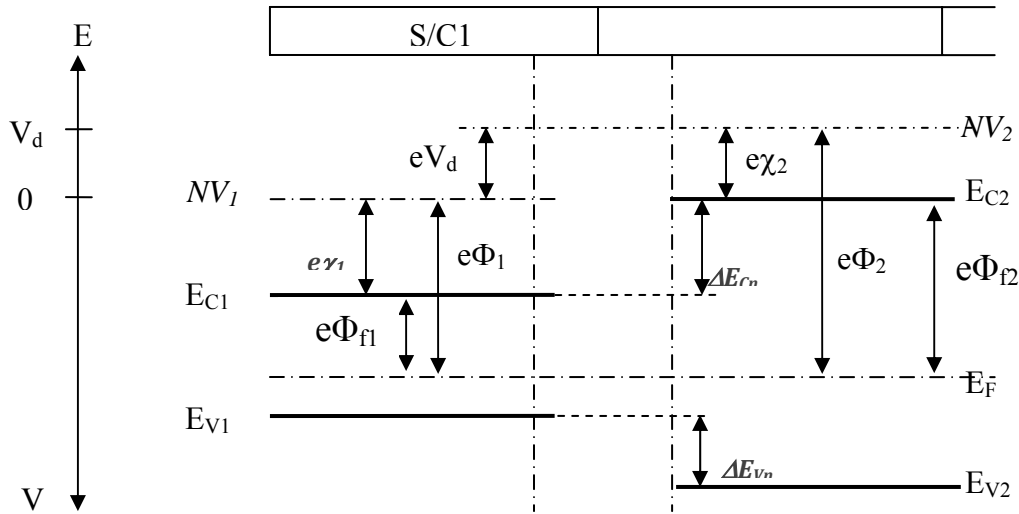


Figure 1.9 : Diagramme énergétique loin de l'interface [9]

Appelons ΔE_{cn} la différence d'énergie entre les bandes de conduction des régions neutres

$$\Delta E_{cn} = E_{C2} - E_{C1} = e (\phi_{f2} - \phi_{f1}) \quad (1-17)$$

Enfin si la différence des énergies de gap des deux semi-conducteurs est différente de ΔE_{cn} le complément se traduit par une différence d'énergie des bandes de valence avec la condition

$$\Delta E_g = E_{g2} - E_{g1} = (E_{C2} - E_{V2}) - (E_{C1} - E_{V1}) = (E_{C2} - E_{C1}) - (E_{V2} - E_{V1})$$

soit

$$\Delta E_g = \Delta E_{cn} - \Delta E_{vn} \quad (1-18)$$

La différence d'énergie des bandes de valence est par conséquent donnée par

$$\Delta E_{vn} = e (\phi_{f2} - \phi_{f1}) - \Delta E_g \quad (1-19)$$

$$\Delta E_{cn} = e (\phi_{f2} - \phi_{f1}) = e((\phi_2 - \chi_2) - (\phi_1 - \chi_1))$$

$$\Delta E_{C_n} = e ((\phi_2 - \phi_1) - (\chi_2 - \chi_1)) = -eV_d - e(\chi_2 - \chi_1) \quad (1-20)$$

$$\Delta E_{V_n} = \Delta E_{C_n} - \Delta E_g = -eV_d - e(\chi_2 - \chi_1) - \Delta E_g$$

$$\Delta E_{V_n} = -eV_d - (e(\chi_2 - \chi_1) + \Delta E_g) \quad (1-21)$$

Ainsi ΔE_{C_n} et ΔE_{V_n} , les différences des énergies des bandes de conduction et de valence des régions neutres des semi-conducteurs, sont composées de deux termes dont l'un est spécifique des propriétés intrinsèques des matériaux et l'autre fonction de leurs dopages respectifs.

Posons

$$\Delta E_{C_i} = -e(\chi_2 - \chi_1) \quad (1-22)$$

$$\Delta E_{V_i} = - (e(\chi_2 - \chi_1) + \Delta E_g) \quad (1-23)$$

On obtient les relations

$$\Delta E_{C_n} = \Delta E_{C_i} - eV_d \quad (1-24)$$

$$\Delta E_{V_n} = \Delta E_{V_i} - eV_d \quad (1-25)$$

et

$$\Delta E_{C_i} - \Delta E_{V_i} = \Delta E_{C_n} - \Delta E_{V_n} = \Delta E_g \quad (1-26)$$

- **Diagramme énergétique au voisinage de la jonction**

En raison de la différence des travaux de sortie, les électrons diffusent du semi-conducteur à plus faible travail de sortie vers l'autre. Cette diffusion entraîne l'apparition d'une zone de charge d'espace, positive dans le semi-conducteur à faible travail de sortie, négative dans l'autre. Comme dans l'homojonction, la tension de diffusion augmente et s'établit à la valeur qui arrête la diffusion et définit l'état d'équilibre

Nous avons défini des paramètres qui caractérisent le diagramme énergétique loin de la jonction. Ces paramètres, ΔE_{C_n} et ΔE_{V_n} représentent les différences d'énergie des bandes de conduction et de valence des régions neutres des semi-

conducteurs en fonction d'une part des paramètres intrinsèques ΔE_{c_i} et ΔE_{v_i} et d'autre part de la différence de potentiel qui existe entre ces deux régions $V_{bi} = V_d = V_2 - V_1$

$$\Delta E_{c_n} = \Delta E_{c_i} - e(V_2 - V_1) \quad (1-27)$$

$$\Delta E_{v_n} = \Delta E_{v_i} - e(V_2 - V_1) \quad (1-28)$$

On peut ainsi écrire les différences d'énergie des bandes de conduction et de valence dans deux cas spécifiques, le premier concerne la structure polarisée. La différence de potentiel entre les deux régions extrêmes de la structure est alors donnée par $V_2 - V_1 = V_d - V$ où V est la tension de polarisation du semi-conducteur1 par rapport au semi-conducteur2.

$$\Delta E_{c_n} = \Delta E_{c_i} - e(V_d - V) \quad (1-29)$$

$$\Delta E_{v_n} = \Delta E_{v_i} - e(V_d - V) \quad (1-30)$$

Le deuxième cas, qui nous intéresse plus particulièrement pour le moment, concerne les différences d'énergie des bandes de conduction et de valence, à l'interface. En raison de la continuité du potentiel, à l'interface $V_2 = V_1$

$$\Delta E_c (x=0) = \Delta E_{c_0} = \Delta E_{c_i} \quad (1-31)$$

$$\Delta E_v (x=0) = \Delta E_{v_0} = \Delta E_{v_i} \quad (1-32)$$

Au voisinage de l'interface, le diagramme énergétique varie en fonction de la nature des semi-conducteurs, c'est à dire des valeurs de ΔE_{c_i} et ΔE_{v_i} et en fonction de leurs dopages, c'est à dire de la différence de leurs travaux de sortie.

La condition $\Delta E_g \neq 0$ entraîne l'existence de quatre cas de figure suivant que ΔE_{c_i} et ΔE_{v_i} sont positifs ou négatifs, c'est à dire suivant les valeurs relatives des affinités électroniques et des gaps des semi-conducteurs [9]

La condition $\chi_1 - \chi_2 > 0$ entraîne $\Delta E_c > 0$

La condition $\chi_1 - \chi_2 > \Delta E_g / e$ entraîne $\Delta E_v > 0$

Où χ_1 et χ_2 représentent les affinités électroniques des deux semi-conducteurs.

Supposons par exemple le travail de sortie du semi-conducteur2 inférieur au travail de sortie du semi-conducteur1, ($\phi_2 < \phi_1$). Les électrons diffusent du semi-conducteur2 vers le semi-conducteur1, et vice-versa pour les trous.

Dans le semi-conducteur1, la charge d'espace est négative, si ce semi-conducteur est de type n, cette charge d'espace est due à une augmentation de la densité d'électrons au voisinage de l'interface, le semi-conducteur1 est en régime d'accumulation. Si le semi-conducteur1 est de type p les électrons qui diffusent depuis le semi-conducteur2 se recombinent avec les trous à leur entrée dans le semi-conducteur1. Ils font apparaître une charge d'espace résultant des ions accepteurs non compensés par les trous. La charge d'espace résulte de la disparition des trous. Le semi-conducteur1 est en régime de déplétion.

Dans le semi-conducteur2, d'où partent les électrons, la charge d'espace est au contraire positive. Si ce semi-conducteur est de type n il s'établit, au voisinage de l'interface un régime de déplétion avec une certaine extension spatiale de la densité de charge. Si le semi-conducteur est de type p, il s'établit un régime d'accumulation.

Compte tenu des valeurs possibles des paramètres $\chi_1-\chi_2$ et ΔE_g les divers cas possibles sont représentés sur la (Figure 1.10). Les différents cas de figure présentent des caractéristiques particulières. Dans le cas de la (Figure 1.10, a) le régime d'équilibre s'établit par diffusion des électrons du semi-conducteur2 vers semi-conducteur1 et vice versa pour les trous. Dans le cas de la (Figure 1.10, b) les électrons diffusent du semi-conducteur2 vers semi-conducteur1, mais en raison du signe de ΔE_{v0} , les trous ne peuvent pas diffuser du semi-conducteur1 vers semi-conducteur2. La distribution des trous à l'interface se fait par équilibre thermodynamique avec la distribution d'électrons qui diminue dans le semi-conducteur2, et augmente dans le semi-conducteur1.

Le cas de la (Figure 1.10, d) est inverse à celui de la (Figure 1.10, b), seuls les trous diffusent. Le cas de la (Figure 1.10, c) est encore différent compte tenu des barrières ΔE_{c0} et ΔE_{v0} ni les électrons ni les trous ne peuvent diffuser. Quelques porteurs peuvent toutefois diffuser, soit en franchissant la barrière de potentiel par agitation thermique, soit en passant au travers par effet tunnel.

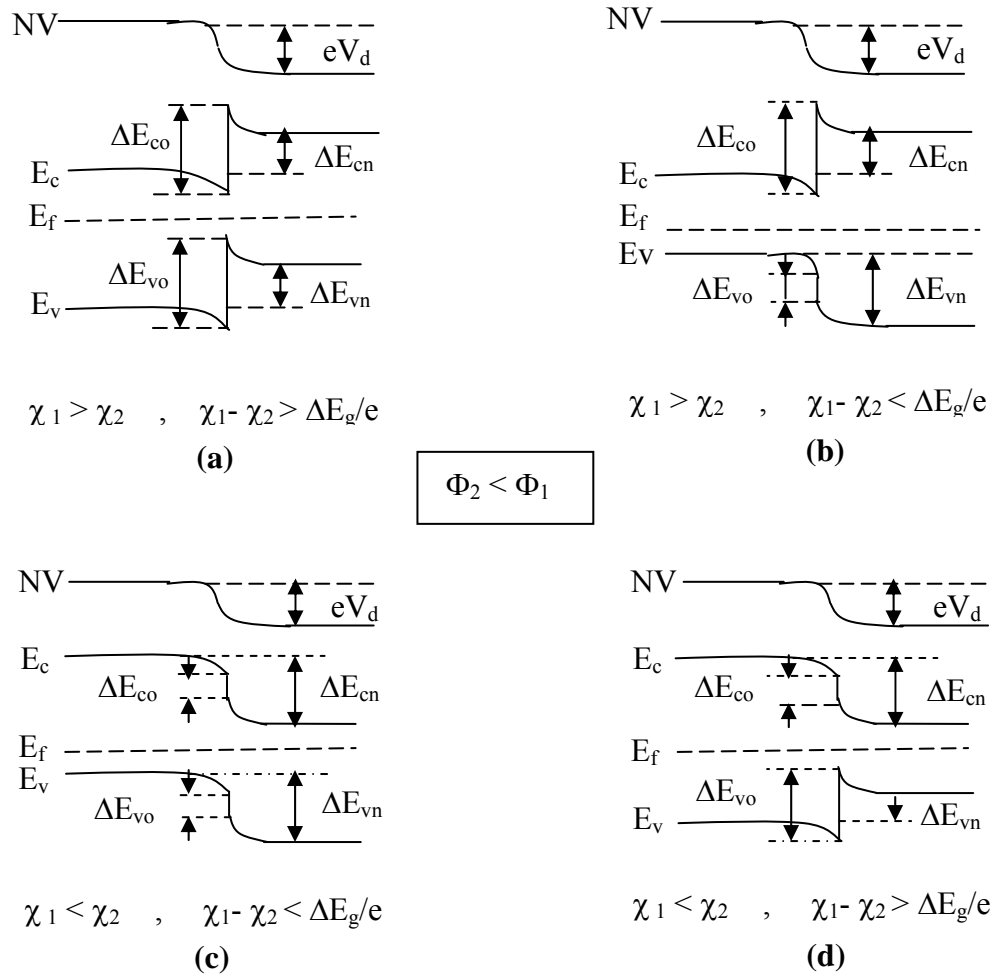


Figure 1.10 : Diagramme énergétique d'une hétérojonction entre deux semi-conducteurs différents avec $\phi_2 < \phi_1$ [9].

1.3 Les principales filières des cellules photovoltaïques

On peut relever deux principales filières de cellules solaires:

- a) Les cellules solaires à couches actives épaisses, environ 150 μm d'épaisseur à gap indirect (α faible, le matériau prédominant est le silicium, semiconducteur de l'industrie puisque sa source est très répandue sur la planète (environ 20% du sol). Au (Tableau I-1) se trouvent les caractéristiques des meilleures photopiles au silicium, à 25°C, sous un éclairement solaire de 1 kW/m^2 .

Date	Superficie (cm ²)	U _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Entreprise
Monocristallin						
9/94	4,00	709	40,9	82,7	24,0	UNSW
10/85	4,02	634	36,3	81,6	18,8	Spire
Polycristallin						
12/95	1,00	636	36,5	80,4	18,6	Georgia Tech
3/93	100,00	610	36,4	77,7	17,2	Sharp

Tab 1-1: Caractéristique des meilleures photopiles "épaisses" au Si [1].

b) Cependant, notamment pour des raisons économiques (utilisation d'une plus faible quantité de matériau) ; beaucoup de chercheurs travaillent sur les cellules solaires de plus faible épaisseur (20 à 60 μm de couches active) ; c'est la filière des couches minces.

-L'un des objectifs visés est la diminution de l'épaisseur dans le cas des cellules solaires au silicium, puisque c'est le semiconducteur le plus courant, par conséquent qui a été très étudié, et dont les propriétés sont donc assez bien connues. On peut présenter cette voie comme celle des couches minces à structure cristalline à gap indirect, cette recherche a démarré il y a seulement quelques années et donc les rendements sont encore faible, les cellules sont encore au stade de laboratoire.

Date	Superficie (cm ²)	U _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Entreprise
8/95	4,04	699	37,9	81,1	21,1	UNSW
9/94	4,02	651	32,6	90,3	17,0	ANU

Tab 1-2 : Caractéristiques des meilleures photopiles à couches minces [1].

- Un matériau amorphe est particulièrement dans la course, le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H), offrant de meilleures possibilités de dopage que le silicium amorphe (a-Si) surtout absorbant bien davantage les rayons solaires que le silicium monocristallin ce qui favorise son utilisation dans cette filière de couches minces.

Date	Superficie (cm ²)	U _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Entreprise
4/92	1,00	887	19,4	74,1	12,7	Sanuo
1/92	0,28	1621	11,72	65,8	12,5	USSC/Canon

Tab1-3 : Caractéristiques des meilleures photopiles au a-Si :H à couches minces [1].

-La recherche se développe parallèlement sur les structures cristallines à gap direct (α élevé).

- Le semiconducteur monocristallin le plus utilisé est le GaAs, ou assez souvent, les solutions solides (Ga, Al)As. C'est le matériau le plus performant au point de vue rendement de conversion (supérieur à 20%), ce qui le rend très intéressant dans les applications spatiales, quoique sa densité soit 2,3 fois supérieure à celle du silicium. Actuellement, les meilleurs rendements sont atteints avec la jonction (Ga, In)P/GaAs en structure tandem (Tab 1-4).
- Les matériaux polycristallins les plus prometteurs en couches minces jusqu'à présent sont

le CIGS et le CdTe, en hétérojonction avec le (Zn, Cd)S. Le gap du CdTe et de 1,45 eV est proche de la valeur optimale théorique pour les photopiles terrestres; mais celui du CIGS peut être ajusté entre de 1,02 eV de CIS et de 1,68 eV de CGS.

Date	Superficie (cm ²)	U _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Entreprise
(Ga, In)P/GaAs						
4/96	4,00	2488	14,22	85,6	30,3	Japan Energy
6/93	0,250	2385	13,99	88,5	29,5	NREL
CdS/CIGS/Mo						
1/99	0,44	678	35,07	78,89	18,8	NREL
10/99	1	-	-	-	18,5	Matsushita
3/96	0,41	674	34	77,3	17,7	NREL
11/94	1,03	594	32,8	73,8	14,4	Solarex
ZnSe/CIGS						
9/99	-	488	36,3	62	11,0	Absorbeur:Siemens Emetteur:MOCVD- HMI (Config:Substrate)
CdTe						
6/92	1,047	843	25,09	74,5	15,8	Univ. South Florida
4/95	1,115	828	20,90	74,6	12,9	Solar Cells, Inc.

Tab 1-4: Caractéristiques des meilleures photopiles au GaAs, au CIGS et au CdTe [1]

On distingue deux types de cellules: cristallines, basées sur le silicium solide à partir de cristaux mono ou multi-cristallins, ou à couches minces sur des supports en verre, en métal ou en plastique. Différents matériaux sont utilisés pour ces couches minces: le silicium amorphe et ses variations, ou les cellules à base des composés II-VI du système périodique (par exemple CIGS ou CdTe).

Pour les applications spatiales, on a développé des cellules à rendements élevés à partir des composés III-V (par exemple GaAs). Une grande variété de matériaux est actuellement en cours de développement entre le laboratoire de recherche et la production pilote. C'est le cas des cellules solaires à colorant ou à base organique.

Le marché actuel est clairement dominé par les technologies du silicium dans ses formes mono ou multi-cristallines. Ces technologies ont fait l'objet d'une longue phase de développement et atteignent leur maturité industrielle. Des améliorations restent néanmoins possibles, en particulier par rapport à la quantité de matériau utilisé, en termes de rendement ou de processus de fabrication. Alors que l'on estimait dans un premier temps que les technologies dites de première génération

allaient être remplacées par les systèmes à couches minces, dites de deuxième génération, il apparaît que les deux techniques vont coexister pendant une durée estimée à quelque 25 années. La troisième génération, celle des cellules organiques, polymères ou basées sur la conversion spectrale, en est encore au stade de la recherche fondamentale. Elle ne va sans doute pas remplacer les technologies existantes, mais plutôt les compléter. Nous avons abordé ce type des cellules photovoltaïques dans ce qui suit de notre travail.

Conclusion

En résumé, après avoir présenté dans ce chapitre la notion du rayonnement solaire et l'absorption de ce dernier par un semiconducteur, nous avons présenté les principes et les concepts de bases pour une cellule solaire, le dispositif qui permet l'absorption du rayonnement et recueillir le plus possible des porteurs générés, nous terminons par une présentation des différents filières courantes des cellules photovoltaïques avec une mention pour les cellules solaires organiques, notre intérêt pour ce travail.

Les Cellules Photovoltaïques Organiques

(Les OPVC)

2. LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES(LES OPVC)

Introduction

Les cellules photovoltaïques organiques présentent des réelles perspectives d'avenir, le sujet connaît aujourd'hui un regain d'intérêt en Europe, Etats-Unis et en Japon avec un effort de recherche important, cet effort est suscité par la découverte de nouveaux matériaux, les polymères semiconducteurs et les systèmes conjugués linéaires.

De nombreux avantages sont envisagés quant à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques. L'utilisation de matériaux organiques offre une facilité de fabrication et de manipulation, la possibilité de réaliser ces cellules sur des substrats flexibles, un poids faible des composants, un coût nettement réduit de production ainsi que la technologie polymère permet la production des cellules de grande surface en rouleau par des méthodes de type jet d'encre ou sérigraphie.

Le procédé photovoltaïque actuellement admis est l'absorption d'un photon par la couche organique active qui génère un exciton, qui est lui-même un état excité. Cette quasiparticule diffuse à travers le matériau. Dans le cas où la longueur de diffusion de l'exciton est suffisamment grande pour rencontrer un champ interne, la séparation des charges peut avoir lieu. Trou et électron sont ensuite collectés aux électrodes (respectivement à l'anode et à la cathode) suivant le champ interne de la cellule.

Nous allons découvrir dans ce chapitre la filière des cellules photovoltaïques organiques puis donner les différentes notions de base, les mécanismes et processus physiques de ces cellules, présenter le fonctionnement et les grandeurs caractéristiques des cellules organiques enfin les divers matériaux et architectures rencontrés dans les cellules organiques.

2.1. Les semi-conducteurs organiques

Les premières utilisations des matériaux organiques semi-conducteurs ont été démontrées dans les années 1960 avec le développement de cellules électroluminescentes à l'antracène alimentées par un courant alternatif[14]. Elles subissent un regain d'intérêt en 1987 quand C.W. Tang et S.A. Van Slyke [15] obtiennent une émission intense de lumière sous faible tension dans une diode bicouche (couche d'injection de trous et couche d'émission) réalisée par évaporation de petites molécules : Alq3 et diamine. Suite aux travaux de A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa en 1977, les systèmes conjugués ont fait l'objet de recherches intensives. Les auteurs ont montré qu'il était possible d'accroître la conductivité électrique du polyacétylène (PA) de plusieurs ordres de grandeurs (de 10^{-5} à 10^3 S.cm⁻¹) par dopage. A la suite du polyacétylène, d'autres systèmes conjugués ont été étudiés comme les polyparaphénylènes (PPP), les polypyrroles (PPy), les polythiophènes (PT) ou enfin les polyphénylènes vinylènes (PPV), c'est la démonstration des propriétés électroluminescentes du PPV par R.H. Friend de Cambridge en 1990 [16] qui a été un tournant important pour la recherche sur les systèmes conjugués linéaires (SCL).

2.2. Définitions

On peut distinguer deux familles de systèmes conjugués linéaires : les polymères et les petites molécules.

2.2.1. Les polymères

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère. Les polymères sont faits d'un large nombre (10^3 - 10^6) d'unités identiques. Ils sont déposés en films minces à partir de leur solution.

2.2.2. Les oligomères

Les oligomères sont des petits fragments de polymères de longueur définie (2-12 unités). Ils peuvent être solubles ou non, et forment généralement des films minces polycristallins.

2.2.3. Les petites molécules

Les petites molécules sont complémentaires des polymères. Elles sont généralement déposées par évaporation sous vide.

2.2.4. Les systèmes Conjugués Linéaires (système π conjugué)

On définit un système conjugué comme un système présentant une alternance de liaisons carbone simples (σ) et liaisons doubles ($\sigma+\pi$), c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples. Si l'on parle en termes d'orbitales atomiques, c'est l'hybridation des orbitales $2p_z$ du carbone (perpendiculaires à la liaison plane σ) qui forme la liaison π [17].

2.2.5. Les niveaux LUMO HOMO et les bandes d'énergie

Les électrons π jouent un rôle majeur dans les systèmes conjugués puisque leur ionisation (éjection ou capture des électrons) est aisée. Au niveau moléculaire, les électrons peuvent être éjectés des plus hauts niveaux électroniques (π) occupés de la molécule (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) ou capturés dans les plus bas niveaux électroniques (π^*) inoccupés (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Par l'allongement de la molécule, l'écart entre chacun des niveaux π (ou π^*) diminue, et la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO diminue aussi. A la limite de la chaîne infinie, les orbitales sont si proches qu'elles forment une bande d'énergie. On parle alors de bande de conduction (BC, ensemble des orbitales π^*) et de bande de valence (BV, ensemble des orbitales π) séparées par une bande interdite d'énergie E_g . Le modèle des bandes permet alors d'expliquer les propriétés originales des systèmes conjugués en phase solide.

Bien que les termes de HOMO et LUMO caractérisent la molécule isolée, il est pourtant d'usage d'employer ces termes en phase solide.

Ainsi, même pour un solide, on appellera niveau HOMO, le niveau haut de la bande de valence et LUMO, le niveau bas de la bande de conduction. La bande interdite du matériau, E_g , est l'énergie nécessaire pour former une paire électron-trou et sépare ces deux niveaux. La mesure du gap optique du matériau est un moyen d'estimer la largeur de cette bande interdite.

Enfin, on considère que la position du niveau HOMO par rapport au niveau du vide correspond pour un solide à l'énergie d'ionisation I_p . De même, la position du niveau LUMO par rapport à celui du vide correspond pour un solide à l'affinité électronique A_E .

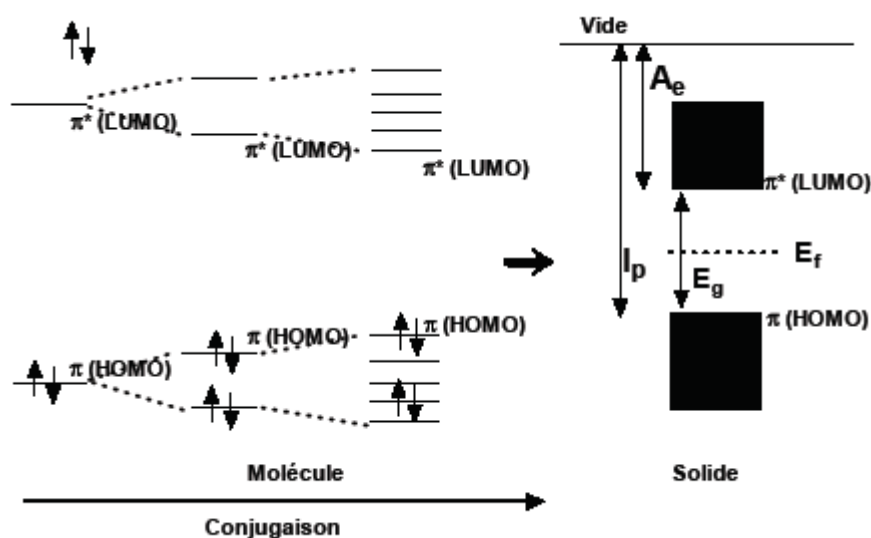


Figure 2.1 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu suite à l'augmentation de la conjugaison. Définition de l'affinité électronique A_E , du potentiel d'ionisation I_p .

La Figure 2.1 montre le diagramme des orbitales moléculaires π obtenu par l'allongement d'un système conjugué ou plus généralement par l'augmentation de la conjugaison suite aux interactions entre molécules (empilement dans un solide par exemple).

2.2.6. Le donneur(D) et l'accepteur(A)

Un matériau est d'autant plus donneur (D) que son potentiel d'ionisation I_p est faible. Un matériau est d'autant plus accepteur (A) qu'il possède une grande affinité électronique A_E . D'un point de vue électrochimique, un donneur d'électron a

typiquement un potentiel d'oxydation tendant vers des valeurs négatives, son niveau HOMO remonte et I_p diminue en valeur absolue. Un accepteur d'électron a typiquement un potentiel de réduction tendant vers des valeurs positives, son niveau LUMO descend et A_E augmente en valeur absolue.

Pour l'effet photovoltaïque en structure bicouche, en plus du caractère donneur et accepteur, une conductivité de type p (conduction de trous dans la BV) pour le donneur et de type n (conduction d'électrons dans la BC) pour l'accepteur est nécessaire.

2.3. Dopage et transport de charges

La conduction électronique et le transport des charges dans les semi-conducteurs organiques nécessitent la création de porteurs de charges libres. Un système conjugué peut devenir conducteur par l'introduction de charges par "dopage".

Ce processus correspond en fait à une réaction d'oxydation (création d'une charge positive) ou de réduction (création d'une charge négative).

Une excitation de type soliton (ou radical) résulte de la séparation de la chaîne en deux domaines qui diffèrent par l'alternance des simples et doubles liaisons. En présence d'un accepteur ou d'un donneur d'électrons, le soliton (ou défaut neutre) se charge positivement ou négativement pour former un polaron positif ou négatif (radical cation ou anion, défaut chargé) mobile responsable de la conduction le long de la chaîne.

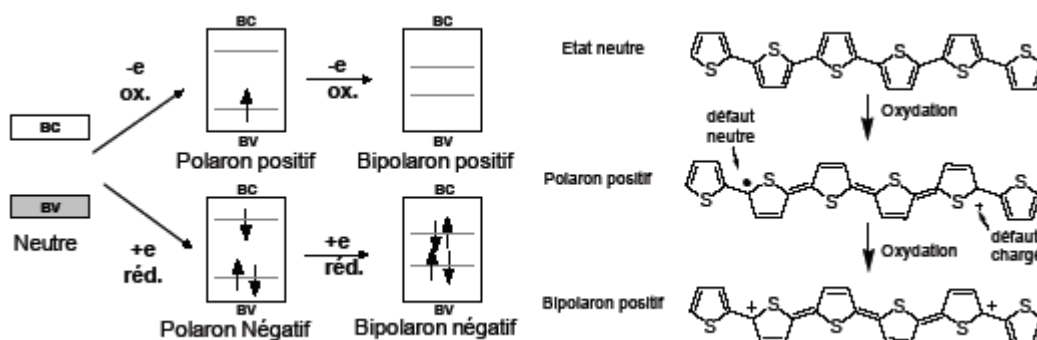


Figure 2.2 : Etats électroniques des polarons. Cas du dopage positif.

L'ionisation d'un système conjugué provoque l'apparition de deux niveaux d'énergie localisés : un niveau de la HOMO passe dans la bande interdite et un niveau de la LUMO descend dans la bande interdite, comme le montre la Figure 2.2.

Le mécanisme de transport des charges (polarons, bipolarons) est une conduction dite "par saut". Le transport peut être intra- ou inter- chaînes grâce à la délocalisation des électrons π . Dans le cas d'un transport intra-chaîne, la conduction est unidimensionnelle mais la mobilité est accrue.

2.4 Processus physiques de la conversion photovoltaïque

Le procédé photovoltaïque actuellement admis est l'absorption d'un photon par la couche organique active qui génère un exciton (au lieu des porteurs libres dans le cas inorganiques) qui diffuse à travers le matériau [18]. Dans le cas où la longueur de diffusion de l'exciton est suffisamment grande pour rencontrer un champ interne, la séparation des charges peut avoir lieu. Trou et électron sont ensuite collectés aux électrodes (respectivement à l'anode et à la cathode) suivant le champ interne de la cellule. Nous allons considérer ici une diode de type hétérojonction p-n afin de décrire l'effet photovoltaïque (PV). C'est en fait un mécanisme en chaîne, schématisé Figure 2.3, constitué de cinq étapes que nous allons décrire ci-dessous. [19-21]

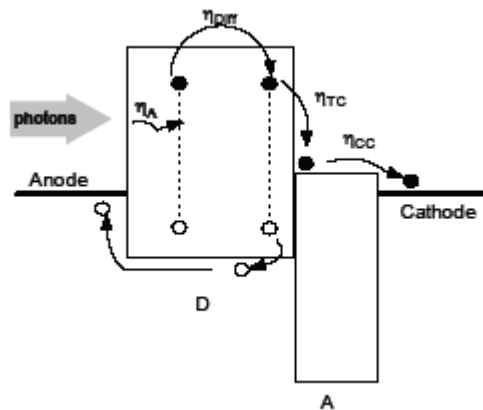


Figure 2.3 : Schéma du processus photovoltaïque dans une jonction D-A.

2.4.1. Absorption de photons : η_A

L'absorption d'un photon conduisant à la formation d'un état excité du matériau organique, avec la création de paire électron-trou localisée en forte

interaction de nature coulombienne, couramment appelées excitons. Ces excitons dues aux transitions électroniques de bandes π HOMO à π^* LUMO. η_A dépend de la valeur de coefficient d'absorption optique et de l'épaisseur des matériaux organiques.

Le processus photovoltaïque commence par l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap de l'un des semiconducteurs en contact. Un gap de 1.1 eV (soit 1100 nm) permet d'absorber 77% de radiations solaires. Or, la plupart des matériaux organiques possèdent des gaps supérieurs à 2 eV (<600 nm), limitant alors l'absorption efficace à 30%. Par contre, grâce à leur coefficient d'absorption généralement élevé, des épaisseurs de l'ordre de 100 nm sont suffisantes pour absorber près de 60% de la lumière et 90% si un contact arrière réfléchissant est utilisé. On appellera η_A l'efficacité d'absorption.

2.4.2 Génération des excitons

L'exciton est un état excité formé d'une paire électron-trou fortement liée et généré par une excitation optique ou par une double injection de porteurs de charge. Les excitons sont souvent localisés sur une molécule, ou sur une partie de la chaîne d'un polymère, il est alors convenu de considérer l'exciton comme une particule mobile, neutre.

La Figure 2.4 décrit le diagramme des niveaux d'énergie de l'exciton. Il est caractérisé par son niveau d'énergie électronique E_{ex} situé dans la bande interdite, son énergie de liaison B_{ex} et son rayon. B_{ex} est inversement proportionnelle à la permittivité du matériau et donc à la mobilité des porteurs de charges. La représentation de Frenkel pour les excitons est utilisée pour les matériaux organiques. Frenkel décrit l'exciton comme une paire électron-trou fortement liée (~ 1 eV), localisée sur une seule molécule (faible rayon de séparation ~ 1 nm) mais l'excitation peut sauter d'un atome à l'autre. Les excitons dits de Wannier sont au contraire délocalisés sur plusieurs molécules ou atomes (grand rayon de séparation ~ 10 nm) et sont peu liés (~ 10 meV). Ce type d'exciton est typique des matériaux inorganiques.

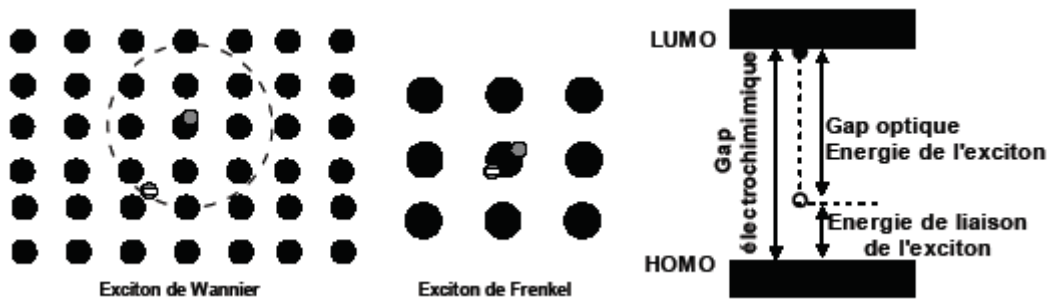


Figure 2.4 : Représentation de l'exciton de Wannier et Frenkel ; Diagramme des niveaux d'énergie excitonique.

2.4.3 Diffusion des excitons-Transfert d'énergie intermoléculaire

Les excitons sont fortement liés (type Frenkel) et leur énergie de liaison varie de 0.1 à 0.5 eV [22] ce qui ne permet pas une dissociation thermique ($B_{ex} \gg kT$). L'exciton diffuse vers l'interface entre les matériaux organiques. Si les excitons sont générés à une distance inférieure à $L_{D\ ex}$ (appelée longueur de diffusion des excitons), ils peuvent diffuser jusqu'à l'interface, sinon ils se recombinent. Typiquement, la longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques est de 20 nm.

Une molécule excitée peut transférer son énergie à une molécule non excitée par des processus de transfert d'énergie. Le processus général de transfert d'énergie entre une molécule excitée (D) et une molécule (A) différente de la première peut s'écrire de la manière suivant :



Le transfert d'énergie résulte de différents mécanismes d'interactions : interactions coulombiennes, transferts dits de Förster à longue distance (~10 nm), ou dues au recouvrement d'orbitales entre molécules voisines, transfert dits de Dexter à faible distance (< 2nm).

Les transferts de Förster et de Dexter peuvent s'appliquer entre la molécule excitée et une molécule prête à recevoir l'excitation. $\eta_{Diff} < 1$ a cause des diverses recombinaisons apparaissant dans l'épaisseur de donneur.

2.4.4 Dissociation des excitons

La dissociation de l'exciton se fait à l'interface entre les deux matériaux. Si la durée de vie de l'excitation est suffisante pour que l'exciton rencontre un champ interne, il apparaît une séparation du trou et de l'électron. Le champ interne peut être créé à l'interface donneur-accepteur, tant que le niveau de la LUMO de l'accepteur est plus bas que l'état excitonique localisé en bas de la bande de conduction du donneur. L'état final de la dissociation et du transfert de charge est caractérisé par la présence d'un électron dans la BV du matériau A, et d'un trou dans la BC du matériau D. Plus précisément, Peumans [23] indique (voir figure 2.5) que la condition à remplir est la suivante : $E_{ex} > I_{Pd} - A_{Ea}$, où E_{ex} est l'énergie de liaison de l'exciton, I_{Pd} est l'énergie d'ionisation du donneur et A_{Ea} est l'affinité électronique de l'accepteur. Dans ces conditions $\eta_{TC} \approx 1$.

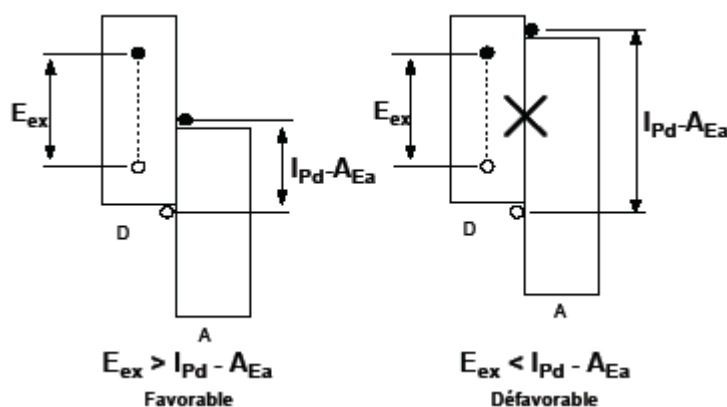


Figure 2.5 : Schéma des niveaux d'énergie requis pour la dissociation et transfert de charges. d'après P. Peumans [21].

2.4.5 Transport et collecte des charges : η_{CC}

Ce transport s'opère par le mécanisme classique de saut dans les matériaux organiques. Le transport de charge vers les électrodes est contrôlé par la mobilité des porteurs dans les couches organiques. Le transport des charges est affecté par les recombinaisons sur le trajet vers les électrodes. De plus, des interactions avec des atomes ou d'autres charges peuvent ralentir les charges et donc limiter le courant.

Une fois les excitons dissociés, l'efficacité de collecte des charges libres aux électrodes est théoriquement élevée ($\eta_{CC} \sim 100\%$) car les contacts SC/Métal sont de type ohmique dans le cas des hétérojonctions D-A. Pourtant, les charges peuvent

être confrontées à une dernière barrière créée par l'oxydation de l'électrode métallique à bas travail de sortie (calcium 2.8eV, ou aluminium 4.2eV).

Dans le cas des diodes de type D-A, le matériau D devra être en contact avec l'électrode au plus grand travail de sortie ϕ_{m1} , comme l'ITO, et le matériau A avec l'électrode au plus faible travail de sortie ϕ_{m2} , comme l'aluminium.

2.5 Grandeurs caractéristiques

2.5.1 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Le fonctionnement des cellules solaires est basé sur l'effet photovoltaïque, c'est d'ailleurs pourquoi on les appelle aussi cellules photovoltaïques. Nous allons décrire ici par cette méthode une diode photovoltaïque inorganique ou organique dans l'obscurité et sous illumination.

Dans l'obscurité, la cellule ne produit pas du courant ; le dispositif est passif. Une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique. Selon si la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante.

Sous éclairage L'absorption de photons par un matériau organique, conduit ce matériau à l'état excité, il se crée des paires électron-trou localisées en forte interaction, de nature coulombienne, couramment appelées excitons. Ces excitons diffusent ensuite vers l'interface entre le matériau transporteur de trous et le matériau transporteur d'électrons. La dissociation des l'excitons à l'interface entre les deux matériaux est assurée si la durée de vie de l'excitation est suffisante pour que l'exciton rencontre un champ interne. Une fois les charges séparées celles-ci doivent être acheminées à chacune des électrodes. En utilisant des électrodes asymétriques permettant ainsi de collecter les trous à une électrode à haut travail de sortie et les électrons à une autre électrode à bas travail de sortie.

Il y a génération de courant, de sorte que la cellule est souvent considérée sous le modèle de Norton comme un générateur de courant I_{ph} appelé « courant d'éclairage en court-circuit » ou « photocourant ». Par équivalence au modèle de Thévenin, on peut aussi concevoir d'une f.e.m, plus précisément « force photo électromotrice » (f.p.e.m) relativement à la d.d.p d'équilibre V_{bi} qui présente la barrière de potentiel interne[1].

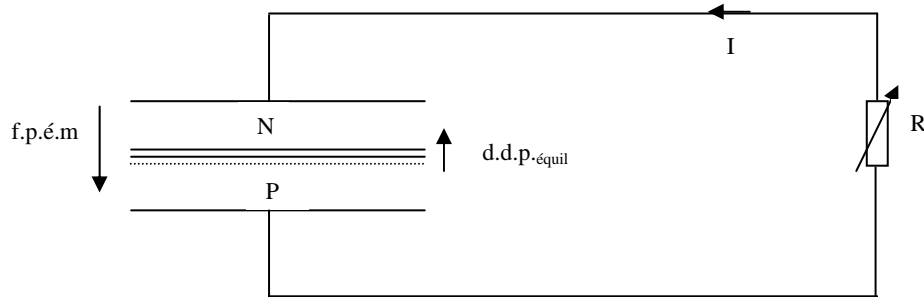


Fig 2.6 : Concept de base d'une cellule photovoltaïque [1].

Ce processus engendre une tension photovoltaïque car les charges séparées vont s'accumuler de part et d'autre de la jonction, induisant une autopolarisation de la jonction dans le sens passant. Cette autopolarisation induit un courant de diode $I_d(V)$ dans le sens direct opposé au photocourant (I_{ph}) [9]. De plus dans la pratique, d'autres phénomènes nuisibles se manifestent, « shuntant » la cellule, comme le courant de fuite par les bords, phénomènes qu'on exprime par une résistance de shunt R_{Sh} et un courant I_{Sh} . Finalement, il reste dans le circuit un courant I [24,25] :

$$I = I_{ph} - I_d(V) - I_{Sh} . \quad (2-2)$$

2.5.2 Circuit électrique équivalent

Le tracé du circuit électrique équivalent d'un système est fréquemment utilisé afin de décrire son comportement électrique à l'aide de composants électriques (Source, résistance, diode) [26, 27]. Les photons d'énergie $\geq E_g$ provoquent un photocourant I_{ph} et une tension V aux bornes du récepteur. Le courant I_d dans la diode suit une équation de type Shockley, qu'on peut noter :

$$I_d = I_s \left[\exp \left(\frac{V + R_s I}{U_T} \right) - 1 \right] \quad (2-3)$$

Avec I_s le courant de saturation sous polarisation inverse, $U_T = \frac{KT}{q}$ potentiel thermodynamique, ≈ 26 mV à la température ambiante

Il faut tenir compte de la résistance interne R_S dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact SC-métal, la résistance shunt R_{Sh} provoque:

$$I_{sh} = \frac{V + R_S I}{R_{sh}} . \quad (2-4)$$

Avec tout ceci, on a le schéma de fonctionnement électrique équivalent :

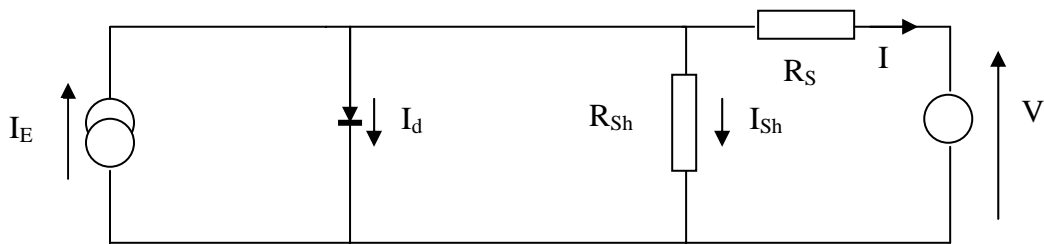


Fig 2.7 : Schéma électrique d'une photopile [1, 3] .

L'équation déterminant le courant est alors :

$$I(V) = I_{ph} - I_S \left[\exp \left(\frac{V + R_S I}{U_T} \right) - 1 \right] - \frac{V + R_S I}{R_{sh}} . \quad (2-5)$$

2.5.2.a Caractéristique idéale

Dans le cas idéal : $I_{sh} \approx 0$ (R_{Sh} élevé) et $R_S \approx 0$, la caractéristique $I(V)$ devient [1]:

$$I(V) = I_{ph} - I_S \left[\exp \left(\frac{V}{U_T} \right) - 1 \right] . \quad (2-6)$$

2.5.3 Paramètres Photovoltaïques extraits de la caractéristique I-V

A partir de la caractéristique courant-tension, il est possible d'évaluer les performances et le comportement électrique de la cellule [28-30].

On définit ainsi, selon la Figure 2.8 :

- la densité de courant de court circuit I_{sc} , est obtenue sur la caractéristique pour une tension de 0V. Elle est proportionnelle à l'éclairement incident.
- la tension en circuit ouvert V_{oc} mesurée sur la caractéristique à courant nul.
- I_{max} et V_{max} , coordonnée de courant-tension qui maximise la puissance délivrée par la cellule $P_{max} = I_{max} \times V_{max}$
- Le Facteur de remplissage, ou facteur de forme (FF) est le rapport :

$$FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2-7)$$

Il représente une mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique I-V.

- *Le rendement de conversion*: est le rapport entre la puissance maximale que peut délivrer une cellule solaire et la puissance du rayonnement solaire qu'elle reçoit. Si P_i la puissance du rayonnement solaire incident (en W/m^2), S la surface de la cellule (en m^2), le rendement de conversion η est alors :

$$\eta = \frac{V_{max} I_{max}}{P_i S} \quad (2-8)$$

où P_i est la puissance lumineuse incidente (W/cm^2), S la surface de la photopile (en m^2). Le rendement, souvent exprimé en pour-cent, est un paramètre clef de productivité des cellules

- Efficacité quantique externe (IPCE) ; pour une cellule basée sur la dissociation des excitons à l'interface D-A, le rendement quantique externe IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) est correspond au nombre d'électrons collectés dans les conditions de court circuit sur le nombre de photons incidents. Cette valeur est calculée pour chaque longueur d'onde selon la formule [32] :

$$IPCE = \frac{I_{sc}}{P_i \times \lambda} \times \frac{hc}{q} = \frac{1240 \times I_{sc}}{P_i \lambda} \quad (2-9)$$

Où λ est la longueur du faisceau incident (en nm), I_{sc} la densité du courant de court circuit de la cellule ($mA.m^{-2}$), P_i la puissance incidente ($W.m^{-2}$)

- La réponse spectrale interne nous donne le photocourant obtenu pour chaque longueur d'onde relative au nombre de photons incidents sur la surface du semiconducteur. On peut définir ainsi le rendement quantique interne par :

$$\eta = \frac{Jp(\lambda) + Jn(\lambda) + Jg(\lambda)}{q\phi_i(\lambda)(1-R)} \quad (2-10)$$

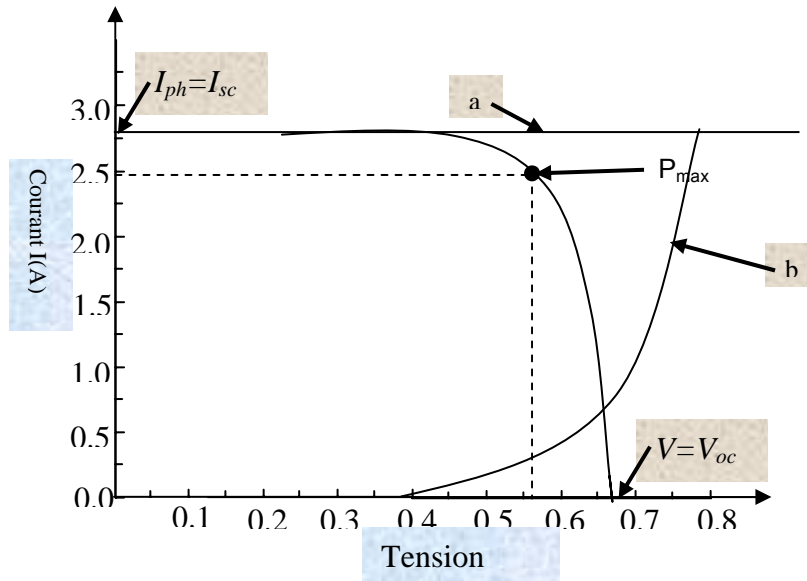


Figure 2.8 : la caractéristique théorique pour une cellule en Si. Courbe (a) I_{ph} , courbe (b) courant d'une diode à la tension V [2].

2.6 Description des cellules solaires organiques

2.6.1 Matériaux pour les cellules solaires organiques

Les matériaux utilisés dans la couche active des cellules photovoltaïques organiques peuvent être des polymères, des oligomères, des petites molécules, ... Ils doivent cependant tous posséder un système π conjugué, permettant d'absorber dans le visible et de créer des charges, puis permettant de les transporter. D'autre part, ces matériaux doivent pouvoir être facilement mis en oeuvre par voie humide (dépôt d'une solution sur un substrat) ou par évaporation sous vide.

Comme précisé dans le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, il faut pouvoir transporter les trous à une électrode du dispositif et les électrons à l'autre électrode pour pouvoir injecter les charges dans un circuit extérieur. Deux types de matériaux sont donc nécessaires: les matériaux transporteur de trous et les

matériaux transporteur d'électrons. Par analogie avec le silicium, on parlera respectivement de matériaux p ou n. pour le photovoltaïque organique, on parle de matériaux donneurs d'électrons (type p) et de matériaux accepteurs d'électrons (type n).

Parmi les matériaux accepteurs d'électrons (Figure 2.9) on trouve des dérivés du pérylène (pérylène-3,4:9,10-bis(dicarboximide) (PDI), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylic-3,4,9,10- dianhydride (PTCDA)) ou encore le C₆₀. Ces composés sont essentiellement mis en oeuvre par évaporation ou sublimation sous vide. Pour une mise en oeuvre par voie humide, Wudl[31] a synthétisé des dérivés du C₆₀ qui par une fonctionnalisation devient beaucoup plus soluble dans des solvants usuels. Entre autres, le PCBM (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl- [6,6]C₆₁) est aujourd'hui très largement utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques.

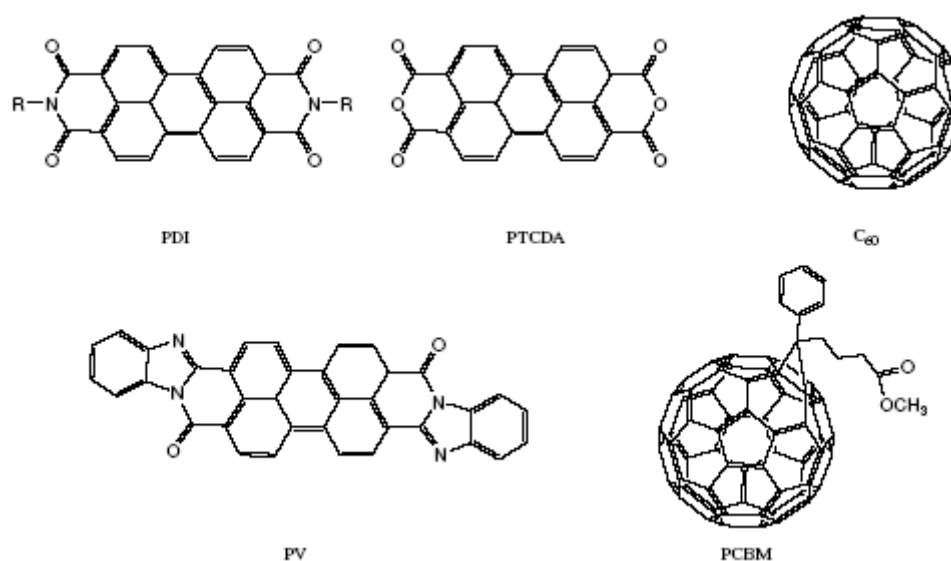


Figure 2.9. Exemples de matériaux organiques de type n.

Pour les matériaux donneurs d'électrons, on trouve les oligothiophènes, les phtalocyanines de cuivre (Figure 2.10). Des polymères sont également largement utilisés comme les dérivés du *p*-phénylènevinylène (poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène] MDMO-PPV), du polyfluorène (poly(9,9_

dioctylfluorène-co-bithiophène), F8T2) et du polythiophène (poly(3-hexylthiophène, P3HT). Les polymères sont toujours mis en forme par voie humide.

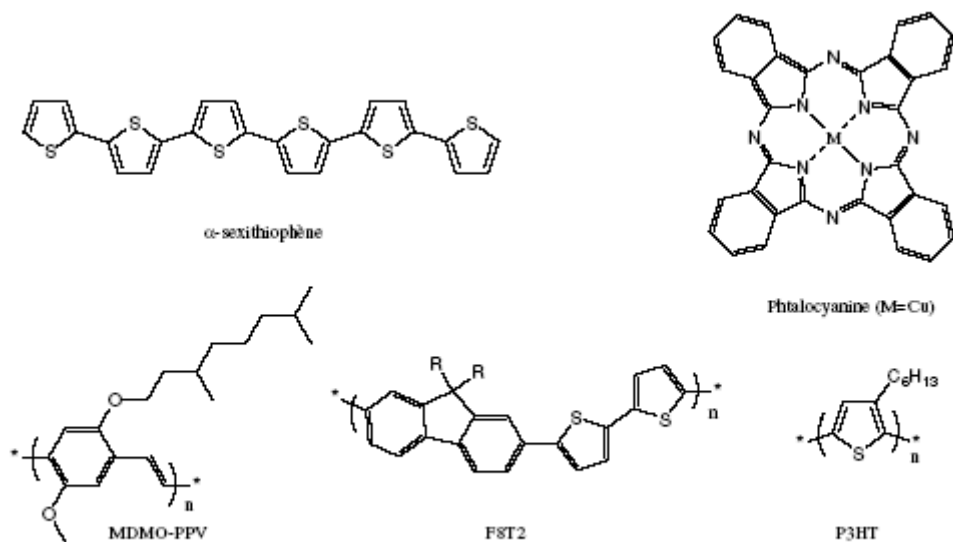


Figure 2.10. Exemples de matériaux organiques de type p.

Différents couples donneur-accepteur peuvent être utilisés pour réaliser les cellules photovoltaïques tant que les niveaux d'énergies de chacun d'entre eux sont adaptés pour avoir un bon transfert d'électrons d'un matériau à l'autre. Des mélanges de petite molécule/petite molécule peuvent être réalisés. Ils sont généralement obtenus par évaporations successives de chacune des molécules ou coévaporation sous vide. Des mélanges polymère/petite molécule sont très étudiés et conduisent aujourd'hui aux meilleurs rendements de conversion avec le couple P3HT/PCBM[32-34]. Des mélanges polymère/polymère peuvent également être envisagés mais ils sont encore peu développés aujourd'hui du fait de la difficulté à obtenir des polymères de type n solubles et permettant un transport électronique efficace.

La technique de mise en oeuvre aujourd'hui privilégiée est le dépôt par voie humide. Cette méthode permettrait d'élaborer des cellules par des procédés d'impression (« roll to roll ») qui diminueraient fortement le coût de production des cellules photovoltaïques.

2.6.2 Les architectures des cellules solaires organiques

Le mélange de ces deux types de matériaux, donneurs et accepteurs, conduit à deux principales technologies pour les cellules photovoltaïques organiques. Elles diffèrent par la morphologie de la couche active : celle-ci peut être soit sous forme de bicouche soit sous forme de réseaux interpénétrés.

2.6.2.a Cellules monocouches (Schottky)

En 1978, A. K. Ghosh *et al.* ont présenté une cellule photovoltaïque organique ayant un rendement de 0,7% sous le spectre AM1 [35,36]. En général, les cellules photovoltaïques organiques décrites comme étant de type Schottky se présentent sous la forme métal/ organique/ métal ou ITO/ organique/ métal. Dans ce type de structures, les propriétés de la cellule sont fortement liées aux électrodes; de plus cette structure présente un faible facteur de forme FF.

Afin d'augmenter le rendement global d'une cellule photovoltaïque monocouche, il a été réalisé une structure monocouche dopée. Une diode photovoltaïque basée sur une structure Schottky a été réalisée avec du pentacène dopé (iode ou brome) [37]. On note les résultats de ces cellules dans le tableau 2.1.

dopant	brome	iode
V_{OC} (mV)	970	955
I_{SC} (mA/cm ²)	5.3	4.5
FF	0.47	0.46
η_e AM1.5 100mW/cm ² (200 mW/cm ²)	2.4% (2.6%)	1.9% (2.1%)

Tab 2.1 : performances d'une structure Schottky dopé.

La structure bicouche s'avère donc nécessaire pour l'amélioration des performances.

2.6.2.b Cellules de types hétérojonction bicouche

Les cellules photovoltaïques organiques réalisées à hétérojonction se composent de deux couches de deux matériaux, l'un donneur et l'autre accepteur, comme le montre la Figure 2.11, formant alors une jonction p-n. La séparation des charges s'effectue à l'interface entre les deux couches.

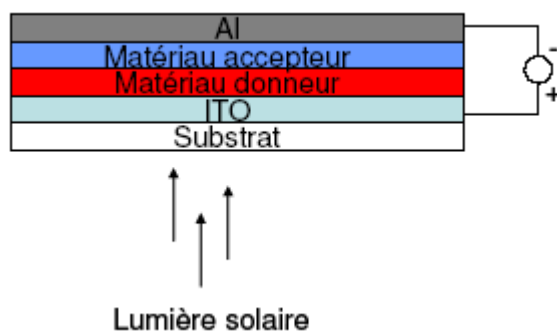


Figure 2.11 : Schéma d'une cellule photovoltaïque organique sous forme de bicouche.

- **A base de polymères**

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

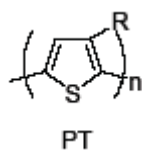


Figure 1.12 : Polythiophène (PT)

Des cellules de type Schottky Al/poly(3-méthylthiophène)/Au ont été réalisées électrochimiquement par S. Glénis *et al.* en 1984 [38, 39]. Les rendements obtenus étaient de l'ordre de 0.01% sous 1mW/cm².

Les cellules à base de systèmes conjugués linéaires, exception faite du PPV, ont été rarement étudiées. Un rare exemple de cellule à base de polythiophène et d'un dérivé de pérylène est donné par Shirota en 1995 dans [40]. La cellule ITO/

PTCBI (40nm) / 8T(30nm) /Au délivre une tension de 0.42V, un photocourant de 2.9mA/cm² pour un facteur de forme FF=0.5. Le rendement sous 105mW/cm² monte à 0.59% pour une surface active de cellules de 0.05 cm². Ce résultat s'explique par la bonne mobilité des charges dans le 8T (10⁻⁴ cm²/V.s [41]), un spectre d'absorption poussé jusqu'à 560nm et un potentiel d'oxydation du 8T assez bas.

Des cellules à base de PPV couplé à des accepteurs comme le C60 évaporé [42] ou le diméthyl pérylène D1P [43] ont été rapportées par J.J.M. Halls et R.H. Friend. Les résultats sont faibles mais ont permis d'estimer la longueur de diffusion excitonique du PPV entre 7 et 9 nm.

- **A bases de molécules évaporées**

Les cellules photovoltaïques organiques de type bicouche évaporées ont été étudiées depuis près de trois décennies [44, 45, 46].

La plupart ont porté sur des diodes à base de phthalocyanines et de pérylènes, faisant suite à la performance de la diode de C. W. Tang de Eastman Kodak en 1986. La cellule réalisée par C.W. Tang [46] à base de phtalocyanine de cuivre et de dérivé de pérylène pris en sandwich entre des électrodes d'ITO et d'argent affiche un rendement de conversion de 1% sous 75mW/cm² (AM₂).

M. Hiramoto en 1990 reprend la cellule de Tang avec une cellule ITO/Me-PTCDI/H₂Pc/Au et étudie l'effet de l'introduction de gaz (O₂, H₂, NH₃) pendant l'évaporation sur les performances photovoltaïques des cellules [47]. O₂ agit bien comme un piège à électron pour le dérivé de pérylène (type n). Par contre, le dopage à H₂ ou NH₃ améliore les performances considérablement. Sous 76 mW/cm² et sans correction des pertes optiques, une cellule non dopée, dopée H₂ et dopée NH₃, donne des rendements respectivement de 0.3%, 0.56% et 0.34%. Dans la publication, un facteur de correction est appliqué correspondant à la transmission de l'ITO de 73% sur le visible; les valeurs données sont alors supérieures à celles données ici. L'introduction d'une fine couche d'or (<2 nm) entre les deux couches organiques permet de doubler la tension de circuit ouvert (création d'une diode dite tandem, c'est-à-dire mise en série) mais diminue le photocourant [48], de par l'absorption de la feuille d'or.

D. Meissner depuis 1991 [49] travaille sur ces cellules de type Tang à base de phthalocyanines et de pérylènes sans toutefois l'égaliser. Ces études montrent que la génération des porteurs apparaît seulement au niveau d'une très fine région de la couche active. Meissner propose ensuite dans ses différents articles parus en 2000 l'insertion d'une couche co-évaporée de fullerène et de phthalocyanine de zinc (1:1) entre les deux couches de la structure classique (ITO/ZnPc/Pérylène/Or). Le rendement de la cellule augmente de façon significative jusqu'à 1% sous AM1.5 [50, 51, 49, 52, 53].

Enfin, une étude systématique a été effectuée par D. Wöhrle [54] en 1995 en composant des cellules avec quatre phthalocyanines différentes comme donneur et deux dérivés de pérylènes comme accepteur. Il a étudié la reproductibilité des cellules, l'influence de la pureté, des vitesses d'évaporation, de la température du substrat et enfin de l'épaisseur des films. Le plus fort rendement obtenu est de 0.43% sous 100mW/cm² pour une diode ITO/ diméthyl pérylène (D1P) 25nm / ZnPc 50nm /Au délivrant 3.53mA/cm² sous 0.4V et un FF de 0.3.

La barrière du 1% a été récemment dépassée par S.R. Forrest sur une structure CuPc/C60 aux électrodes modifiées, atteignant 3.6% d'efficacité de conversion sous 150 mW/cm² AM_{1.5} pour une très faible surface de cellules de 1 mm² [55].

2.6.2.c Cellules de type hétérojonction en volume

Cette technologie a été développée depuis les années 1990, en 1992 Sariciftci et al[56] avec une structure de la couche active en réseaux interpénétrés avec du MEH-PPV (poly[2-méthoxy,5-(2'-éthylhexyloxy)- *p*-phénylènevinylène] et du C60 ou du PCBM[56-58], En 1995, les groupes de A. Heeger à Santa Barbara [59, 60] et de R. H. Friend à Cambridge [61], ont parallèlement montré l'existence d'un processus de transfert d'électrons photoinduits entre un polymère conjugué (PPV) et le C60. Ce processus deviendra la base des cellules solaires de type hétérojonction en volume.

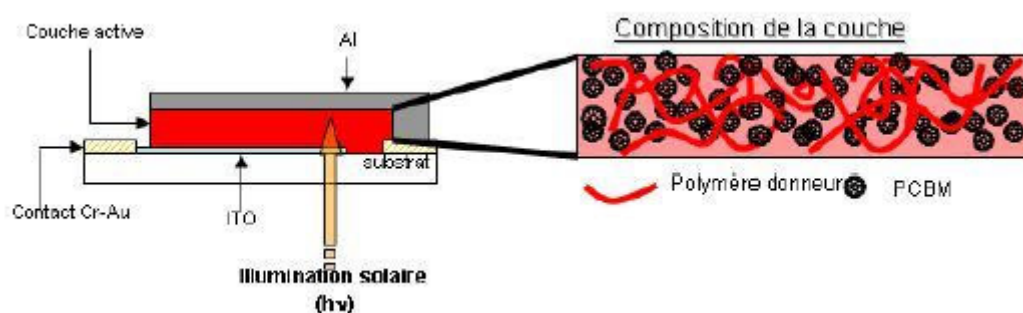


Figure 2.13 : Cellule photovoltaïque organique à réseaux interpénétrés.

Dans ce cas, les matériaux forment deux réseaux bicontinus interpénétrés avec une séparation de phase optimale de l'ordre de 10-20 nm[58, 62]. Chaque interface (site de dissociation des excitons) se trouve à une distance de l'ordre de la distance de diffusion d'un exciton. La surface des interfaces est beaucoup plus importante que dans le cas d'une bicouche et cela permet donc à tout le volume de la couche active de participer à la conversion photovoltaïque. La morphologie d'une telle couche active est déterminante pour l'efficacité de la cellule. Ce type d'architecture peut être obtenu avec des mélanges de petite molécule/petite molécule[65, 66], petite molécule/polymère[57] ou polymère/polymère[67].

Cette structure de type « réseaux interpénétrés » a été le plus souvent employée en mélangeant des dérivés du PPV au caractère donneur (MEH-PPV, MDMO-PPV) [58-68] à l'accepteur C60 modifié (PCBM). Un rendement de conversion global de 2.5% [69] sous 80 mW/cm² (AM_{1.5}) a été démontré dans une hétérostructure MDMO-PPV: PCBM (1:4 en masse, dans le chlorobenzène) à Linz dans le groupe de N.S. Sariciftci en 2001[69]. Les meilleurs résultats sont obtenus aujourd'hui avec un mélange P3HT/PCBM donnant des rendements de 4,4 à 5 % [32,33] (AM_{1.5}, 100 mW.cm⁻²) ou de 5,2 % [34] (AM_{1.5}, 80 mW.cm⁻²).

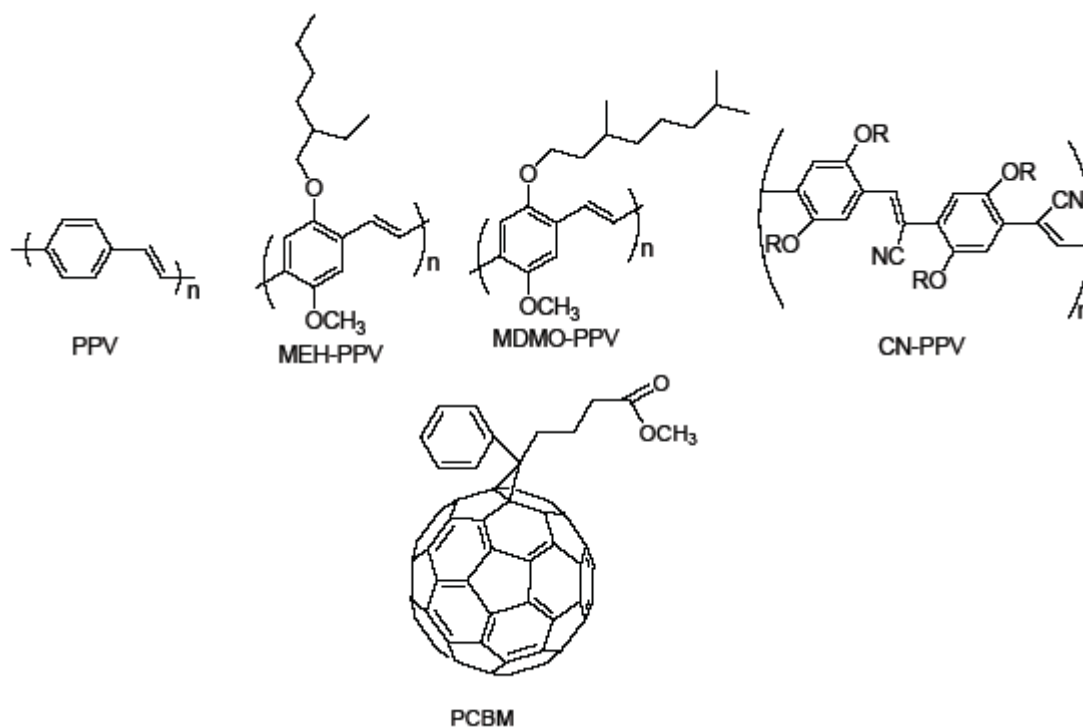


Figure 2.14 : PPV, MEH-PPV, MDMO-PPV, CN-PPV et PCBM.

De nombreux essais de structures ont été tentés. R.H. Friend a décrit en 1998 une diode bicouche obtenue par pressage et recuit contrôlé (structure dite laminaire) à base de POPT et de CN-PPV [70]) dont le rendement global de conversion monte à 1.9% et l'efficacité quantique à 29%.

Enfin, une autre voie choisie est la réalisation d'une structure où donneur et accepteur sont intimement liés, c'est-à-dire où l'accepteur est greffé sur la chaîne du donneur. C'est la voie choisie par J.F. Nierengarten qui greffe le C60 sur un oligophénylènevinylène OPV [71]. Les résultats ont montré la compétition entre le transfert d'électron photoinduit et le transfert d'énergie entre le OPV et le C60.

Conclusion

Avec ce chapitre nous avons découvert les notions et les concepts de base des OPVC qui sont en passe de devenir une technologie clef de la prochaine révolution électronique a faible cout. Ils ont présenté plusieurs avantages ; ce sont des cellules potentiellement flexibles, semitransparantes, la technologie polymère permet l'accès aux cellules grande surface ainsi que la facilité d'intégration. Mais le rendement est encore faible (5%). Ceci nous encourage de donner des études sur des exemples des cellules dans cette filière.

**Simulation de La Cellule Solaire Organique
MPP/ZnPc**

3. SIMULATION DE LA CELLULE SOLAIRE ORGANIQUE MPP/ZnPc

Introduction

L'électronique moléculaire est un domaine se développant rapidement et les matériaux conducteurs organiques ont été employés comme milieu actif dans les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes luminescentes (LED), les transistors à effet de champ, des sondes, des lasers, des photodiodes et les cellules solaires. Les cellules solaires organiques ont attiré une attention significative, en raison de leur particularité à être mise en œuvre par la promesse de la fabrication peu coûteuse et de la grande variété de fonctionnalité des matériaux organiques [71-76].

Les performances d'une cellule solaire dépendent des couches minces entre les électrodes. Au cours des deux dernières décennies, deux types de cellules solaires organiques ont été intensivement étudiés : celles qui utilisent une seule couche (monocouches) et celles construites avec un empilement de deux couches organiques (bicouches).

Nous proposons dans ce chapitre, une méthode de simulation basée sur la résolution des équations de courants (continuités) pour une hétérostructure solaire organique à base de pigment méthyle pérylène (MPP) et le phtalocyanine de zinc(ZnPc) avec comme structure ITO/MPP/ZnPc/Au. Ces derniers ont une bonne stabilité thermique, de hauts coefficients d'absorption ($>10^5\text{cm}^{-1}$), et une conductivité électrique suffisante, bien que l'épaisseur de la couche utile de génération de charge dans les cellules organiques soit beaucoup plus fine que celle des cellules inorganiques, les rendements de conversion de puissance appréciables peuvent être atteints grâce aux forts coefficients d'absorption. Le (ZnPc) et de type p (donneur d'é), le (MPP) de type n (accepteur d'é)[77].

3.1 La cellule bicouche MPP/ZnPc

Dans notre étude nous intéressons à une structure bicouche à base de petites molécules décrites au paragraphe 2.6.2.b.

L'hétérojonction MPP/ZnPc de la cellule organique ITO/MPP/ZnPc/Au présenté sur la Figure 3-1, est une structure donneur/accepteur. Elle permet le transfert efficace des photo-électrons depuis le ZnPc qui joue le rôle de donneur vers l'accepteur le MPP. Les deux électrodes sont constitués de ITO et de Au. L'ITO souvent présente une électrode semitransparente. L'électrode arrière est constituée de Au. Une couche composée d'un mélange de C60 et de ZnPc (1 :1), est insérée entre le MPP et ZnPc pour augmenter le nombre de sites de dissociation des excitons. La cellule que nous avons étudié est constituée de la structure : substrat/ITO (30nm)/MPP (20nm)/ZnPc (220)/Au (40nm) [53]

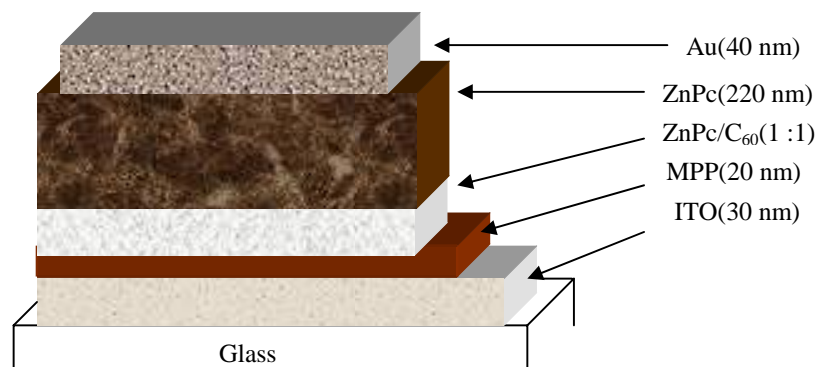


Figure 3.1: Structure de la cellule Substrat/ITO/MPP/ZnPc/Au [53].

3.2 Calcul du courant de la cellule MPP/ZnPc

L'absorption pour la structure bicouche représentée sur la Figure 3-1 s'effectue dans les deux couches. Dans cette configuration seuls les excitons générés au voisinage de l'interface sont efficaces à la génération du photocourant, ce photocourant est la somme du courant photogénéré au niveau de donneur et le courant dans l'accepteur.

Pour la simulation du photocourant de la cellule on utilise la géométrie de la Figure 3-2.

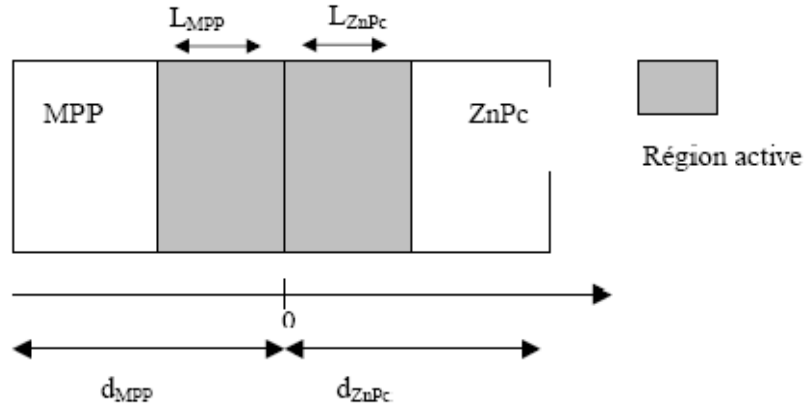


Figure 3-2: Model géométrique de la structure MPP/ZnPc [77].

Où d_{MPP} , d_{ZnPc} sont les dimensions des couches MPP et ZnPc respectivement et L_{MPP} , L_{ZnPc} , les longueurs de diffusions. Pour le calcul on prend $L_{MPP} = 1$ nm et $L_{ZnPc} = 5$ nm.

La résolution numérique des équations de continuités et des courants, par la méthode itérative a permis de déterminer la distribution des excitons le long de la cellule et de déduire l'équation qui caractérise le courant pour chaque point de la cellule.

Equations de continuités:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - \frac{\Delta n}{\tau_n} + \frac{1}{q} \text{div}(Jn) \quad (3-1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - \frac{\Delta p}{\tau_p} - \frac{1}{q} \text{div}(Jp) \quad (3-2)$$

• Equations de courants:

$$Jn = q\mu_n nE + \mu_n KT \frac{\partial n}{\partial x} \quad (3-3)$$

$$Jp = q\mu_p pE - \mu_p KT \frac{\partial p}{\partial x} \quad (3-4)$$

$$D_n = \frac{\mu_n KT}{q}; \text{ constante de diffusion des électrons.}$$

$$D_p = \frac{\mu_p KT}{q}; \text{ constante de diffusion des trous.}$$

μ_n ; mobilité des électrons.

μ_p ; mobilité des trous.

$\Delta n = n - n_e$, c'est la densité de excitons générés (les électrons), n_e : la densité à l'équilibre.

τ_n ; la durée de vie des porteurs minoritaires de la région p (les électrons).

$\Delta p = p - p_e$, c'est la densité des trous générés, p_e : la densité à l'équilibre.

τ_p ; la durée de vie des porteurs minoritaires de la région n (les trous).

G_n ; le taux de la génération des é.

G_p ; le taux de la génération des e^+ .

3.2.1 Calcul du courant dans le MPP (n)

Cette couche nous donne un phototrous (lp).

Le taux de génération des excitons à une dimension x de la surface est :

$$G(\lambda, x) = \alpha_1(\lambda)\Phi_i(\lambda)(1 - R)\exp(-\alpha_1 x) \quad (3-5)$$

$\Phi_i(\lambda)$: le flux des photons incidents par cm^{-2} par s^{-1} par unité de longueur d'onde.

R: coefficient de réflexion.

α_1 : est le coefficient d'absorption dans le MPP.

-Equation de continuité des trous est donnée par :

$$D_p \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} + G_p - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0 \quad (3-6)$$

-conditions aux limites :

$$S_p \Delta p = D_p \left. \frac{\partial \Delta p}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (S_p : \text{ la vitesse de recombinaison à la surface}) \quad (3-7)$$

$$\Delta p \Big|_{x=x_j} = 0 \quad (3-8)$$

-Détermination des porteurs p et le courant dans (MPP) :

$$\Delta p = \frac{\alpha_1 \Phi_i (1-R) \tau_p}{(\alpha_1^2 L_p^2 - 1)} \left[\frac{\left(\frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha_1 L_p \right) \sinh\left(\frac{x_j - x}{L_p}\right) + \exp(-\alpha_1 x_j) \left(\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh\left(\frac{x}{L_p}\right) + \cosh\left(\frac{x}{L_p}\right) \right)}{\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + \cosh\left(\frac{x_j}{L_p}\right)} \right] - \exp(-\alpha_1 x) \quad (3-9)$$

$$J_p = -q D_p \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{x=x_j} \quad (3-10)$$

$$J_p = \frac{q \alpha_1 L_p \Phi_i (1-R)}{(\alpha_1^2 L_p^2 - 1)} \left[\frac{\left(\frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha_1 L_p \right) - \exp(-\alpha_1 x_j) \left(\frac{S_p L_p}{D_p} \cosh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + \sinh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) \right)}{\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + \cosh\left(\frac{x_j}{L_p}\right)} - \alpha_1 L_p \exp(-\alpha_1 x_j) \right] \quad (3-11)$$

$$L_p = L_{MPP} \quad (3-12)$$

3.2.2 Calcul du courant dans le ZnPc(p)

Cette zone présente le donneur, elle nous donne un photoélectrons (In).

Le taux de génération des excitons à une dimension x de la surface de ZnPc est :

$$G(\lambda, x) = \alpha_2(\lambda) \Phi_i (1-R) \exp(-\alpha_1 (x_j + L_{MPP})) \exp(-\alpha_2 L_{ZnPc}) \exp(-\alpha_2 x) \quad (3-13)$$

-L'équation de continuité des électrons est:

$$D_n \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} + G_n - \frac{\Delta n}{\tau_n} = 0 \quad (3-14)$$

- conditions aux limites :

$$S_n \Delta n = D_n \left. \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \right|_{x=h} \quad (S_n : \text{vitesse de recombinaison au contact arrière, } h=d_{MPP}+d_{ZnPc}) \quad (3-15)$$

$$\Delta n \Big|_{x=x_j + L_{MPP} + L_{ZnPc}} = 0 \quad (3-16)$$

-Détermination des porteurs n et le courant dans (ZnPc) :

$$\Delta n = \frac{\alpha_2 \Phi_i (1-R) \tau_n \exp(-\alpha_1 (x_j + L_{MPP})) \exp(-\alpha_2 L_{ZnPc})}{(\alpha_2^2 L_n^2 - 1)} \left[\frac{\cosh\left(\frac{x - (x_j + L_{MPP} + L_{ZnPc})}{L_n}\right) - \exp(-\alpha_2 (x - (x_j + L_{MPP} + L_{ZnPc})))}{\left(\frac{S_n L_n}{D_n}\right) \left(\cosh\left(\frac{x_b}{L_n}\right) - \exp(-\alpha_2 x_b)\right) + \sinh\left(\frac{x_b}{L_n}\right) + \alpha_2 L_n \exp(-\alpha_2 x_b)} - \frac{\sinh\left(\frac{x - (x_j + L_{MPP} + L_{ZnPc})}{L_n}\right)}{\left(\frac{S_n D_n}{L_n} \sinh\left(\frac{x_b}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{x_b}{L_n}\right)\right)} \right] \quad (3-17)$$

La densité du photocourant des électrons est :

$$J_n = qD_n \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=x_j + L_{MPP} + L_{ZnPc}} \quad (3-18)$$

$$L_n = L_{ZnPc} \quad (3-19)$$

$$J_n = \frac{q \Phi_i (1 - R) \exp(-\alpha_1 (x_j + L_{MPP})) \exp(-\alpha_2 L_{ZnPc}) \alpha_2 L_n}{(\alpha_2^2 L_n^2 - 1)} \left[\alpha_2 L_n - \frac{\frac{S_n L_n}{D_n} \left(\cosh\left(\frac{x_b}{L_n}\right) - \exp(-\alpha_2 x_b) \right) + \sinh\left(\frac{x_b}{L_n}\right) + \alpha_2 L_n \exp(-\alpha_2 x_b)}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh\left(\frac{x_b}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{x_b}{L_n}\right)} \right] \quad (3-20)$$

x_b : est l'épaisseur de la couche ZnPc.

$$x_b = h - (x_j + L_{MPP} + L_{ZnPc}). \quad (3-21)$$

3.2.3 Le courant dans la zone active (I_g)

Les excitons générés dans la zone active (au voisinage de l'interface) sont efficaces au niveau de la dissociation (production des charges).

-L'équation de continuité est exprimée par :

$$\frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G = 0 \quad (3-22)$$

Le courant de génération d'électrons en $x=x_j$ est par conséquent donné par:

$$J_{gn}(x = x_j) = -q \int_{x_j}^{x_j + L_{MPP} + L_{ZnPc}} G dx \quad (3-23)$$

$$J_{gn}(x = x_j) = -q \Phi_i (1 - R) \left[\alpha_1 \int_{x_j}^{x_j + L_{MPP}} \exp(-\alpha_1 x) dx + \alpha_2 \int_{x_j + L_{MPP}}^{x_j + L_{MPP} + L_{ZnPc}} \exp(-\alpha_2 x) dx \right] \quad (3-24)$$

Donc, le photocourant dans la zone active devient :

$$Jg = q\Phi_i(1 - R) \exp(-\alpha_1 x_j) [(1 - \exp(-\alpha_1 L_{MPP})) + \exp(-\alpha_1 L_{MPP})(1 - \exp(-\alpha_2 L_{ZnPc}))] \quad (3-25)$$

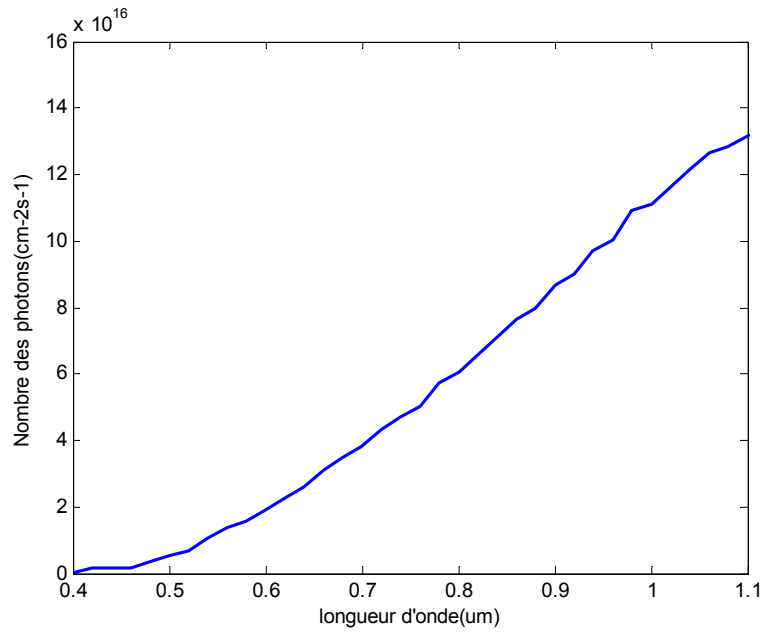


Figure 3.3 : Nombre de photons incidents en fonction de la longueur d'onde.

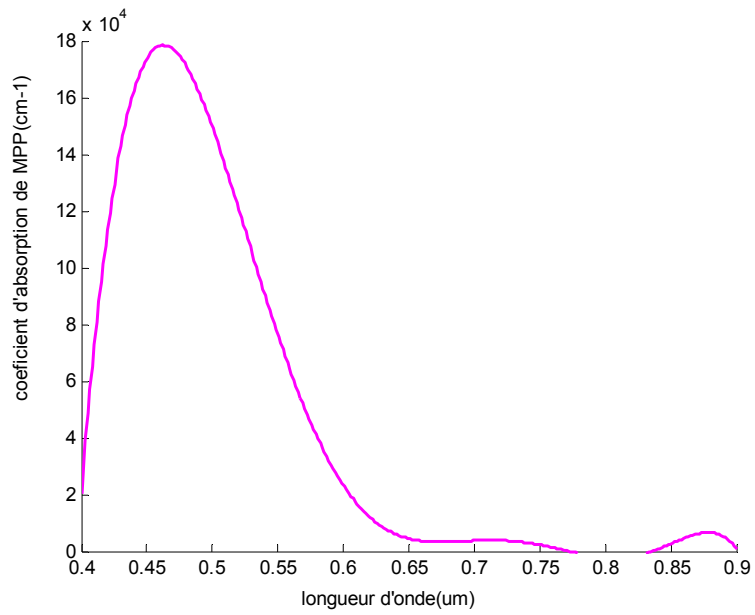


Figure 3.4 : Coefficient d'absorption du MPP en fonction de la longueur d'onde.

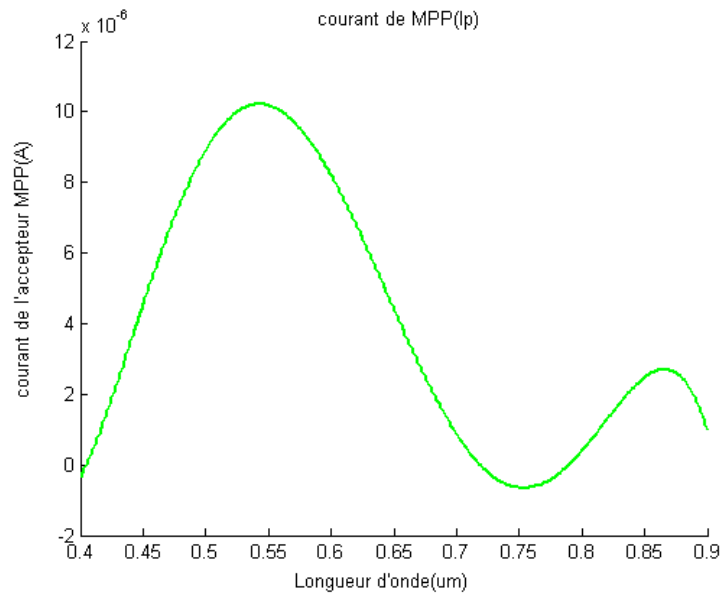


Figure 3.5: Variation du courant de la couche MPP en fonction de la longueur d'onde

Lors du calcul, nous avons remarqué que la valeur du courant de la couche MPP est très faible (Figure 3-5), Nous avons aussi remarqué que l'allure de ce courant dépend essentiellement du coefficient d'absorption (Figure 3-4).

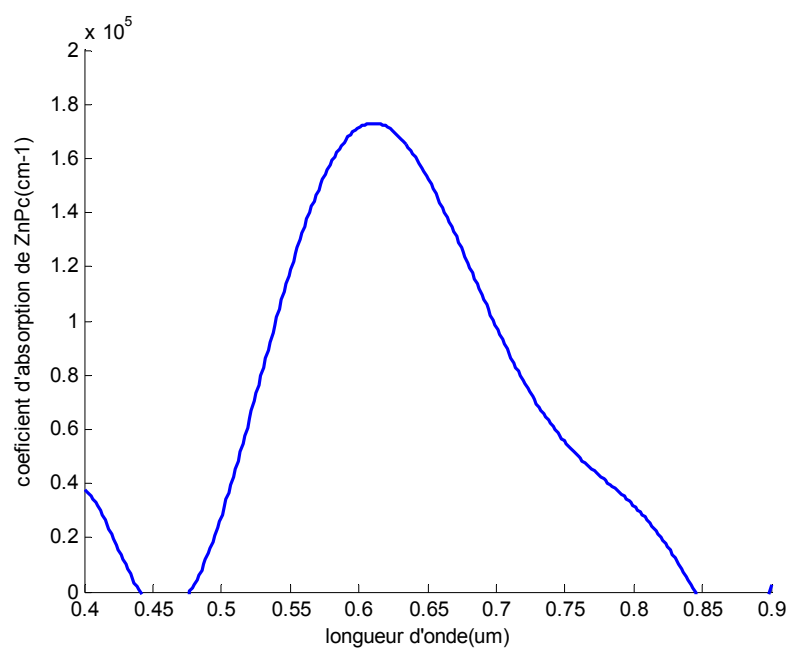


Figure 3.6 : Coefficient d'absorption du ZnPc en fonction de la longueur d'onde.

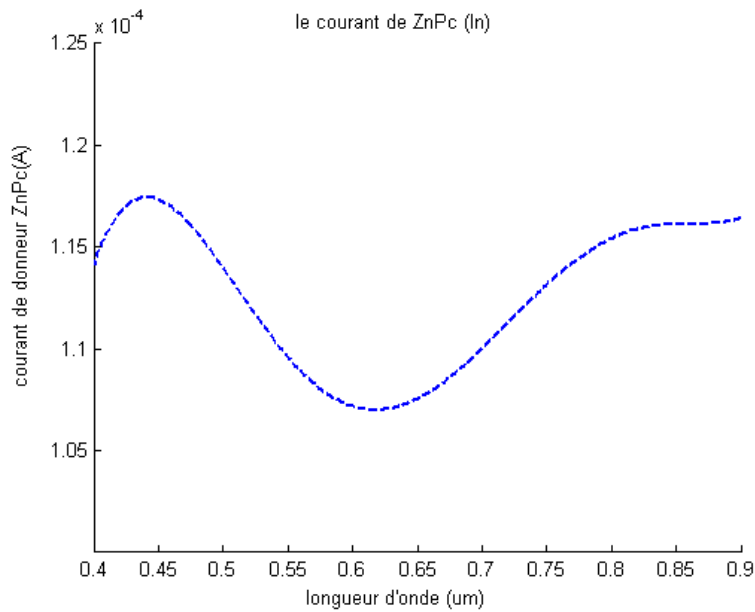


Figure 3.7: Variation du courant de la couche ZnPc en fonction de la longueur d'onde

Le spectre d'absorption pour la couche de donneur ZnPc (Figure 3-6) montre une large bande d'absorption entre 475 et 800 nm avec deux maxima à 610 nm. Le courant dans cette couche (Figure 3-7) est plus grand que dans la couche MPP.

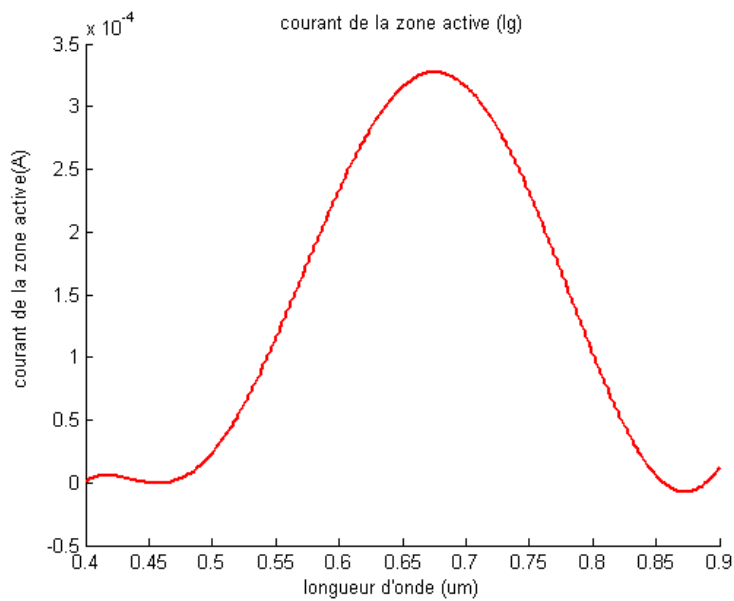


Figure 3.8 : Variation du courant de la zone active en fonction de la longueur d'onde

La figure 3-8 nous montre des valeurs intéressantes du photocourant dans la zone active. Ce photocourant est considérable par apport aux photocourants des couches MPP et ZnPc (figure 3-5) et (figure 3-7), il est de l'ordre de mA sur une couche d'épaisseur de 6 nm. Comparant au courant dans la région ZnPc, ce dernier est comparable mais l'épaisseur de cette couche est aussi plus grand (220 nm). Le photocourant de la zone active balaie l'intervalle de 500-800 nm et le maximum est autour de 700 nm.

Ces résultats nous affirment que la génération principale du photocourant est localisée dans la zone active, une région très fine par apport aux épaisseurs des couches donneur et accepteur. Donc, les excitons générés dans la zone active (au voisinage de l'interface) sont efficaces au niveau de la dissociation (production du photocourant).

3.3. La caractéristique I(V)

Le circuit électrique équivalent est donné par la Figure 3-6, où $R_s = R_{Au} + R_{ZnPc} + R_{MPP} + R_{ITO}$.

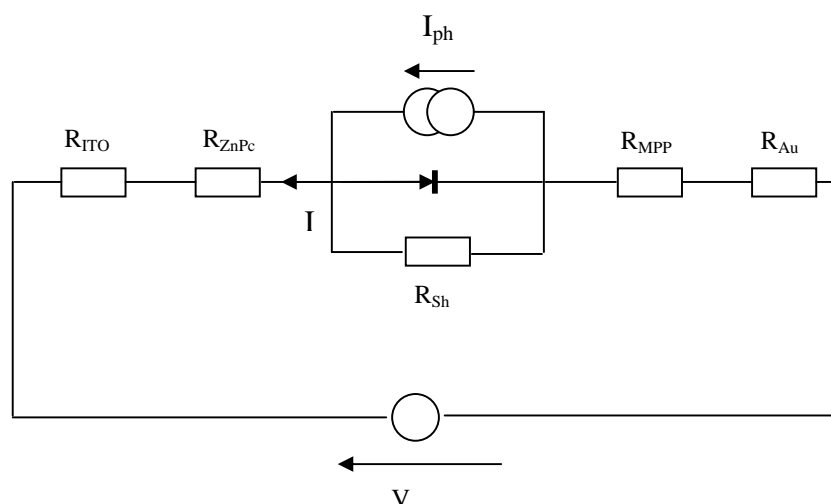


Figure 3.6 : Circuit électrique de la cellule MPP/ZnPc [53].

D'après ce circuit équivalent, nous avons tiré L'équation caractéristique I(V) de la cellule :

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left[\exp \left(\frac{V + R_s I}{U_T} \right) - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (3-26)$$

Utilisant les conditions de circuit-ouvert et de court-circuit respectivement nous avons abouti aux équations donnant la tension de circuit ouvert et le courant de court circuit. La Figure 3-7 représenté la caractéristique I(V). Pour le courant du court-circuit, la tension du circuit-ouvert, le rendement et le facteur de forme, le tableau 3.1 résume ces résultats :

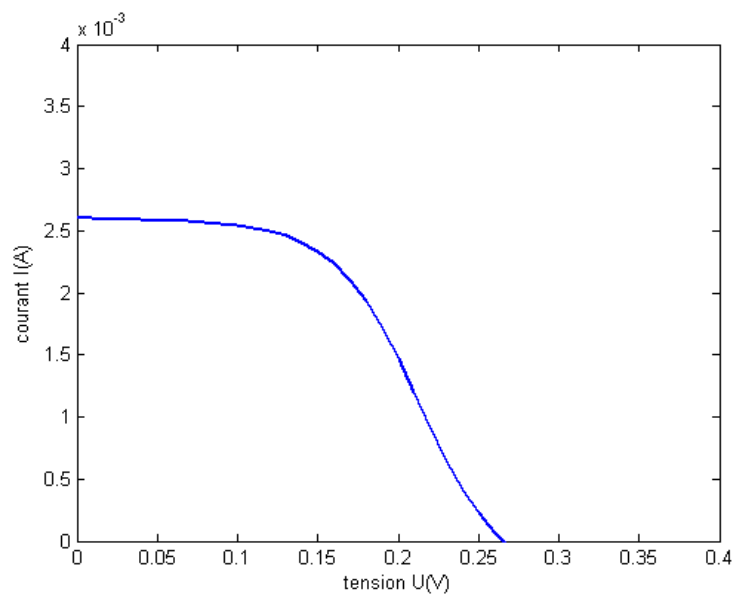


Figure 3.7: La caractéristique I(V) pour la structure MPP/ZnPc.

$I_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{co}(mV)$	$\eta(\%)$	$FF(\%)$
2.6	266.2	0.72	51.71

Tab 3.1: Les caractéristiques de la structure bicouche MPP/ZnPc.

3.4 Insertion de la couche composite ZnPc/C60

Pour une amélioration des performances de la cellule bicouche MPP/ZnPc, il faut une augmentation de l'épaisseur de la zone interfaciale pour palier au problème des recombinaisons dues à la non dissociation des excitons créés loin de l'interface de l'hétérojonction.

Pour cette raison une couche composée d'un mélange de C60 et de ZnPc(1 :1) est insérée entre le ZnPc et le MPP d'épaisseur de 30 nm.

La valeur du photocourant calculé passe de 2,6 mA à 5,3 mA [53]. La Figure 3.8 représente la caractéristique $I(V)$ de cette structure améliorée et une comparaison avec des résultats expérimentaux [53]. Le tableau 3.2 résume les caractéristiques de cette structure.

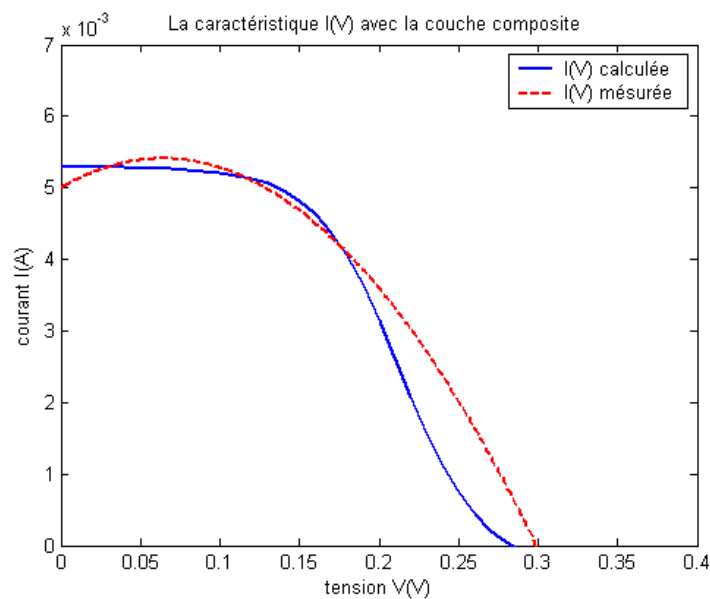


Figure 3.8: La caractéristique $I(V)$ pour la structure MPP/ZnPc contient la couche composite ZnPc/C₆₀(1 :1).

$I_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{co}(mV)$	$\eta(\%)$	$FF(\%)$
5.3	286.5	1.49	49.31

Tab 3.2 : performances de la structure bicouche MPP/ZnPc avec la couche composite ZnPc/C₆₀.

Conclusion

Cette étude calcule le photocourant délivré par la cellule solaire organique bicouche MPP/ZnPc utilisant les équations de continuités et des courants impliquant les phénomènes de transport des charges.

Les valeurs intéressantes du photocourant se trouvent dans la zone active, hors de cette zone (à une distance supérieure des longueurs de diffusion) le photocourant devient très faible. Donc les excitons ne peuvent se dissocier qu'à l'interface MPP/ZnPc, alors que la zone d'absorption est considérablement plus grande que la longueur de diffusion.

L'insertion d'un mélange C60 et ZnPc à l'hétérojonction permet une augmentation du rendement de 0,72% à 1,49%.

Les résultats obtenus des caractéristiques de la cellule sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [53].

Pour améliorer les rendements des structures bicouches en doit augmenter les épaisseurs des régions actives, concevoir de nouvelles structure comme la structure interpénétré (composite), ou toute zone d'absorption se trouve près d'une interface ou la dissociation des excitons est assurée.

**Simulation de La Cellule à Hétérojonction D/A ;
Dérivé d'Oligothiophène/Dérivé de pérylène (D5P)**

4. SIMULATION DE LA CELLULE A HETEROJONCTION D/A ; NOUVEAU DERIVE D'OLIGOTHIOPHENE / DERIVE DE PERYLENE(D5P)

Introduction

Compte tenu des faibles performances des cellules solaires organiques étudiées aux cours des vingt dernières années, la plupart des travaux sur ce thème concernés aux problèmes fondamentaux posés par le fonctionnement des cellules, des problèmes liés au fait que la structure chimique des matériaux qui la composent n'a pas été optimisée pour la conversion photovoltaïque (mauvaise couverture du spectre solaire, photostabilité et durée de vie réduite). La perspective aujourd'hui réelle est d'aboutir à des cellules utilisables dans le cadre d'applications ciblées, implique nécessairement la mise au point de nouveaux semi-conducteurs organiques spécifiquement conçus pour la conversion photovoltaïque. De ce point de vue la structure plus simple des cellules en couches minces (hétérojonction) apparaît comme mieux adaptée à l'évaluation de nouveaux semiconducteurs organiques et à une tentative de relier les performances des cellules à la structure chimique des semi-conducteurs organiques.

Nous proposons dans nos travaux, contrairement à la littérature où les résultats sont seulement expérimentaux, une méthode de simulation basée sur la résolution des équations de courants (continuités) pour une hétérostructure solaire organique de type oligomère/petite molécule basée sur un nouveau système π -conjugué dans lequel trois chaînes d'oligothiophènes linéaires (nT) sont connectées à un coeur central, plan et rigide de trithiénobenzène, en utilisant le D5P comme accepteur et couche de transport d'électrons.

4.1 Simulation de la cellule à hétérojonction D/A (nouveau dérivé d'oligothiophène en étoile (OT)/dérivé de pérylène (D5P))

Nous avons opté pour une structure de type hétérojonction donneur-accepteur utilisant le conjugué dérivé d'oligothiophène à structure en étoile comme donneur (type p) et le dérivé de pérylène (dipentil pérylène (D5P)) comme accepteur (type n). La cellule est constituée de la structure à hétérojonction D-A suivante [78]:

ITO / PEDOT (30nm) / D (20nm) / A (20nm) / LiF (0.6nm) / Al (80nm).

Nous nous intéressons ici à une cellule solaire de type oligomère/petite molécule basée sur un nouveau système π -conjugué dans lequel trois chaînes d'oligothiophènes linéaires (nT) sont connectées à un coeur central, plan et rigide de trithiénobenzène, en utilisant le D5P comme accepteur et couche de transport d'électrons, avec les formules chimiques ainsi que les spectres d'absorption des deux composés sont données par (Figure 4.1), (Figure 4.2) successivement [78]. Le spectre d'absorption pour le D5P sur film montre une large bande d'absorption entre 400 et 600 nm avec deux maxima à 489 et 568 nm ainsi que deux épaulements à 471 et 526 nm.

Les deux électrodes sont constituées de ITO et de Al. L'éclairement est effectué côté ITO qui transmet près de 80% de la lumière, l'ITO est généralement utilisé comme anode, elle est recouverte d'une couche de PEDOT:PSS (poly(éthylènedioxythiophène):poly(styrene sulfonate)). L'électrode arrière est constituée de Al, l'évaporation de l'électrode d'aluminium est précédée du dépôt d'une fine couche de fluorure de lithium (LiF) entre le matériau organique et l'aluminium.

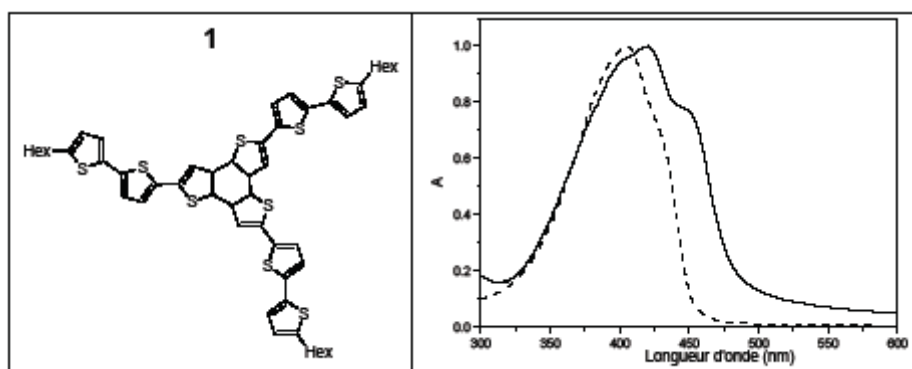


Figure 4.1 : formule chimique ; spectre d'absorption du donneur dérivé d'oligothiophène à structure en étoile (OT) en film (solide) et en solution (tirets)[78].

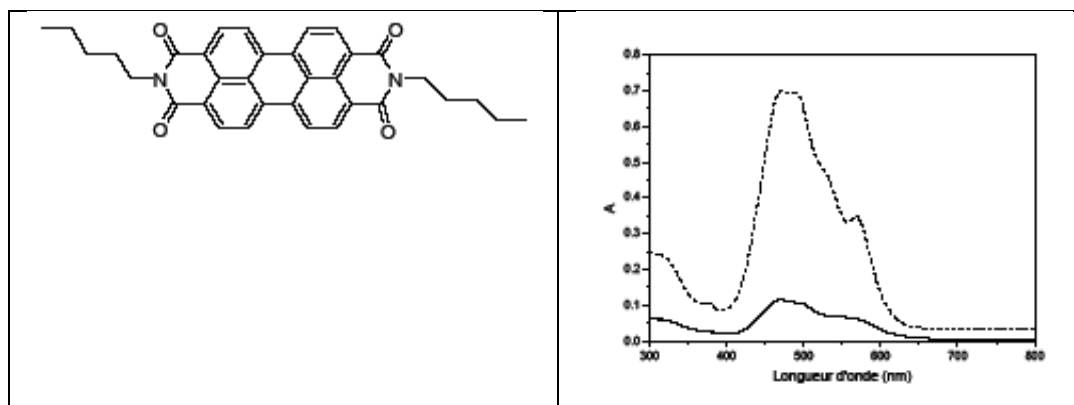


Figure 4.2 : formule chimique ; spectre d'absorption de l'accepteur dérivé de pérylène (D5P)[78].

4.1.1. Elaboration des cellules

La réalisation de cellules photovoltaïques à partir de petites molécules est basée principalement sur la technique de l'évaporation sous vide. Aussi bien les matériaux organiques que les métaux d'électrodes sont déposés de cette manière. Ce type de cellule étudié est réalisé à partir de SC de type p ou n, mais toujours avec une cathode d'aluminium précédé d'une couche de fluorure de lithium (LiF).

4.1.1.a L'électrode d'ITO

L'ITO est un semi-conducteur composé d'un mélange de In_2O_3 (90%) et de SnO_2 (10%) dont le gap optique est de l'ordre de 3.7 eV, ce qui le rend semi transparent (absorption au dessous de 350 nm). Comme le montre la Figure 4-3, il transmet 77% de la lumière entre 300 et 900 nm, et 82.4% entre 400 et 900 nm. L'ITO recouvre sur une épaisseur de 50-100 nm une plaque de verre de 20x25 mm et de 1 mm d'épaisseur. Les plaques sont tout d'abord gravées afin de dessiner deux plots de contact et l'anode.

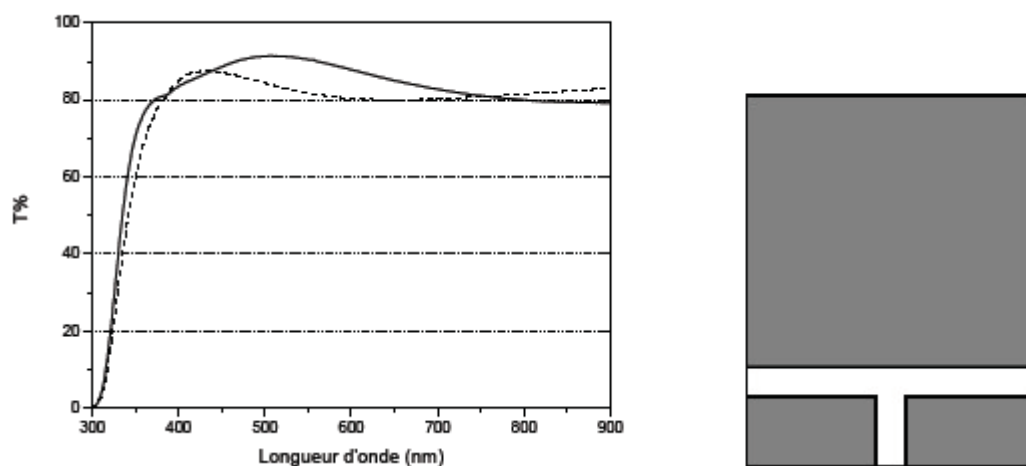


Figure 4.3 : Spectre en transmission d'une plaque d'ITO (pointillés) et d'une couche de 30 nm de PEDOT sur ITO (trait continu). Schéma d'une plaque d'ITO après gravure.

La gravure se fait à l'acide chlorhydrique 37% pendant 30 min sans chauffage, en protégeant l'ITO par de l'adhésif d'électricien résistant à l'acide.

L'ITO est recouverte d'un film de PEDOT : PSS déposé à la tournette. Les paramètres de tournette ont été fixés afin d'obtenir des couches de 30 nm d'épaisseur. Il a été montré que le dépôt de PEDOT entre la couche active et l'ITO, permet un alignement des niveaux énergétiques de la couche active avec le niveau de vide du PEDOT.

Dès lors, la barrière à l'injection de trous dans la couche active est déterminée non pas par le travail de sortie de l'ITO mais par le travail de sortie du PEDOT [79, 80]. Le PEDOT permet donc d'augmenter le travail de sortie côté ITO à 5.2 eV.

- **Nettoyage de l'ITO et des plaques de verre**

Le nettoyage des lames de verre et d'ITO est une étape de grande importance permettant l'adhérence des matériaux organiques déposés par la suite [81]. Un soin particulier est porté à cette étape et aux stockages des lames de verres et d'ITO.

La première étape utilise l'action conjuguée d'ultrasons et de détergent. Un premier bain des lames est réalisé dans le bac à ultrasons avec les détergents Deconex ou TFD4 (Hydroxyde de Potassium de $c < 5\%$) utilisé dans la décontamination de la radioactivité. Suivent quatre rinçages à l'eau déionisée (provenant d'un purificateur

Millipore) de 10 minutes chacun. Pour l'ITO, le traitement continue par deux bains successifs de 10 min dans l'éthanol puis l'acétone.

La deuxième étape est le séchage en étuve à 120 °C pendant une demi-heure.

La troisième étape est le traitement par UV-Ozone de l'ITO. Ce traitement UV-O₃ permet de nettoyer la surface de nos substrats de verre de toute trace de contaminants organiques. Il permet d'autre part de baisser le travail de sortie de l'ITO [82, 83], et d'améliorer la mouillabilité des composés déposés par la suite. Cette dernière étape est effectuée juste avant l'utilisation proprement dite des plaques d'ITO.

4.1.1.b Evaporation sous vide

Pour obtenir des films minces de matériaux organiques, on utilise un évaporateur à simple alimentation et à double creuset permettant d'atteindre un vide de 10^{-6} - 10^{-7} mBar. Le vide est assuré par une pompe à huile (primaire) et une pompe turbomoléculaire (secondaire). Le produit organique est placé dans des creusets de tantale ou molybdène et chauffé par effet Joule (courant jusqu'à 200 A sous 5 ou 10 V) jusqu'à son point d'évaporation. Les échantillons sont disposés sur un porte substrat à 20 cm à la verticale des creusets.

Un système de masques permet de déposer le produit sur l'électrode arrière et non sur les plots de contact, ainsi que sur les trois lames de référence (SC-p, SC-n et la double couche SC-n/SC-p). Un autre cache permet de protéger l'ensemble des échantillons des fractions légères présentes dans le produit au début du chauffage. Le dépôt est contrôlé par une microbalance à quartz. Les vitesses d'évaporation sont autour de 0.1 nm/s pour les produits organiques et les épaisseurs sont typiquement de 20 nm pour chaque couche de la structure p-n.

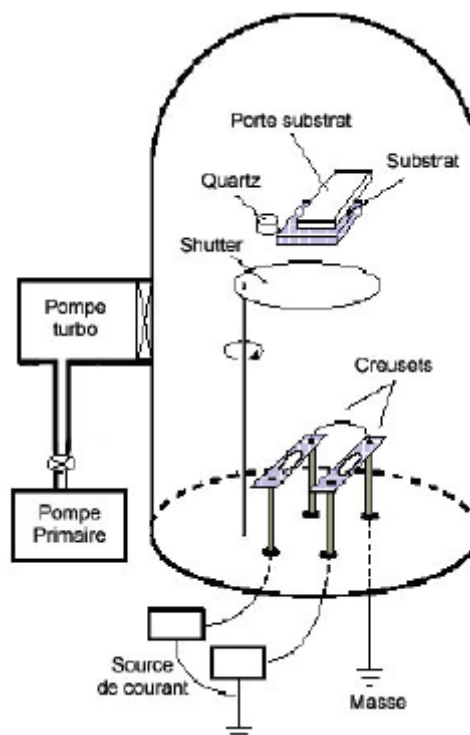


Figure 4.4 : Schéma de principe d'un évaporateur sous vide.

Le dispositif doit être remis à l'air pour changer les deux creusets organiques par le creuset d'aluminium (Al) et effectuer l'évaporation de l'électrode métallique. Celle-ci est évaporée à travers un masque en forme d'haltère permettant d'obtenir deux électrodes sur l'échantillon de surface 0.28 cm^2 (0.32 cm^2 en prenant en compte le canal). L'épaisseur de la couche est de 80 nm pour l'aluminium. La vitesse de dépôt est au minimum de 0.4 nm/s .

La prise de contact vers le système de mesure se fait par soudure à l'indium directement sur l'ITO, ou par contact direct par des pinces crocodiles.

Une autre technique de dépôt est celle dite "à la tournette". Il consiste à déposer quelques gouttes (0.25 mL) de polymère en solution sur le substrat et de les étaler par centrifugation.

L'épaisseur du film dépend plus fortement de la concentration de polymère dans le solvant que des paramètres de vitesse et d'accélération de la tournette. On donne généralement la courbe de l'épaisseur des films en fonction de la concentration de polymère en g/L et pour des paramètres de tournette fixés.

L'épaisseur suit une loi en $d \propto \frac{c^2}{\sqrt{\Omega}}$ où Ω est la vitesse de la tournette et c la concentration de la solution.

La première étape est le dépôt du fluide sur le substrat. Il peut être effectué à l'aide d'une pipette pasteur ou d'une seringue munie d'un filtre (0.45 à 1 μm). Il est préférable de déposer la solution en "escargot", rapidement et en ayant soin de couvrir tout le substrat.

La deuxième étape est l'accélération de la plaque jusqu'à la vitesse de rotation désirée. C'est l'étape d'étalement sur le substrat. Elle déterminera l'épaisseur du film. La dernière étape est celle de l'évaporation du solvant. Cette phase de séchage s'effectue à vitesse constante supérieure à celle d'étalement, et le film ne diminue plus en épaisseur. Toute trace de solvant disparaît après passage au four à 95 °C pendant une heure et lors de la mise sous vide du bâti d'évaporation.

Durant tout le dépôt, une cloche en pyrex referme le dispositif pour éviter un dépôt de poussière sur le film.

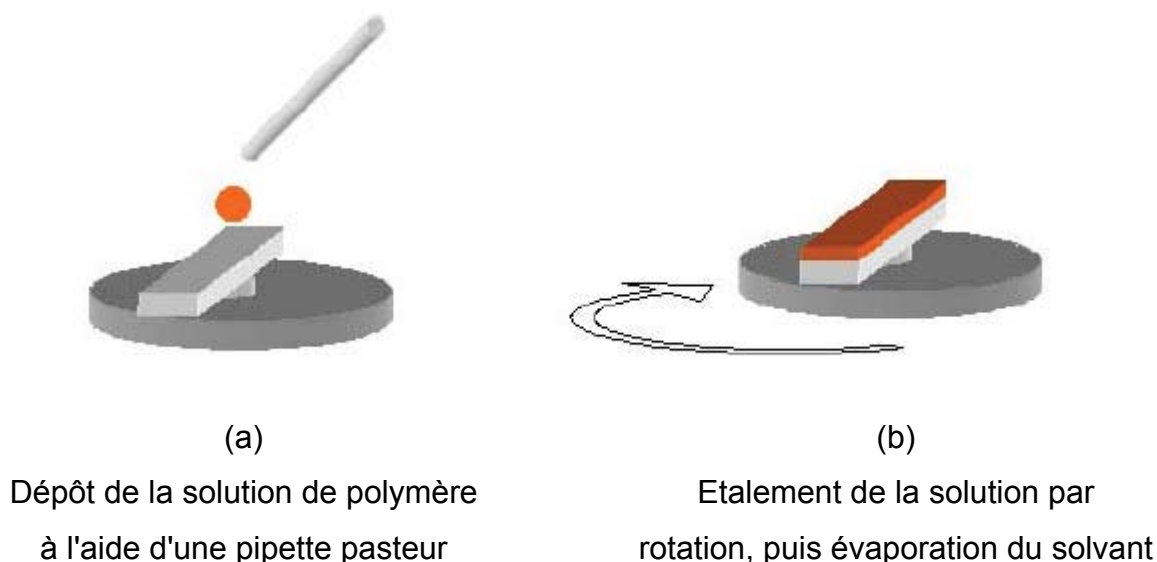


Figure 4.5 : Présentation de la technique de spin coating

4.1.1.c L'électrode LiF

L'évaporation de l'électrode d'aluminium est précédée du dépôt d'une fine couche fine de fluorure de lithium (LiF) de 0.5 nm d'épaisseur entre le matériau organique et l'aluminium.

Plusieurs processus tentent d'expliquer pourquoi le LiF améliore l'efficacité des cellules photovoltaïques [84]:

- Diminution du travail de sortie de l'aluminium

- Dissociation du LiF et dopage chimique de la couche active
- Formation d'une couche de dipôles orientés menant à un offset du niveau du vide entre la couche organique et l'aluminium
- Protection de la couche organique contre les atomes d'aluminium pendant l'évaporation.

4.2. Calcul du courant de la cellule dérivé d'oligothiophène (OT)/D5P

L'absorption pour la structure de notre étude s'effectue dans les deux couches. Dans cette configuration seuls les excitons générés au voisinage de l'interface sont efficaces à la génération du photocourant, ce photocourant est la somme du courant photogénéré au niveau de donneur et le courant dans l'accepteur.

Pour la simulation du photocourant de la cellule on utilise la géométrie de la (Figure4.3) selon le model de D. Meissner [53] .

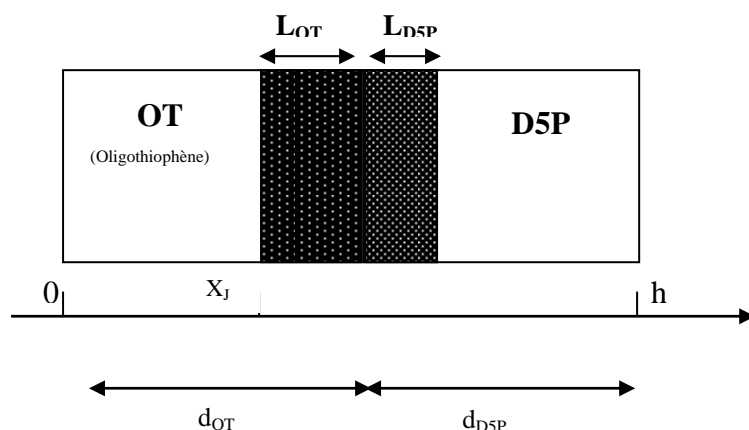


Figure 4.6: Model géométrique de la structure dérivé d'oligothiophène (OT)/D5P [53].

Où d_{OT} , d_{D5P} sont les dimensions des couches oligothiophène (OT) et D5P respectivement et L_{OT} , L_{D5P} , les longueurs de diffusions. Pour le calcul on prend $L_{OT} = 12$ nm et $L_{D5P} = 1$ nm.

La résolution numérique des équations de continuités et des courants, par la méthode itérative a permis de déterminer la distribution des excitons le long de la cellule et de déduire l'équation qui caractérise le courant pour chaque point de la cellule.

- Equations de continuités:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - \frac{\Delta n}{\tau_n} + \frac{1}{q} \text{div}(Jn) \quad (4-1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - \frac{\Delta p}{\tau_p} - \frac{1}{q} \text{div}(Jp) \quad (4-2)$$

- Equations de courants:

$$Jn = q\mu_n nE + \mu_n KT \frac{\partial n}{\partial x} \quad (4-3)$$

$$Jp = q\mu_p pE - \mu_p KT \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4-4)$$

μ_n ; mobilité des électrons.

μ_p ; mobilité des trous.

$\Delta n = n - n_e$, c'est la densité de excitons générés (les électrons), n_e : la densité à l'équilibre.

τ_n ; la durée de vie des porteurs minoritaires de la région p (les électrons).

$\Delta p = p - p_e$, c'est la densité des trous générés, p_e : la densité à l'équilibre.

τ_p ; la durée de vie des porteurs minoritaires de la région n (les trous).

G_n ; le taux de la génération des é.

G_p ; le taux de la génération des e^+ .

4.2.1. Calcul du courant dans le dérivé d'oligothiophène (OT) (p)

Cette couche présente le donneur elle nous donne un photoélectron (In).

Le taux de génération des excitons à une dimension x de la surface est :

$$G(\lambda, x) = \alpha_1(\lambda)\Phi_i(\lambda)(1 - R) \exp(-\alpha_1 x) \quad (4-5)$$

$\Phi_i(\lambda)$: le flux des photons incidents par cm^{-2} par s^{-1} par unité de longueur d'onde.

R: coefficient de réflexion.

α_1 : est le coefficient d'absorption dans le OT.

-L'équation de continuité des électrons est:

$$D_n \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} + G_n - \frac{\Delta n}{\tau_n} = 0 \quad (4-6)$$

-conditions aux limites :

$$S_n \Delta_n = D_n \left. \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (S_n : \text{la vitesse de recombinaison à la surface}) \quad (4-7)$$

$$\Delta n \Big|_{x=x_j} = 0 \quad (4-8)$$

-Détermination des porteurs n et le courant dans (OT) :

$$\Delta n = \frac{\alpha_1 \Phi_i (1-R) \tau_n}{(\alpha_1^2 L_n^2 - 1)} \left[\begin{array}{l} \left(\frac{S_n L_n}{D_n} + \alpha_1 L_n \right) \sinh \left(\frac{x_j - x}{L_n} \right) + \exp(-\alpha_1 x_j) \left(\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh \left(\frac{x}{L_n} \right) + \cosh \left(\frac{x}{L_n} \right) \right) \\ \frac{S_n L_n}{D_n} \sinh \left(\frac{x_j}{L_n} \right) + \cosh \left(\frac{x_j}{L_n} \right) \\ - \exp(-\alpha_1 x) \end{array} \right] \quad (4-9)$$

$$J_n = -q D_n \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=x_j} \quad (4-10)$$

$$J_n = \frac{q \alpha_1 L_n \Phi_i (1-R)}{(\alpha_1^2 L_n^2 - 1)} \left[\begin{array}{l} \left(\frac{S_n L_n}{D_n} + \alpha_1 L_n \right) - \exp(-\alpha_1 x_j) \left(\frac{S_n L_n}{D_n} \cosh \left(\frac{x_j}{L_n} \right) + \sinh \left(\frac{x_j}{L_n} \right) \right) \\ \frac{S_n L_n}{D_n} \sinh \left(\frac{x_j}{L_n} \right) + \cosh \left(\frac{x_j}{L_n} \right) - \alpha_1 L_n \exp(-\alpha_1 x_j) \end{array} \right] \quad (4-11)$$

$$L_n = L_{OT} \quad (4-12)$$

4.2.2. Calcul du courant dans le dérivé de pérylène(D5P) (n)

Cette couche nous donne un phototrou (lp).

Le taux de génération des excitons à une dimension x de la surface de D5P est :

$$G(\lambda, x) = \alpha_2(\lambda) \Phi_i (1-R) \exp(-\alpha_1(x_j + L_{OT})) \exp(-\alpha_2 L_{D5P}) \exp(-\alpha_2 x) \quad (4-13)$$

α_2 : est le coefficient d'absorption dans le D5P.

-Equation de continuité des trous est donnée par :

$$D_p \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} + G_p - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0 \quad (4-14)$$

- conditions aux limites :

$$S_p \Delta p = D_p \left. \frac{\partial \Delta p}{\partial x} \right|_{x=h} \quad (S_p : \text{vitesse de recombinaison au contact arrière, } h=d_{OT}+d_{D5P}) \quad (4-15)$$

$$\Delta p \Big|_{x=x_j + L_{OT} + L_{D5P}} = 0 \quad (4-16)$$

-Détermination des porteurs p et le courant dans (D5P) :

$$\Delta p = \frac{\alpha_2 \Phi_i (1-R) \tau_p \exp(-\alpha_1(x_j + L_{OT})) \exp(-\alpha_2 L_{D5P})}{(\alpha_2^2 L_p^2 - 1)} \left[\frac{\cosh\left(\frac{x - (x_j + L_{OT} + L_{D5P})}{L_p}\right) - \exp(-\alpha_2(x - (x_j + L_{OT} + L_{D5P})))}{\left(\frac{S_p L_p}{D_p}\right) \left(\cosh\left(\frac{x_b}{L_p}\right) - \exp(-\alpha_2 x_b)\right) + \sinh\left(\frac{x_b}{L_p}\right) + \alpha_2 L_p \exp(-\alpha_2 x_b)} \sinh\left(\frac{x - (x_j + L_{OT} + L_{D5P})}{L_p}\right) \right] \quad (4-17)$$

La densité du photocourant des trous est :

$$J_p = q D_p \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{x=x_j + L_{OT} + L_{D5P}} \quad (4-18)$$

$$J_p = \frac{q\Phi_i(1-R)\exp(-\alpha_1(x_j + L_{OT}))\exp(-\alpha_2 L_{D5P})\alpha_2 L_p}{(\alpha_2^2 L_p^2 - 1)}$$

$$\left[\alpha_2 L_p - \frac{\frac{S_p L_p}{D_p} \left(\cosh\left(\frac{x_b}{L_p}\right) - \exp(-\alpha_2 x_b) \right) + \sinh\left(\frac{x_b}{L_p}\right) + \alpha_2 L_p \exp(-\alpha_2 x_b)}{\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh\left(\frac{x_b}{L_p}\right) + \cosh\left(\frac{x_b}{L_p}\right)} \right]$$

(4-19)

$$L_p = L_{D5P} \quad (4-20)$$

$$x_b = h - (x_j + L_{OT} + L_{D5P}). \quad (4-21)$$

4.2.3. Le courant dans la couche active (I_g)

Les excitons générés dans la zone active (au voisinage de l'interface) sont efficaces au niveau de la dissociation (production des charges), donc le photocourant dans cette zone est :

-L'équation de continuité est exprimée par :

$$\frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G = 0 \quad (4-22)$$

Le courant de génération d'électrons en $x=x_j$ est par conséquent donné par:

$$J_{gn}(x = x_j) = -q \int_{x_j}^{x_j + L_{OT} + L_{D5P}} G dx \quad (4-23)$$

$$J_{gn}(x = x_j) = -q\Phi_i(1-R) \left[\alpha_1 \int_{x_j}^{x_j + L_{OT}} \exp(-\alpha_1 x) dx + \alpha_2 \int_{x_j + L_{OT}}^{x_j + L_{OT} + L_{D5P}} \exp(-\alpha_2 x) dx \right] \quad (4-24)$$

Donc, le photocourant dans la zone active devient :

$$J_g = q\Phi_i(1-R)\exp(-\alpha_1 x_j) \left[(1 - \exp(-\alpha_1 L_{OT})) + \exp(-\alpha_1 L_{OT})(1 - \exp(-\alpha_2 L_{D5P})) \right] \quad (4-25)$$

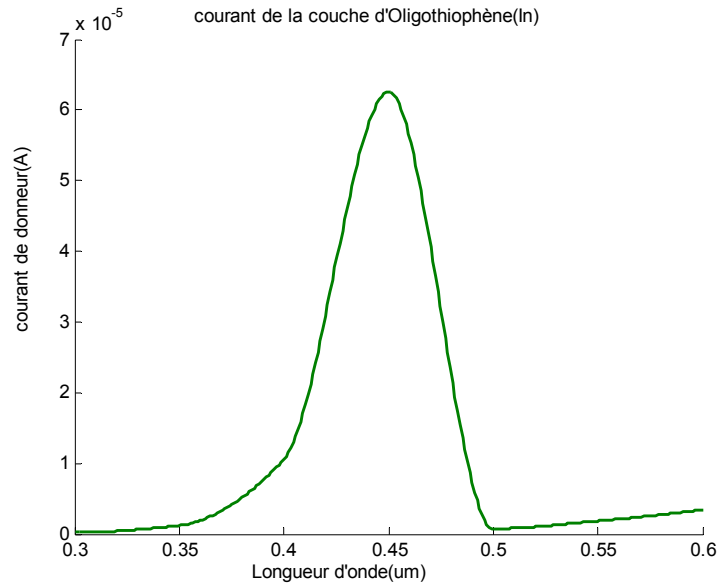


Figure 4.7 : Variation du courant de la couche dérivé d'oligothiophène en fonction de la longueur d'onde

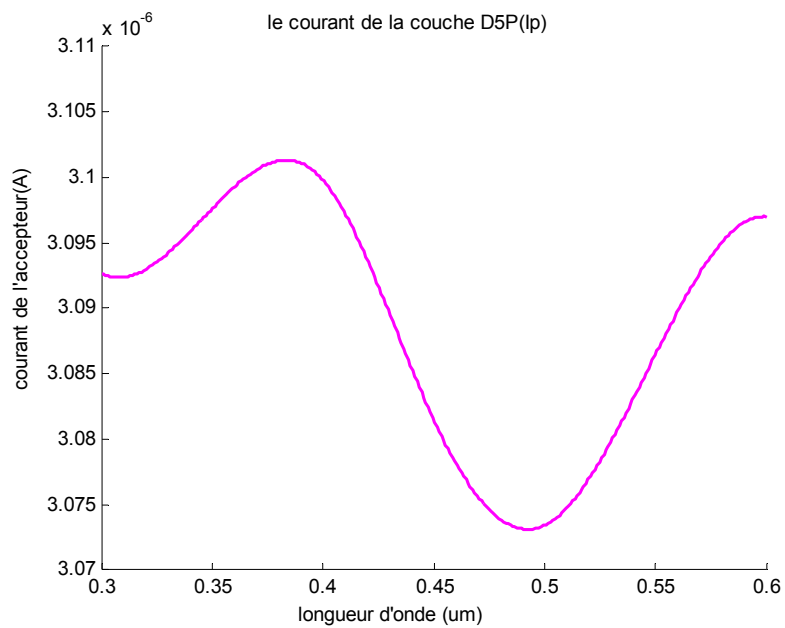


Figure 4.8 : Variation du courant de la couche D5P en fonction de la longueur d'onde

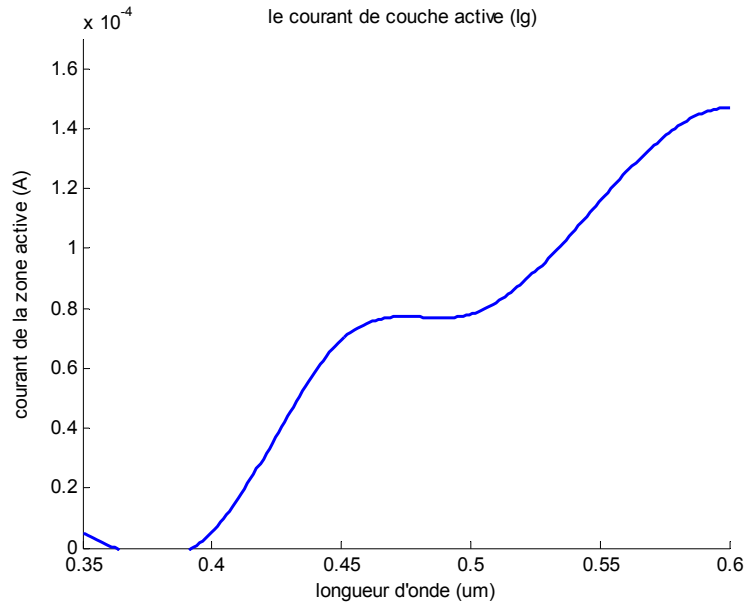


Figure 4.9 : Variation du courant de la couche active en fonction de la longueur d'onde.

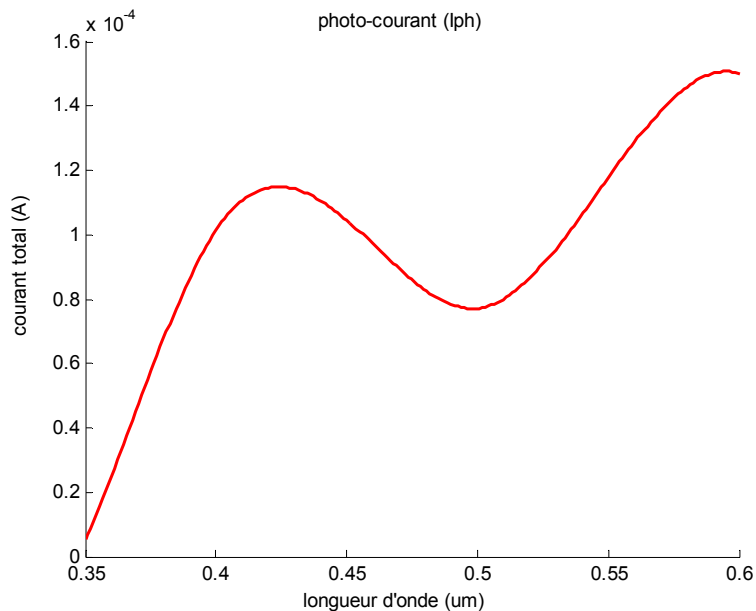


Figure 4.10 : Variation du courant total en fonction de la longueur d'onde.

La (Figure 4-10) montre des valeurs intéressantes du photocourant total, il dépend du courant de la couche active ainsi que du donneur. Le photocourant de la

couche active (Figure 4-9) est plus grand par rapport aux photocourants des couches oligothiophène et D5P (Figure 4-7) et (Figure 4-8). Le courant total de la cellule présente une croissance de la valeur avec un pic de 0,11 mA à 425 nm correspond à une absorption maximale du donneur (intervalle de 400 nm à 500 nm) et un maximum de 0,15 mA à 559 nm où la couche active atteint la valeur max de 0,148 mA. Ces résultats nous affirment que la génération principale du photocourant est localisée dans la zone active, donc les excitons générés dans la zone active (au voisinage de l'interface) sont efficaces au niveau de la dissociation (production du photocourant).

4.3. La caractéristique I(V)

Le circuit électrique équivalent est donné par la (Figure 4-11), selon [53], où $R_s = R_{AI} + R_{D5P} + R_{OT} + R_{ITO}$.

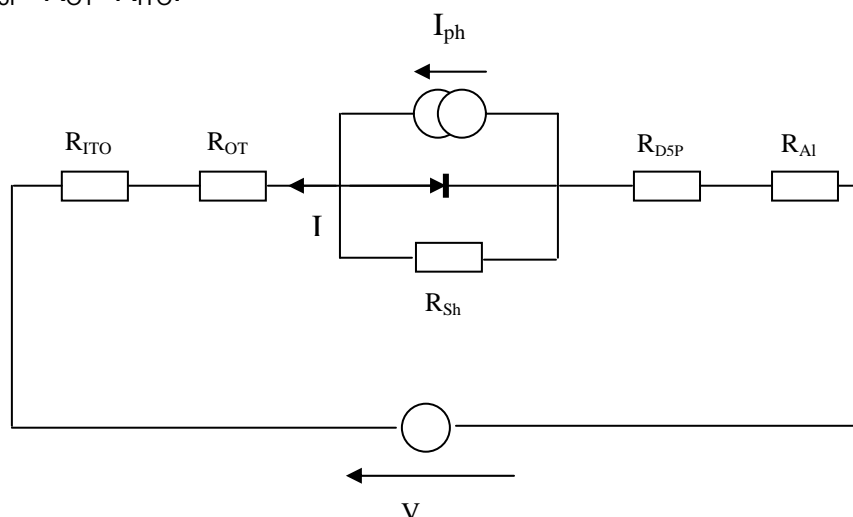


Figure 4.11: Circuit électrique de la cellule Oligothiophène/D5P[53].

D'après ce circuit équivalent, nous avons déduit l'équation caractéristique I(V) de la cellule :

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left[\exp \left(\frac{V + R_s I}{U_T} \right) - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{Sh}} \quad (4-26)$$

Le (Tableau 4.1) résume les principaux paramètres photovoltaïques extraits de la cellule.

$I_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{co}(mV)$	$\eta(\%)$	FF(%)
1.6	547	0.82	72.54

Tab 4.1 : Les caractéristiques de la structure bicouche dérivé d'oligothiophène (OT)/D5P.

La (Figure 4-12) montre les caractéristiques courant-tension de la cellule sous $AM_{1,5}$ (77 mW/cm^2).

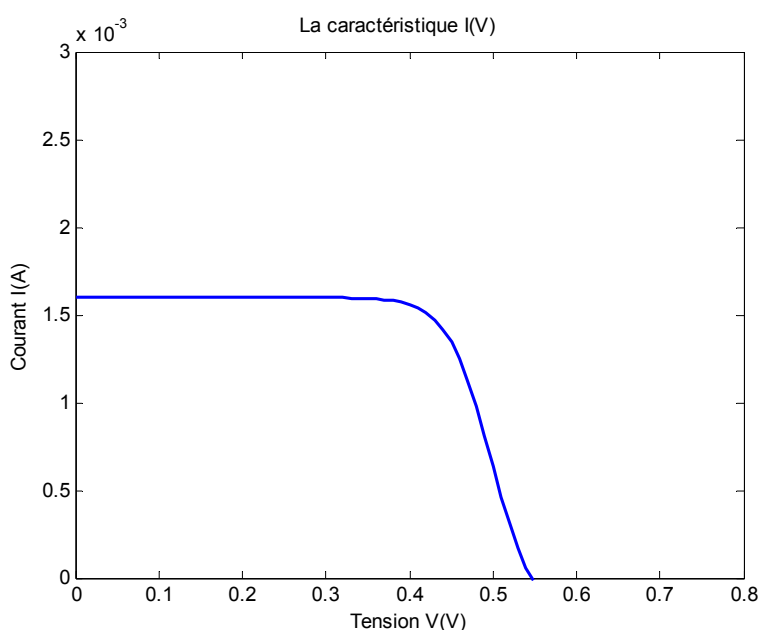


Figure 4.12 : La caractéristique I(V) pour la structure Oligothiophène/D5P.

4.4. Optimisation de l'épaisseur de donneur

Afin d'optimiser les performances de la cellule basée sur le dérivé d'oligothiophène, nous avons analysé l'effet de l'épaisseur de la couche de donneur, l'épaisseur de la couche accepteur reste constante et égale à 20 nm.

4.4.1. Le photocourant de la cellule

La (Figure 4.14) montre le courant de la cellule pour les différentes épaisseurs $d_{OT}=15, 20$ et 40 nm . Les courbes montrent clairement que les meilleurs résultats sont obtenus pour l'épaisseur fine, ainsi que plus l'épaisseur de donneur diminue, plus le courant de cette couche influe sur le courant total. Ces résultats affirment que

plus l'épaisseur de la couche de donneur d_{OT} approche de la longueur de diffusion L_{ex} plus la cellule est performante.

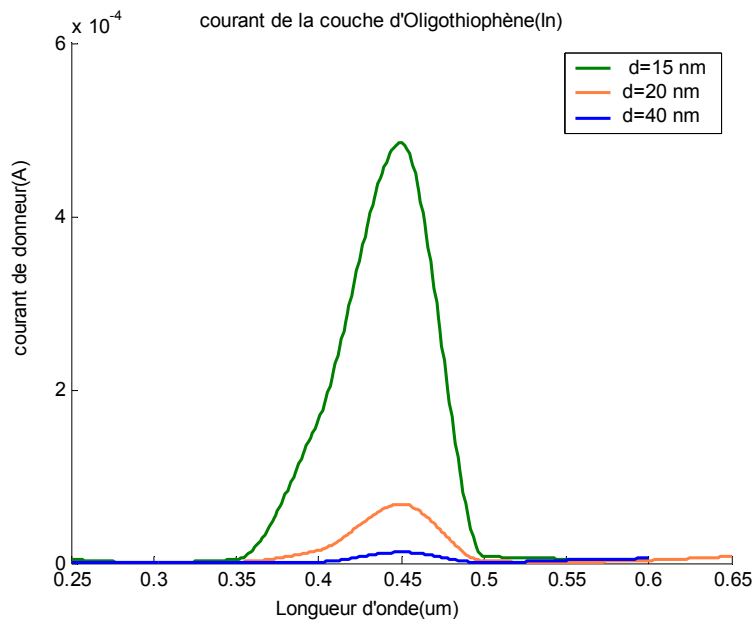


Figure 4.13 : Variation du courant de la couche de donneur en fonction de l'épaisseur d_{OT} .

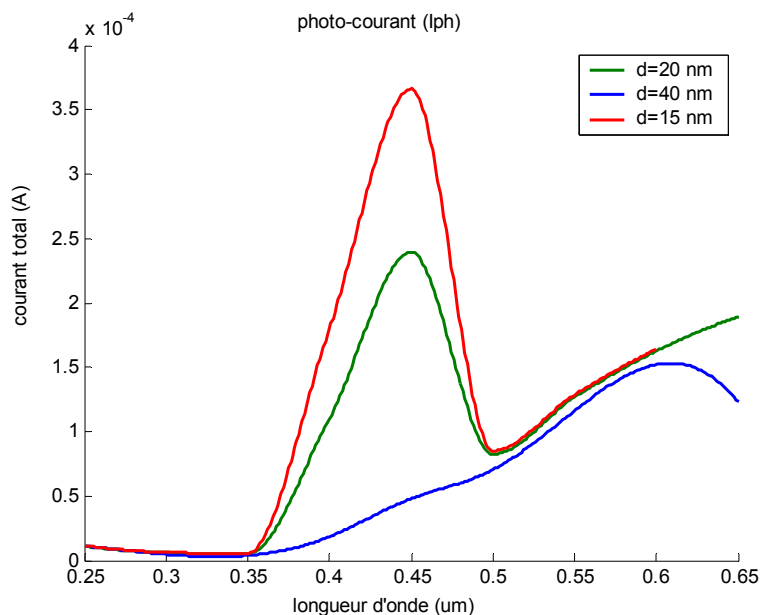


Figure 4.14 : Effet de l'épaisseur de la couche de donneur (d_{OT}) sur le courant total.

4.4.2. La caractéristique I(V)

La (Figure 4.15) montre les caractéristiques courant-tension de la cellule pour les trois épaisseurs $d_{OT}=15, 20$ et 40 nm. Dans ces cas, la cellule délivre des maximums de $I_{sc}= 2.3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}= 556 \text{ mV}$, un facteur de forme FF plus grand que 0.7 et de rendement de conversion arrive à 1.19%.

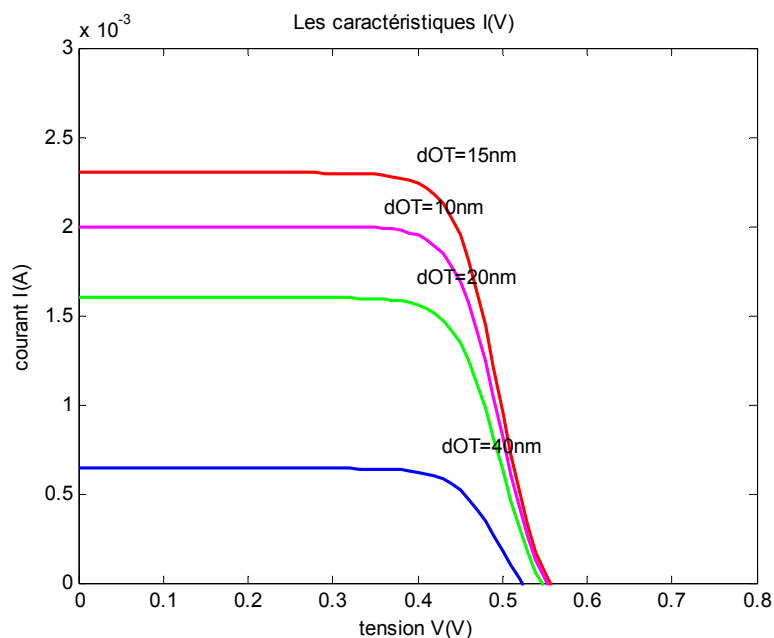


Figure 4.15 : Variation de la caractéristique I(V) en fonction de l'épaisseur de la couche de donneur (d_{OT}).

Le (Tableau 4.2) résume les résultats obtenus pour les différentes épaisseurs.

Epaisseur de donneur(d_{OT})(nm)	$I_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{mV})$	$\eta(\%)$	FF(%)
40	0.64	523	0.33	74.85
20	1.6	547	0.82	72.54
15	2.3	556	1.19	71.50
10	2.3	552	1.03	71.90

Tab 4.2 : Les caractéristiques de la structure bicouche dérivé d'oligothiophène (OT)/D5P en fonction de l'épaisseur d_{OT} .

Les résultats obtenus sur la cellule pour des épaisseurs différentes sont consistants avec les photocourants (Figures 4-13, 4-14) et montrent que la plus grande efficacité est obtenue pour des épaisseurs $d_{OT} \leq 20$ nm. Ces caractéristiques

placent cette cellule parmi les plus efficaces obtenue à partir d'oligomères π conjugué de type transporteur de trou.

4.5. Comparaison

Afin de valider notre étude nous allons présenter dans cette partie une comparaison entre les résultats simulés présentés précédemment et les résultats mesurés (expérimentaux) [78] pour les mêmes paramètres géométriques et physiques.

La (Figure.4.16) montre les caractéristiques courant-tension $I(V)$ de la cellule sous $AM_{1,5}$ (77 mW/cm^2) pour les résultats calculés ainsi que les résultats mesurés. Le (Tableau 4.3) résume les principaux paramètres photovoltaïques extraits de la cellule pour les deux cas.

Les résultats	$I_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{mV})$	$\eta(\%)$	FF(%)
R. simulés	1.6	547	0.82	72.54
R. expérimentaux	1.34	542	0.78	70.03
L'écart en % entre les deux résultats	16.25	0.91	0.04	2.51

Tab 4.3 : Comparaison entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux.

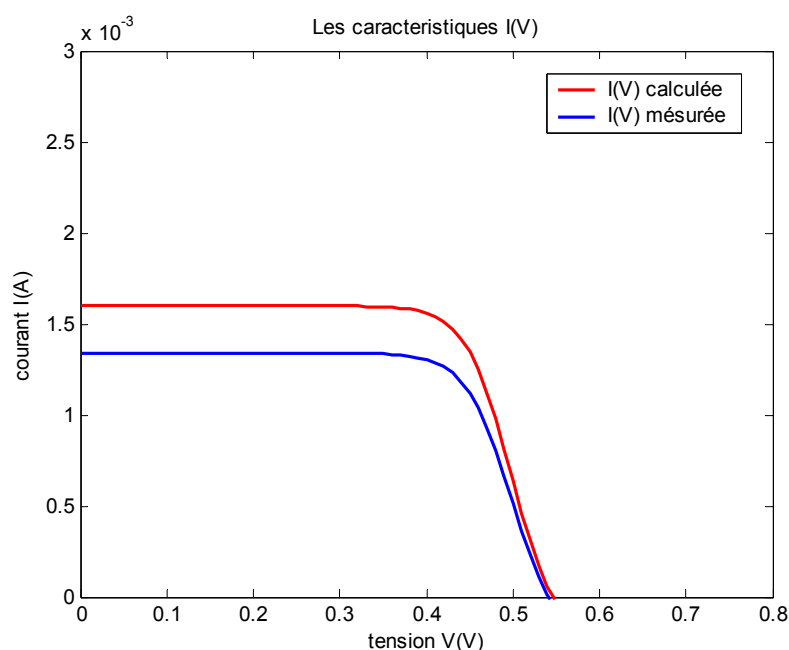


Figure 4.16 : Comparaison entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux.

D'après les résultats obtenus on constate que les valeurs des deux résultats sont plus proches, donc les résultats obtenus des caractéristiques de la cellule sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [78].

Conclusion

Jusqu'à présent les résultats obtenus pour des cellules solaires organiques sont soit expérimentaux soit basés sur des relevés statistiques à partir des réponses spectrales des cellules. Nous avons élaboré un modèle numérique basé sur la résolution des équations de continuités qui a donné des résultats en bon accord avec la littérature et qui a permis, en outre une meilleure maîtrise des performances des cellules organiques, en vue de leur amélioration. Avec les résultats obtenus, on peut considérer les cellules de type hétérojonction basées sur ces nouveaux donneurs issus d'oligothiophènes parmi les plus efficaces obtenues à partir d'oligo- et de polythiophènes

Conclusion Générale

Dans le domaine des nouvelles technologies pour l'énergie, le solaire photovoltaïque organique est en train de devenir un axe de développement industriellement important. Dans ce contexte, une recherche de base est indispensable pour valider et démontrer l'intérêt d'une filière plastique par un abaissement décisif des coûts.

Les cellules photovoltaïques basées sur les semi-conducteurs organiques font l'objet de recherches motivées par la possibilité de réaliser des cellules solaires de grande surface, flexibles, légères et bon marché, en profitant de la grande processabilité des matériaux organiques. Face aux contraintes environnementales et à l'épuisement des ressources d'énergie fossile, le fort regain d'intérêt pour la conversion PV organique est en grande partie due à la formidable amélioration de l'efficacité de conversion de cellules solaires organiques accomplies ces dix dernières années

Nous proposons dans cette thèse, contrairement à la littérature où les résultats sont seulement expérimentaux, une méthode de simulation numérique basée sur la résolution des équations de courants (continuités) pour des hétérostructures solaires organiques à base des petites molécules et des oligomères.

La première partie de cette étude utilise une méthode de calcul du photocourant délivré par la cellule solaire organique bicouche MPP/ZnPc à partir des équations de continuités et des courants par analogie aux phénomènes de transport des charges selon le modèle d'une hétérojonction n/p. c'est une hétérostructure solaire organique à base de pigment méthyle perylène (MPP) et le phtalocyanine de zinc(ZnPc) avec comme structure ITO/MPP/ZnPc/Au. Ces derniers ont une bonne stabilité thermique, de hauts coefficients d'absorption ($>10^5\text{cm}^{-1}$), et une conductivité électrique suffisante, bien que l'épaisseur de la couche utile de génération de charge dans les cellules organiques soit beaucoup plus fine que celle des cellules inorganiques, les rendements de conversion de puissance appréciables peuvent être atteints grâce aux forts coefficients d'absorption. Le (ZnPc) est de type p (donneur d'é), le (MPP) de type n (accepteur d'é).

La génération principale du photocourant est localisée dans la zone active, une région très fine par rapport aux épaisseurs des couches donneur et accepteur. Donc les excitons ne peuvent se dissocier qu'à l'interface MPP/ZnPc, alors que la zone d'absorption est considérablement plus grande que la longueur de diffusion.

L'insertion de la couche composite C60 et ZnPc à l'interface de MPP et ZnPc permet d'améliorer les performances de la cellule par une augmentation du photocourant de la valeur 2.6 mA/cm^2 à 5.3 mA/cm^2 et le rendement passe de 0,72% à 1,49%.

La deuxième partie a porté sur la simulation de la cellule photovoltaïque organique d'hétérojonction à base de nouveau donneur conjugué dérivé d'oligothiophène avec le dérivé de pérylène (D5P). Cette étude utilise une méthode de calcul du photocourant délivré par la cellule à partir des équations de continuités pour une hétérostructure solaire organique de type oligomère/petite molécule basée sur un nouveau système π -conjugué dans lequel trois chaînes d'oligothiophènes linéaires (nT) sont connectées à un cœur central, plan et rigide de trithiénobenzène, en utilisant le D5P comme accepteur et couche de transport d'électrons.

Les principaux paramètres photovoltaïques de cette structure sont calculés par la simulation de l'équation $I(V)$, sous l'illumination $AM_{1.5}$.

L'optimisation de l'épaisseur de la couche de donneur montre clairement que les meilleurs résultats sont obtenus avec les structures les plus fines, le rendement de conversion augmente de 0.82% à 1.19%. Avec les résultats obtenus, on peut considérer les cellules de type hétérojonction basées sur ces nouveaux donneurs issus d'oligothiophènes parmi les plus efficaces obtenues à partir d'oligo- et de polythiophènes

Jusqu'à présent les résultats obtenus pour des cellules solaires organiques sont soit expérimentaux soit basés sur des relevés statistiques à partir des réponses spectrales des cellules. Nous avons élaboré un modèle numérique basé sur la résolution des équations de continuités qui a donné des résultats en bon accord avec la littérature et qui a permis, en outre une meilleure maîtrise des performances des cellules organiques, en vue de leur amélioration.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] : S.Duchemin, N. Romain, « Caractérisations de couches minces de CuGaSe₂ obtenues par MOCVD », Thèse de doctorat, Science et techniques du Languedoc, Université de Montpellier II, 1999.
- [2] : A. Laugier et Jean-Alain Roger, "Photopiles solaires du matériau au dispositif" technique et documentation paris, 1981.
- [3] : A. Ricaud, « Photopiles solaires de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés », presses polytechniques et universitaires romandes.
- [4] Wenham S. R., Green M. A. and Watt M. E. *Applied Photovoltaics* www.pv.unsw.edu.au/am1.5.htm; Bridge Printery: Sidney, 1994.
- [5] : S. M. Sze « physics of semi conductor devices » john Wiley et sons (2nd edition 1981).
- [6] :R. Legros, « les semiconducteurs , Physique des semiconducteurs Technologie-Diodes », Eyrolles 1974.
- [7] Loferski J. J., Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion, *J. Appl. Phys.* 1956, 27, 777-784.
- [8] : Bailly, « Thermodynamiques : Rayonnement Bordas, 1979.
- [9] : H. Mathieu, « Physique des semiconducteurs et des composants électroniques » Cours, 2^e CYCLE . Ecoles d'ingénieurs, 5^e édition, Dunod -2001.
- [10] : Hall, R. N, "Silicon photovoltaic cells, solid state electronics", vol 24, pp 595-619 (1981).
- [11] :Moliton A. In *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants.*;Springer, Ed.: Paris, 2003; p 281.
- [12] : J. Krustok, J. H. Schon, H. Collan, J. Madasson, E. Bucher,, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 364 .
- [13] : A. Vapaille, R.Castagné, « Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs », Bordas 1987.
- [14]: Chamberlain G. A. and Cooney P. J., Photoelectric properties of Aluminium/copper phthalocyanine/gold photovoltaic cells, *Chem. Phys. Lett.* 1979, 66, 88-94.

- [15] :Tang C. W. and Van Slyke S. A., Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913-915.
- [16] : Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L. and Holmes A. B., Light-emitting-diodes based on conjugated polymers, *Nature (London)* 1990, 347, 539-541.
- [17] : Seguy I., Destruel P. and Bock H., An all-columnar bilayer light-emitting diode, *Synth. Met.* 2000, 111-112, 15-18.
- [18] : R.H. Bube, Photoconductivity of Solids, Wiley, New York, 1960
- [19] : Chamberlain G. A., Organic solar cells: a review, *Solar Cells* 1983, 8, 47-83.
- [20] : Petritsch K., Organic solar cell architectures, *Thèse de l'université de Graz (Autriche)* 2000.
- [21] : Peumans P., Yakimov A. and Forrest S. R., Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *J. Appl. Phys.* 2003, 93, 3693-3723.
- [22] : Hill I. G., Kahn A., Soos Z. G. and Pascal R. A. J., Charge-separation energy in films of piconjugated organic molecules, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 327, 181-188.
- [23] : Argazzi R., Bignozzi C. A., Heimer T. A., Castellano F. N. and Meyer G. J., Light-Induced Charge Separation across Ru(II)-Modified Nanocrystalline TiO₂ Interfaces with Phenothiazine Donors, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 2591-2597.
- [24] : Green. Solar cells operating principales technology and system applications 1982.
- [25] : H. Ranschenback, Electrical out put of shadowed solar array, Hand book, 1981, USA.
- [26] : D. L. young, J. Abushama and all, "A new thin-film CuGaSe₂/Cu(In,Ga)Se₂ bifacial, tandem solar cell with both junctions formed simultaneously ", 29th IEEE PV Specialists Conference, New Orleans, Louisiana, May 20-24, 2002, NREL/CP-520-31440.
- [27] : T. Wada. S. Nishiwaki, Y. Hashimoto and T. Negami, Effect of PVD Condition on Quality of Cu(In,Ga)Se₂ Films, 16th European photovoltaic Solar Energy Conference, May 2000, Glasgow, Uk.
- [28] : A. Goetzberger, C. Hebling, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 62 (2000) 1.

- [29] : A. Jasenek, U. Rau, V. Nadenau, D. Thiess, H. W. Schock,, Thin Solid Films 361-362 (2000) 415 .
- [30] : J. Krustok, J. H. Schon, H. Collan, J. Madasson, E. Bucher,, J. Appl. Phys. 86 (1999) 364 .
- [31] :Wudl, F., The chemical properties of buckminsterfullerene (C60) and the birth and infancy of fullerooids. *Acc. Chem. Res.* 1992, 25, 157-161.
- [32] : Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y., High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials* 2005, 4, 864-868.
- [33] : Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J., Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, (10), 1617-1622.
- [34] : Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Dewald, J.; Lopez-Sandoval, R.; Avadhanula, A.; Curran, S.; Carroll, D. L., Meso-Structure Formation for Enhanced Organic Cells. *Organic Letters* 2005, 7, (26), 5749-5752.
- [35].: L. Morel, A. K. Ghosh, T!. J. Feng, E. L. Stogrin, P. E. Purwin, C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.*, 32, 495 (1978)
- [36].: A. K. Ghosh, T!. J. Feng, *J. Appl. Phys.*, 49, 5982 (1978)
- [37] : Schön, Kloc, Bucher, Batlogg : « Efficient organic photovoltaic diodes based on doped pentacene ». *Nature*, Vol. 403, 27 jan. 2000.
- [38] : Glenis S., Tourillon G. and Garnier F., Photoelectrochemical properties of thin films of polythiophene and derivatives: Doping level and structure effects, *Thin Solid Films* 1984, 122, 9.
- [39] : Glenis S., Horowitz G., Tourillon G. and Garnier F., Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells, *Thin Solid Films* 1984, 111, 93.
- [40] : Noma N., Tsuzuki T. and Shirota Y., alpha-Thiophene octamer as a new class of photoactive material for photoelectrical conversion, *Adv. Mater.* 1995, 7, 647-648
- [41] : Garnier F., Horowitz G., Peng X. Z. and Fichou D., Structural basis for high carrier mobility in conjugated oligomers, *Synth. Met.* 1991, 45, 163-171.

[42] : Halls J. J. M., Pichler K., Friend R. H., Moratti S. C. and Holmes A. B., Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 3120-3122.

[43] : Halls J. J. M. and Friend R. H., The photovoltaic effect in a poly(pphenylenevinylene)/ perylene heterojunction, *Synth. Met.* 1997, 85, 1307-1308.

[44] : Simon J. and André J. J. *Molecular semiconductors : Photoelectrical Properties and Solar Cells*; Springer: New York, 1985.

[45] : Meier H. *Organic Semiconductors*; Verlag-Chemie: Weinheim, 1974.

[46] : Tang C. W., Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 1986, 48, 183-185.

[47] : Hiramoto M., Kishigami Y. and Yokoyama M., Doping effect on the two-layer organic solar cell, *Chem. Lett.* 1990, 119-122.

[48] : Hiramoto M., Suezaki M. and Yokoyama M., Effect of thin gold interstitial-layer on the photovoltaic properties of Tandem Organic solar cell, *Chem. Lett.* 1990, 327-330.

[49] : Wöhrle D. and Meissner D., Organic Solar Cells, *Adv. Mater.* 1991, 3, 129-138.

[50] : Rostalski J. and Meissner D., Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2000, 63, 37-47.

[51] : Rostalski J. and Meissner D., Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2000, 61, 87-95.

[52] : Meissner D. and Rostalski J., Photovoltaics of interconnected networks, *Synth. Met.* 2001, 121, 1551-1552.

[53] : Meissner D. and Rostalski J. In *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*: Glasgow, UK, 2000.

[54] : Wöhrle D., Kreienhoop L., Schnurpfeil G., Elbe J., Tennigkeit B., Hiller S. and Schlettwein D., Investigations of n/p-junction photovoltaic cells of perylenetetracarboxylic acid diimides and phthalocyanines, *J. Mater. Chem.* 1995, 5, 1819-1829.

[55] : Peumans P. and Forrest S. R., Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 126-128.

- [56] : Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* 1992, 258, 1474-1476.
- [57] : Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C., Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2001, 11, (1), 15-26.
- [58] : Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J., polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* 1995, 270, 1789-1791.
- [59] : Yu G., Pakbaz K. and Heeger A. J., Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity, *Appl. Phys. Lett.* 1994, 64, 3422-3424.
- [60] : Yu G. and Heeger A. J., Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, *J. Appl. Phys.* 1995, 78, 4510-4515.
- [61] : Halls J. J. M., Walsh C. A., Greenham N. C., Marseglia E. A., Friend R. H., Moratti S. C. and Holmes A. B., Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature (London)* 1995, 376, 498-500.
- [62] : Hoppe, H.; Sariciftci, N. S., Morphology of polymer/fulleren bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 45-61.
- [63] : Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* 2007, 107, (4), 1324-1338.
- [64] : Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S., Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *MRS bulletin* 2005, 30, 33-36.
- [65] : Petritsch, K.; Dittmer, J. J.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Lux, A.; Rozenberg, G. C.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., Dye based donor/acceptor solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2000, 61, 63-72.
- [66] : Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Mullen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D., Self- Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science* 2001, 293, 1119-1122.
- [67] : Yu, G.; Heeger, A. J., Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *J. Appl. Phys.* 1998, 78, 4510-4515.

[68] : Sariciftci N. S., Braun D., Zhang C., Srdanov V. I., Heeger A. J., Stucky G. and Wudl F., Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 1993, 62, 585-587.

[69] : Shaheen S. E., Brabec C. J., Sariciftci N. S., Padinger F., Fromherz T. and Hummelen J. C., 2.5% efficient organic plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 841-843.

[70] : Granström M., Petritsch K., Arias A. C., Lux A., Andersson M. R. and Friend R. H., Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes, *Nature (London)* 1998, 395, 257-260.

[71] : Eckert J. F., Nicoud J. F., Nierengarten J. F., Liu S. G., Echegoyen L., Barigelletti F., Armaroli N., Ouali L., Krasnikov V. V. and Hadziioannou G., Fullerene-Oligophenylenevinylene Hybrids: Synthesis, Electronic Properties, and Incorporation in Photovoltaic Devices, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7467-7479.

[72] : R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, *Nature* 397 (1999) 121.

[73] : C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.* 14 (2002) 99.

[74] : A. Guiseppi-Elie, G.G. Wallace, T. Matsue, in: T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, second ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.

[75] : N. Tessler, *Adv. Mater.* 11 (1999) 363.

[76] : A. J. Mozer, N.S. Sariciftci, "Conjugated polymer photovoltaic devices and materials", *C. R. Chimie* 9 (2006) 568–577.

[77] : B. Brousse, « Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique », Univ-Limoges, 2004.

[78] : Bettignies, R., Ph.D. Thesis, Ecole Doctorale d'Angers, Cellules Solaires Photovoltaïques Plastiques, ERT 15, Laboratoire POMA, UMR-CNRS 6136, Université d'Angers, 2003.

[79] : Kugler T. and Salaneck W. R., Chemical species at polymer/ITO interfaces: consequences for the band alignment in light-emitting devices, *C.R. Acad. Sci., Ser. IV: Phys., Astrophys.* 2000, 1, 409-423.

[80] : Brown T. M., Kim J. S., Friend R. H., Cacialli F., Daik R. and Feast W. J., Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating

a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 1679-1681.

[81] : Kim J. S., Cacialli F., Granstrom M., Friend R. H., Johansson N., Salaneck W. R., Daik R. and Feast W. J., Characterisation of the properties of surface-treated indium-tin oxide thin films, *Synth. Met.* 1999, 101, 111-112.

[82] : Kim J. S., Lagel B., Moons E., Johansson N., Baikie I. D., Salaneck W. R., Friend R. H. and Cacialli F., Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work function: a comparison, *Synth. Met.* 2000, 111-112, 311-314.

[83] : Olivier J., Servet B., Vergnolle M., Mosca M. and Garry G., Stability/instability of conductivity and work function changes of ITO thin films, UV-irradiated in air or vacuum: Measurements by the four-probe method and by Kelvin force microscopy, *Synth. Met.* 2001, 122, 87-89.

[84] : Brabec C. J., Shaheen S. E., Winder C. and Sariciftci N. S., Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 1288-1290.

[Tapez le titre du document]

Annexes

Annexe 1 : La méthode de Newton

La méthode de Newton est l'une des méthodes de résolution des équations non linéaires du type:

$$f(x) = 0$$

dans le cas où une solution analytique ne peut pas être obtenue.

Principe

Soit $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$.

Cette méthode est basée sur le fait que la fonction est continûment dérivable et que sa dérivée peut être calculée facilement. La méthode consiste alors à approcher la fonction au point de coordonnées $(x^{(k)}, y^{(k)})$ par sa tangente :

On obtient alors $x^{(k+1)}$, point d'intersection avec l'axe des abscisses :

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \frac{f(x^{(k)})}{f'(x^{(k)})}, (k = 0, 1, 2, \dots)$$

Les différentes étapes de la méthode peuvent être résumées comme suit :

1. Choisir un point de départ x_0 .
2. Calculer la dérivée de la fonction $f(x)$.
3. Calculer la valeur de la fonction en x_0
4. Calculer la valeur de la dérivée en x_0
5. Calculer la valeur de x_1 : $x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$ et d'une façon générale

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \frac{f(x^{(k)})}{f'(x^{(k)})}.$$

6. Tester si $|x^{(k+1)} - x^{(k)}| < \varepsilon$, ε étant la précision désirée.
7. Répéter les étapes 5 et 6 jusqu'à l'obtention de la précision désirée, c'est à dire on arrête les itérations si $|x^{(k+1)} - x^{(k)}| < \varepsilon$.

ABSTRACT

We propose in this investigation, contrary to the literature where the results are only experimental, a method of simulation based on the resolution of the equations of currents (continuities) for the organic solar heterostructures based on oligomeres and small molecules.

In the first part we report on investigation uses a method of calculation the photocurrent delivered by the organic solar cell double-layer MPP/ZnPc applying the equations of continuities and the currents by analogy to the phenomena of loads transport according to the model of an heterojunction n/p. Insertion of the composite layer C60 and ZnPc in the interface of MPP and ZnPc makes it possible to improve the performances of the cell by an increase in the photocurrent of the value 2.6 mA/cm^2 to 5.3 mA/cm^2 and the conversion efficiency η from 0,72% to 1,49%.

The second part of study present a simulation of heterojunction organic solar cell containing new conjugated donor derived from oligothiophene with the perylene derivative (D5P).

The principal photovoltaic parameters of this structure are calculated by the simulation of equation $I(V)$, under illumination $AM_{1.5}$.

The optimization of donor layer thickness shows clearly that the best results are obtained with the finest structures, the conversion efficiency increases from 0.82% to 1.19%. With the obtained results, we can consider the cells of the heterojunction type based on these new donors resulting from oligothiophenes among most effective obtained from oligo- and polythiophenes.

Up to now the results obtained for organic solar cells either experimental or based on statistical statements starting from the spectral answers of the cells. We worked out a numerical model based on the resolution of the equations of continuities who gave the results in good agreement with literature and which allowed, moreover a better control of the performances of the organic cells, for their improvement.

KEY WORDS: organic photovoltaic cell, MPP/ZnPc structure, derivative of Oligothiophene, photocurrent, equation of continuity.

RESUME

Nous proposons dans cette thèse, contrairement à la littérature où les résultats sont seulement expérimentaux, une méthode de simulation basée sur la résolution des équations de courants (continuités) pour des hétérostructures solaires organiques à base des petites molécules et des oligomères.

La première partie de cette étude utilise une méthode de calcul du photocourant délivré par la cellule solaire organique bicouche MPP/ZnPc à partir des équations de continuités et des courants par analogie aux phénomènes de transport des charges selon le modèle d'une hétérojonction n/p.

L'insertion de la couche composite C60 et ZnPc à l'interface de MPP et ZnPc permet d'améliorer les performances de la cellule par une augmentation du photocourant de la valeur 2.6 mA/cm^2 à 5.3 mA/cm^2 et le rendement passe de 0,72% à 1,49%.

La deuxième partie a porté sur la simulation de la cellule photovoltaïque organique d'hétérojonction à base de nouveau donneur conjugué dérivé d'oligothiophène avec le dérivé de pérylène (D5P). Les principaux paramètres photovoltaïques de cette structure sont calculés par la simulation de l'équation I(V), sous l'illumination $AM_{1.5}$.

L'optimisation de l'épaisseur de la couche de donneur montre clairement que les meilleurs résultats sont obtenus avec les structures les plus fines, le rendement de conversion augmente de 0.82% à 1.19%. Avec les résultats obtenus, on peut considérer les cellules de type hétérojonction basées sur ces nouveaux donneurs issus d'oligothiophènes parmi les plus efficaces obtenues à partir d'oligo- et de polythiophènes

Jusqu'à présent les résultats obtenus pour des cellules solaires organiques sont soit expérimentaux soit basés sur des relevés statistiques à partir des réponses spectrales des cellules. Nous avons élaboré un modèle numérique basé sur la résolution des équations de continuités qui a donné des résultats en bon accord avec la littérature et qui a permis, en outre une meilleure maîtrise des performances des cellules organiques, en vue de leur amélioration.

MOTS CLES: cellule photovoltaïque organique – la structure MPP/ZnPc -- dérivé d'oligothiophène – photocourant – équation de continuité.