

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**

**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI DE CONSTANTINE**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre : .....

Série : .....

**Mémoire**

**PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE**

**SPECIALITE : Science des matériaux**

**OPTION : semi-conducteur**

THEME :

**Simulation des performances des cellules solaires à base de matériaux organiques**

Par :

**Mr GUANOUNE WALID**

**Soutenu le : 23/12/2015**

**Devant le jury :**

**Président :** Mme O. HALIMI Professeur. Université les frères Mentouri de Constantine

**Rapporteur :** Mme R. LABBANI Professeur. Université les frères Mentouri de Constantine

**Examineur :** Mr M. SEBAIS Professeur. Université les frères Mentouri de Constantine

*A ma mère*

*A ma femme*

*A toute ma famille*

*A mes amis*

# Remerciements

*Je tiens tout naturellement à remercier madame R. LABBANI, Professeur à l'Université des frères Mentouri de Constantine, qui a su m'encadrer, me faire confiance, m'encourager et me soutenir durant ces 3 dernières années pour l'élaboration du présent travail.*

*Je remercie madame O. HALIMI, Professeur à l'Université des frères Mentouri de Constantine, qui a accepté de présider mon jury.*

*Je remercie également monsieur M. SEBAIS, Professeur à l'Université des frères Mentouri de Constantine pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude, envers l'Université d'État de Pennsylvanie, qui nous a fourni le logiciel AMPS-1D, et que nous avons exploité pour simuler les performances des cellules solaires organiques.*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur les cellules photovoltaïques</b>	<b>3</b>
I.1 Contexte énergétique	4
I.2 L'énergie solaire photovoltaïque	5
I.3 Rayonnement solaire et le nombre de masse	6
I.4 Les filières technologiques de l'énergie photovoltaïque	9
I.4.1 Le silicium	9
I.4.1.1 Le silicium monocristallin	10
I.4.1.2 Le silicium multicristallin	10
I.4.1.3 Le silicium nanocristallin et amorphe	10
I.4.2 Matériaux à base de tellure de cadmium	11
I.4.3 Matériaux à base de séléniure de cuivre	11
I.4.4 Les cellules III-V multi-jonctions	11
I.4.5 Cellules solaires hybrides à colorants (cellules Graëtzl)	12
I.5 Les semiconducteurs organiques	12
I.5.1 Historique	12
I.5.2 Introduction au caractère semi-conducteur des composés organiques	13
I.5.2.1 La nature des polymères conjugués	15
I.5.2.2 Orbitales moléculaires des matériaux en carbone	16
I.5.2.3 Bande d'énergie dans les polymères	18
I.5.3 Propriétés électronique, optique et de transport des semiconducteurs organiques	19
I.5.3.1 Propriétés électronique	19
I.5.3.2 Propriétés optique	20
I.5.3.3 Propriétés de transport	20

<b>Chapitre II : principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques</b>	<b>21</b>
II.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique	22
II.1.1 Absorption des photons et génération des excitons	22
II.1.2 Diffusion et dissociation des excitons	23
II.1.3 Le transport de charges	24
II.1.4 La collecte des charges	25
II.2 Caractérisation des cellules photovoltaïques organiques	25
II.2.1 Courant de court-circuit $I_{cc}$	26
II.2.2 Tension en circuit ouvert $V_{co}$	26
II.2.3 Le facteur de forme $ff$	27
II.2.4 Le rendement de conversion énergétique $\eta$	27
II.2.5 Le rendement quantique EQE	28
II.2.6 Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	28
II.3 Structure des cellules photovoltaïques organiques	31
II.3.1 Structure monocouche	31
II.3.2 Structure bicouche	32
II.3.3 Structure réseau interpénétré	34
II.3.4 Cellule tandem	36
II.4 Etude comparative entre les cellules solaires inorganiques et les cellules solaires organiques	37
II.5 Le logiciel AMPS-1D	39
<b>Chapitre III : Simulation numérique des performances des cellules photovoltaïques organiques à base de P3HT/PCBM</b>	<b>43</b>
III.1 Introduction	44
III.2 Description de la structure des cellules solaires organiques à base de P3HT/PCBM	44

III.2.1 Le matériau donneur P3HT	46
III.2.2 Le matériau accepteur PCBM	46
III.3 Simulation numérique des cellules solaires à base de P3HT/PCBM	47
III.3.1 Schéma et paramètres numériques de la cellule solaire organique	47
III.3.1.1 Schéma de la cellule solaire organique	47
III.3.1.2 Paramètres numériques de la cellule solaire organique	47
III.3.2 Résultats et discussions	51
III.3.2.1 Validation du logiciel AMPS-1D	51
III.3.2.2 Etude de l'influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances de la cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM	53
III.3.2.3 Etude de l'influence de la température sur Les performances de la cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM	56
III.4 Conclusion	59
<b>Chapitre IV : Amélioration des performances des cellules organiques à base de P3HT/PCBM</b>	<b>60</b>
VI.1 Introduction	61
VI.2 Insertion d'une couche de PEDOT :PSS	61
VI.2.1 Simulation numérique des cellules solaires BHJ à base de P3HT/PCBM avec une couche de PEDOT :PSS	62
VI.2.1.1 Schéma et paramètres numériques de la cellule solaire organique	62
VI.2.1.1.1 Schéma de la cellule solaire organique	62
VI.2.1.1.2 Paramètres numériques de la cellule solaire organique	63
VI.2.1.2 Résultats et discussions	64
VI.3 Utilisation du PCPDTBT comme matériau donneur	66
VI.3.1 Description de la structure des cellules solaires organiques à base de PCPDTBT/PCBM	67

VI.3.2 Simulation numérique des cellules solaires BHJ à base de PCPDTBT/PCBM	67
VI.3.2.1 Schéma et paramètres numériques de la cellule solaire organique	67
<i>VI.3.2.1.1 Schéma de la cellule solaire organique</i>	67
<i>VI.3.2.1.2 Paramètres numériques de la cellule solaire organique</i>	68
VI.3.3 Résultats et discussions	69
VI.4 Perspectives	71
VI.4.1 Insertion d'une couche de C <sub>60</sub> LiF	71
VI.4.1.1 Le fullerène C <sub>60</sub>	72
VI.4.1.2 Le fluorure de Lithium LiF	72
VI.4.1.3 Le composite C <sub>60</sub> :LiF	72
VI.5 Conclusion	72
<b>Conclusion générale</b>	<b>73</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>74</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>84</b>
<b>Liste des abréviations</b>	<b>88</b>

## Introduction générale

Dans le cadre de ce mémoire de Magister, nous nous intéresserons à l'énergie solaire photovoltaïque faisant partie des énergies renouvelables. Ces dernière sont particulièrement intéressantes vu qu'elles sont inépuisables, propres et ne produisent aucun impact nocif pour l'environnement. De nombreuses filières technologiques existent dans le domaine de l'énergie solaire photovoltaïque. Elles se caractérisent aussi bien par les matériaux employés que par le principe de mise en œuvre.

Notre travail sera réalisé par simulation, il consistera à prévoir les caractéristiques de sortie des cellules solaires organiques. Pour ce faire, nous allons mettre en œuvre le logiciel AMPS-1D qui nous a été fourni avec l'autorisation de l'université d'Etat de Penn Sylvania. Nous allons étudié deux structures dont la couche active sera à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et [6-6]-phényle-C61-butanoate de méthyle (PCBM). Nous prendrons en compte plusieurs paramètres tels que l'épaisseur de la couche active et la température.

Dans la première partie nous décrirons l'apport de l'énergie photovoltaïque dans le contexte énergétique actuel et nous donnerons une description exhaustive des semiconducteurs organiques

Dans la deuxième partie, nous aborderons les principes de fonctionnement des cellules solaires organiques ainsi que leurs paramètres photovoltaïques. Nous présenterons les différentes structures actuellement exploitées, telles que : la structure bicouche, la structure à réseaux interpénétrés et la structure Tandem. Nous établirons une comparaison pertinente entre les cellules solaires organiques et les cellules solaires inorganiques.

Pour la troisième partie, nous effectuerons des simulations des performances de cellules solaires organiques BHJ à base de P3HT/PCBM à l'aide du logiciel AMPS-1D, nous étudierons les effets de l'épaisseur de la couche active et de la température sur les rendements de conversions, les densités du courant de court-circuit, les tensions à circuit ouvert et les facteurs de formes.

Dans le quatrième chapitre nous essayerons d'apporter des améliorations sur les performances des cellules solaires organiques, tout d'abord par l'insertion de couche minces aux interfaces électrode/couche active, ensuite par le changement du matériau donneur P3HT par un autre matériau organique donneur qu'est le PCPDTBT.

Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

---

# Chapitre I : Généralités sur les cellules photovoltaïques

---

## I.1 Contexte énergétique

D'après les déclarations de l'Agence internationale d'Énergie (AIE) parus dans son dernier rapport World Energy Outlook (2014), la croissance de la demande énergétique mondiale sera de 37% en 2040 [1].

Cependant, les 3 quarts des approvisionnements mondiaux (*i.e. en 2040*) seront toujours assurés par les énergies fossiles (c'est à dire pétrole, gaz naturel et charbon).

Concernant les énergies renouvelables, leurs utilisations demeurent en deçà des objectifs assignés malgré la progression significative dans les pays de l'organisation de coopération et du développement économiques (OCDE). Les investissements restent encore trop faibles. D'après les derniers rapports de l'Agence International de l'Énergie, les subventions aux énergies fossiles ont atteint 550 milliards de dollars en 2013 contre 120 milliards en faveur des énergies renouvelables [1].

Actuellement 82% des besoins énergétiques sont assurés par les combustibles fossiles (31.4% pétrole, 29% charbon et 21.3% gaz naturel), quant au reste, il est couvert par les énergies renouvelables (par un apport de 10%) et l'énergie nucléaire (avec une contribution de 4.8%) [1] (fig.1).

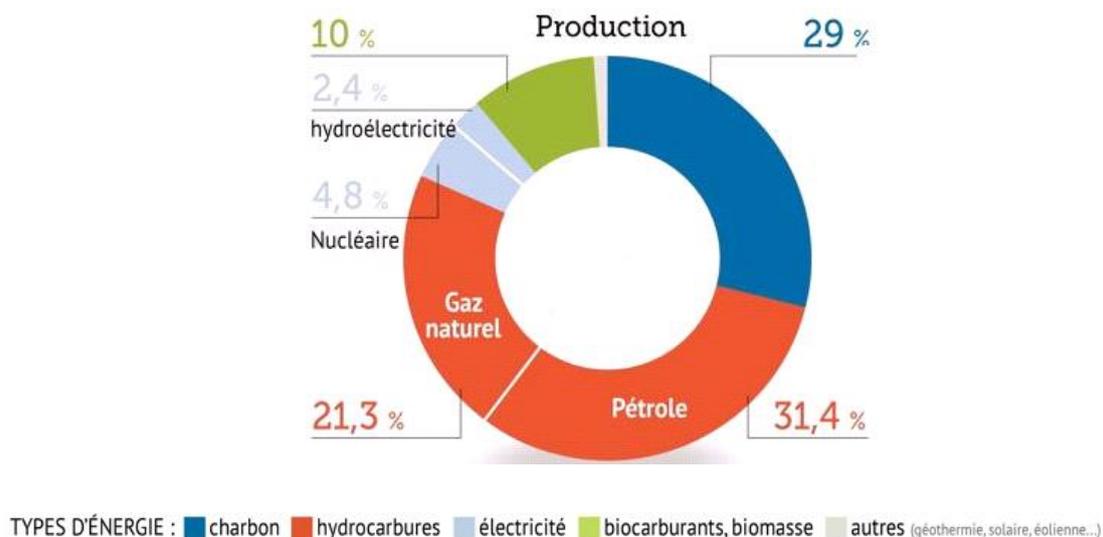


Figure 1 : répartition de la production mondiale par type d'énergie selon les derniers rapports de l'Agence International d'Énergie (AIE). [1]

D'après la répartition énergétique de la figure(1), il est clair que les combustibles fossiles restent la première source d'énergie exploitée par l'homme. Cependant face à l'épuisement de cette ressource et ses effets néfastes sur l'environnement (notamment l'effet de serre), le recours aux énergies alternatives est obligatoire. L'énergie nucléaire par exemple, a connu ces 30 dernières années une évolution considérable [2]. Cependant vu la multiplication des catastrophes telles que Three Mile Island (aux Etats-Unis) et de Tchernobyl (en Ukraine) et récemment Fukushima (au Japon), associées aux problèmes épineux de traitement des déchets radioactifs, les gouvernements sont poussés à revoir leurs orientations énergétiques vers d'autres sources, précisément les énergies renouvelables. Ces dernières sont définies comme étant les énergies produites par processus naturel (rayonnement solaire, marée, vent...). Contrairement aux énergies fossiles, elles sont inépuisables et ne présentent aucun impact sur la nature [3]. Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer : l'énergie (éolienne), l'énergie (marémotrice), (la géothermie) ou encore l'énergie solaire photovoltaïque faisant l'objet de ce travail de recherche (Mémoire de magistère).

## **I.2 L'énergie solaire photovoltaïque :**

L'énergie solaire est disponible partout sur terre. Elle représente  $(1.56 \times 10^{18})$  KWh/an) plus de 10 000 fois la consommation mondiale d'énergies. Elle est donc une énergie inépuisable qui pourrait parfaitement couvrir nos besoins énergétiques [4].

L'énergie solaire photovoltaïque est obtenue par conversion directe du rayonnement lumineux (solaire ou autre) en électricité. Pour ce faire on utilise des modules photovoltaïques composés de cellules solaires ou de photopiles. Elle est radicalement différente de l'énergie solaire thermique utilisée pour chauffer de l'eau ou de l'air et produisant de la chaleur à partir du rayonnement solaire infrarouge. On met en œuvre, dans ce cas, des capteurs thermiques qui relèvent d'une toute autre technologie [5] (fig.2).

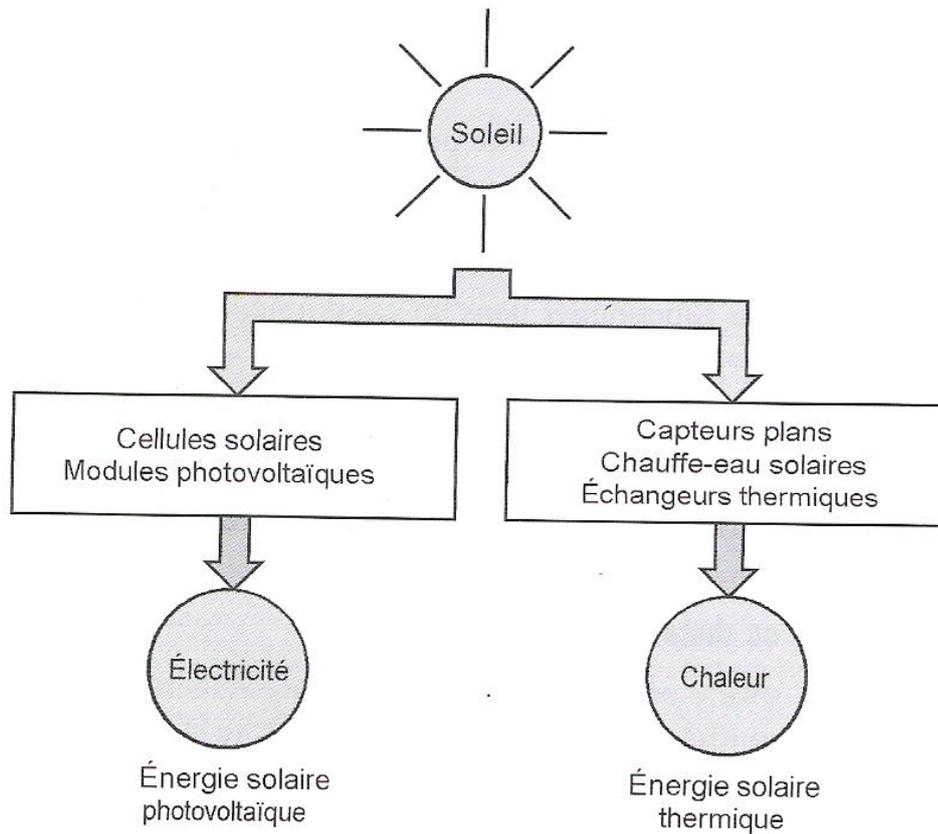


Figure 2 : Illustration des deux types d'énergie solaire photovoltaïque et thermique [5]

### I.3 Le rayonnement solaire et le nombre de masse

Le soleil représente la source principale de lumière sur notre planète. Cette lumière est une onde électromagnétique qui se propage dans le vide avec une célérité de  $3 \times 10^8$  m/s. On rappelle que les ondes lumineuses comprennent les radiations visibles, ultraviolettes et infrarouges, c'est le spectre solaire (fig.3).

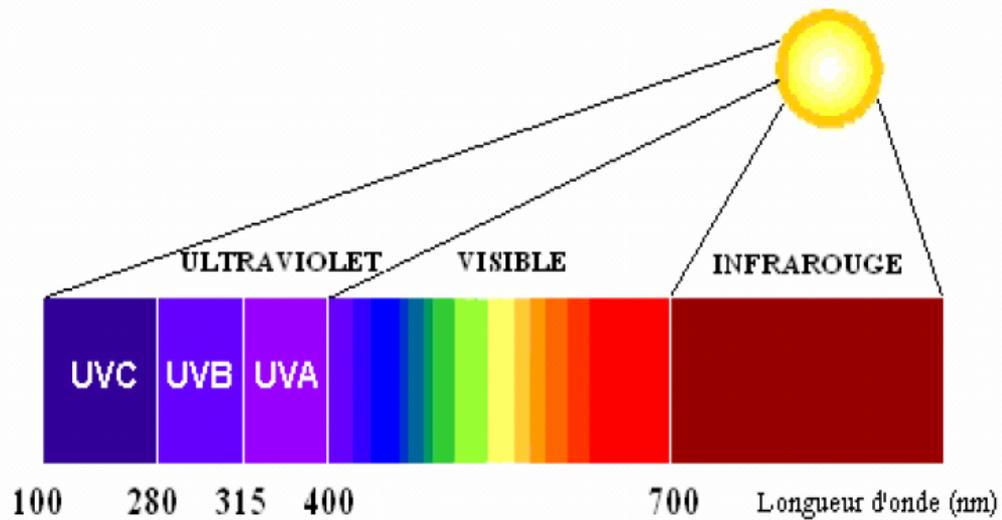


Figure 3 : spectre solaire [6]

La constante solaire représente l'intensité lumineuse issue du soleil. Par convention, elle est considérée normalement incidente sur la surface de la terre. Sa valeur est de  $1.4 \text{ KW/m}^2$  au-dessus de la couche atmosphérique [6]. Sur terre, cette valeur est réduite à  $1 \text{ KW/m}^2$  par réflexion et absorption à partir des particules présentes dans la couche atmosphérique. La perte d'énergie solaire causée par l'absorption atmosphérique est appelée la « masse d'air »  $AM_x$ , où  $x = 1/\sin\theta$ , ( $\theta$  étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale de la terre). La masse d'air  $AM_0$  correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale. La  $AM_1$  correspond au cas où cette lumière arrive à la surface de la terre. La  $AM_{1.5}$  désigne la masse d'air rencontrée à la lumière arrivant sur la surface de la terre avec un angle de  $48.2^\circ$ , soit une lumière plus faible du fait de l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée. La  $AM_{1.5}$  est le standard utilisé pour caractériser les cellules solaires (fig.4).

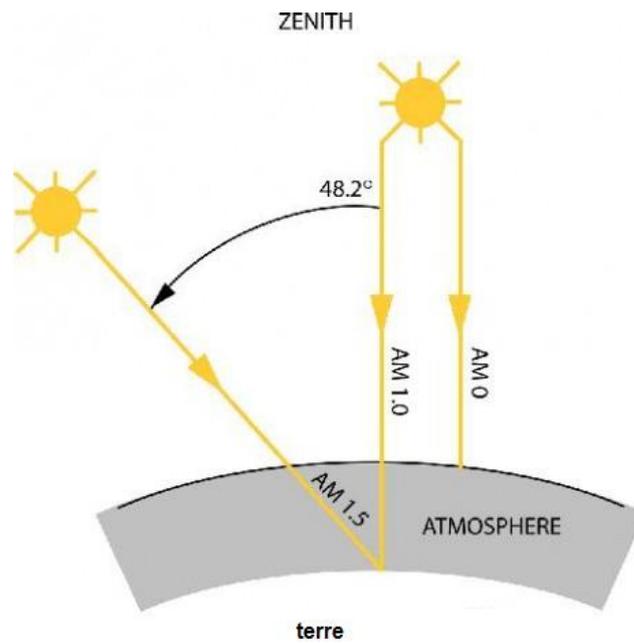


Figure 4 : schéma représentant les conditions AM<sub>0</sub>, AM<sub>1</sub>, AM<sub>1,5</sub>

Les spectres rattachés à ce standard (fig.5) ont été homologués par l'Organisation International de Standardisation (ISO 9845-1 :1992) et la Société Américaine de Test et Matériaux (ASTM E892-87 : 1992) [6].

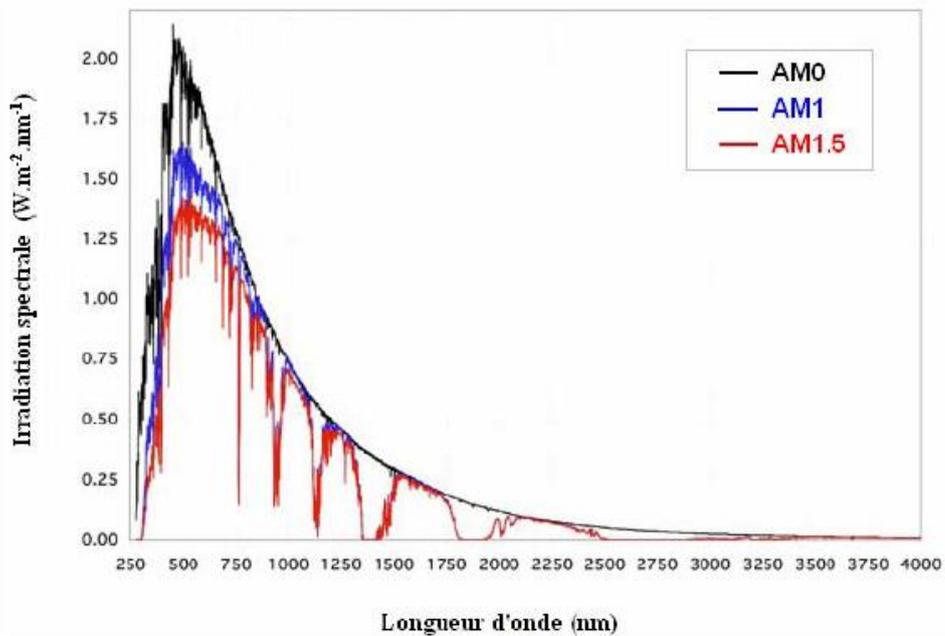


Figure 5: Spectre AM<sub>0</sub> ( — ), AM<sub>1</sub> ( — ) et AM<sub>1,5</sub> ( — ) [6]

## I.4 Les filières technologiques de l'énergie photovoltaïque

De nombreuses filières technologiques existent dans le domaine de l'énergie photovoltaïque. Elles se caractérisent aussi bien par les matériaux employés que par leur principe de mise en œuvre. Sur la figure 6, on représente les rendements record des principales filières actuelles [4].

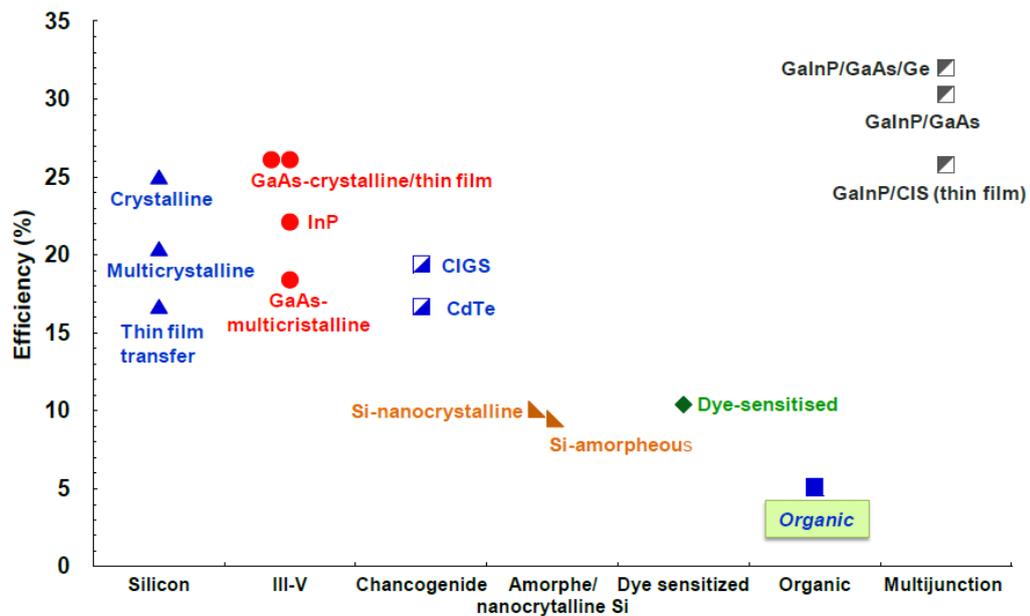


Figure 6 : Illustration des rendements photovoltaïques record reportés en 2009 par une masse d'air  $AM_{1.5}$  et un spectre de  $1000W/m^2$  à  $25^{\circ}C$

[4]

### I.4.1 Le silicium

La filière silicium représente actuellement la majeure partie de la production mondiale de panneaux photovoltaïques (fig.7). Elle est elle-même divisée en plusieurs technologies correspondant à la nature du silicium ou la méthode de fabrication

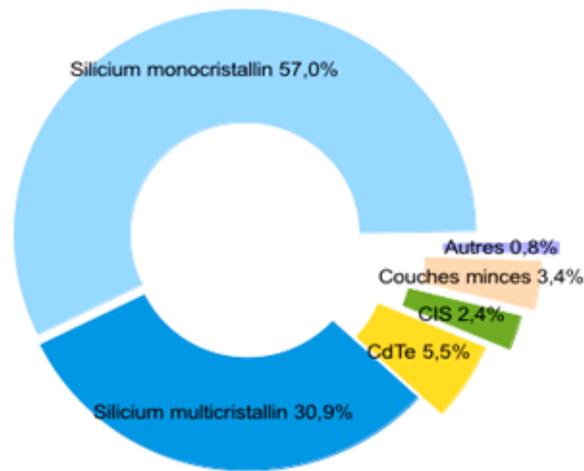


Figure 7 : Répartition de la production des cellules photovoltaïques par technologie en 2011 [8]

#### I.4.1.1 Le silicium monocristallin

Cette technologie donne des valeurs record de rendements au laboratoire, ( $\eta > 25\%$ ) [9]. Ce matériau peut être obtenu via deux méthodes de fabrication : la méthode de Czochralski qui consiste en la croissance d'un monocristal de silicium sous forme de lingot, à partir d'un creuset de silicium fondu ; la méthode « Float zone » donne des résultats plus performants en matière de pureté puisque elle s'effectue sous vide (c'est-à-dire pas de pollution par l'oxygène). Néanmoins, les coûts de production restent extrêmement élevés et les rendements en lumière faible demeurent tout de même faible [9].

#### I.4.1.2 Le silicium multicristallin

Les méthodes de fabrications sont beaucoup moins onéreuses que celles utilisées pour le silicium monocristallin. Cette technologie permet d'obtenir des rendements intéressants (11 à 15%) [8]. Le silicium polycristallin est souvent produit en jetant du silicium fondu dans un creuset. En contrôlant la vitesse de refroidissement on peut contrôler la taille des cristaux formés lors de la solidification. Ce contrôle est crucial puisque les joints de grain ont un effet négatif sur les performances des cellules photovoltaïques [8].

#### I.4.1.3 Le silicium nanocristallin et amorphe

Depuis les années 1970, ce matériau a fait l'objet de nombreuses recherches, il présente trois avantages majeurs qui sont, le fort coefficient d'absorption,

une faible consommation énergétiques au cours de la production et une aptitude à être déposé en grandes surfaces unitaires. Cependant il présente aussi deux points faibles à savoir la médiocrité du rendement de conversion et la dégradation sous lumière [7].

#### **I.4.2 Matériaux à base de tellure de cadmium**

La filière à base de sulfure de cadmium et tellure de cadmium (CdS-CdTe) présentait l'une de perspectives les plus prometteuses pour le photovoltaïque. Grâce à la valeur de sa bande interdite ( $E_g=1.45$  eV), le CdTe est idéalement adapté au spectre solaire [10]. De plus son très grand coefficient d'absorption fait que la quasi-totalité du spectre est absorbé sur une profondeur de  $2\mu\text{m}$ . Les rendements de conversions obtenus sont de l'ordre de 10% ce qui n'est pas négligeable. Cependant les problèmes environnementaux associés à l'utilisation du cadmium freinent nuisent au développement de cette filière.

#### **I.4.3 Matériaux à base de séléniure de cuivre**

Le diséléniure de cuivre et d'indium (CIS) possède un coefficient d'absorption 100 à 1000 fois plus fort que celui du silicium cristallin, c'est un matériau très intéressant [7]. Ce composé de type I-III-VI, de structure chalcopyrite, possède un rendement théorique d'environ 25% pour l'hétérojonction (n)CdS-(p)CuInSe<sub>2</sub>. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires du type Cu(Ga,In)(Se,S)<sub>2</sub> ont atteint des rendements de conversion record de 18.8% en laboratoire [11].

Néanmoins des difficultés subsistent dans la maîtrise de cette filière à une grande échelle, puisque les rendements obtenus sur le plan industriel sont de l'ordre de 12.8%.

#### **I.4.4 Les cellules III-V multi-jonctions**

La filière des dispositifs multi-jonctions dites de « troisième génération » permet d'accéder aux rendements record dans le domaine de l'énergie photovoltaïque. Le concept est simple, il se base sur l'empilement de plusieurs cellules de bandes interdites différentes, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire et cela permet une plus grande

absorption tout en limitant les pertes par thermalisation. Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec des structures basées sur des empilements de composés III-V en épitaxie, mais cette filière est actuellement cantonnée aux applications spatiales.

Des chercheurs de l'institut Fraunhofer des systèmes énergétiques solaire (ISE) ont réussi pour la première fois à transformer la lumière du soleil en électricité avec un rendement de 41.1% à l'aide d'une cellule photovoltaïque à multi-jonctions de 5 mm<sup>2</sup> de surface, constituée de trois semiconducteurs de type III-V (GaInP/GaInAs/Ge).

#### **I.4.5 Cellules solaires hybrides à colorants (cellules de Graëtzl)**

S'inspirant du phénomène de la photosynthèse, ces cellules développées dans le début des années 90 par le Pr Graëtzl et son équipe à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne ont depuis connu de nombreux succès. Des rendements de plus de 10% ont été obtenus par la société Sharp [13].

### **I.5 Les semiconducteurs organiques**

#### **I.5.1 Historique**

En 1839 Edmond Becquerel fut le premier à mettre en évidence les effets électriques que produisent les rayons solaires dans une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydé dans une solution électrolytique acide.

Dès les années 1870, Heinrich Hertz a étudié cet effet dans les solides tels que le sélénium, Smith et Adams en travaillant sur le même matériau ont rédigé les premiers rapports sur la photoconductivité en 1873 et 1876. Il faut attendre 1905 et la théorie d'Albert Einstein pour que le phénomène photovoltaïque soit correctement interprété. Depuis, la découverte par Russel Ohl en 1941 des cellules en silicium à jonction p/n et leur amélioration en 1954 par Chapin, Fuller et Pearson, la technologie photovoltaïque n'a cessé de se développer.

L'anthracène était le premier composé organique dans lequel la photoconductivité a été observée par Pochettino en 1906 et par Volmer en 1913.

L'intérêt scientifique aussi bien que le potentiel commercial ont conduit à une recherche accrue dans la photoconductivité et les sujets apparentés. Au début des années 60, des propriétés semi-conductrices ont été découvertes dans les colorants usuels, tels que le bleu de méthylène. D'un autre côté l'effet photovoltaïque a pu être observé dans plusieurs molécules biologiques importantes telles que les carotènes, les chlorophylles et dans les phtalocyanines.

L'engouement pour cette technologie ne fut effectif qu'à partir de 1986 lorsque l'équipe de Tang montre que les rendements proche du pourcent sont atteignables [14], conformément aux prédictions de Merrit en 1978 [15].

La cellule composée alors d'une bicouche de molécules évaporées sous vide, atteint 0,95% de rendement de conversion. Depuis le développement du photovoltaïque organique a nettement progressé avec l'utilisation de divers matériaux et structures pour améliorer les rendements de conversions pour aboutir aujourd'hui à un record de 12% détenu par la firme Heliatek avec une cellule de 1,1cm<sup>2</sup> [16].

Les matériaux organiques peuvent être une alternative prometteuse du silicium pour de nombreuses raisons : faible coût, matière première illimitée, facilité de mise en forme, technologie de basse température, grandes surfaces, dispositifs souples ...

En dépit de progrès significatifs, le photovoltaïque organique est encore au stade de recherche en laboratoire, son avenir industriel n'est pas encore établi, mais il pourrait ouvrir la voie à des modules photovoltaïques à bas coût.

### **1.5.2 Introduction au caractère semi-conducteur des composés organiques**

Une cellule photovoltaïque convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique grâce à l'absorption de la lumière incidente par une couche photo-active comprise entre deux électrodes. Cette couche est composée d'un ou plusieurs matériaux organiques. On classe les matériaux organiques en deux catégories selon leur masse molaire : les molécules de faibles masses molaires appelées aussi « petites molécules » (fig.8) et les macromolécules dont la structure est la répétition d'une même entité élémentaire ce sont les polymères (fig.9).

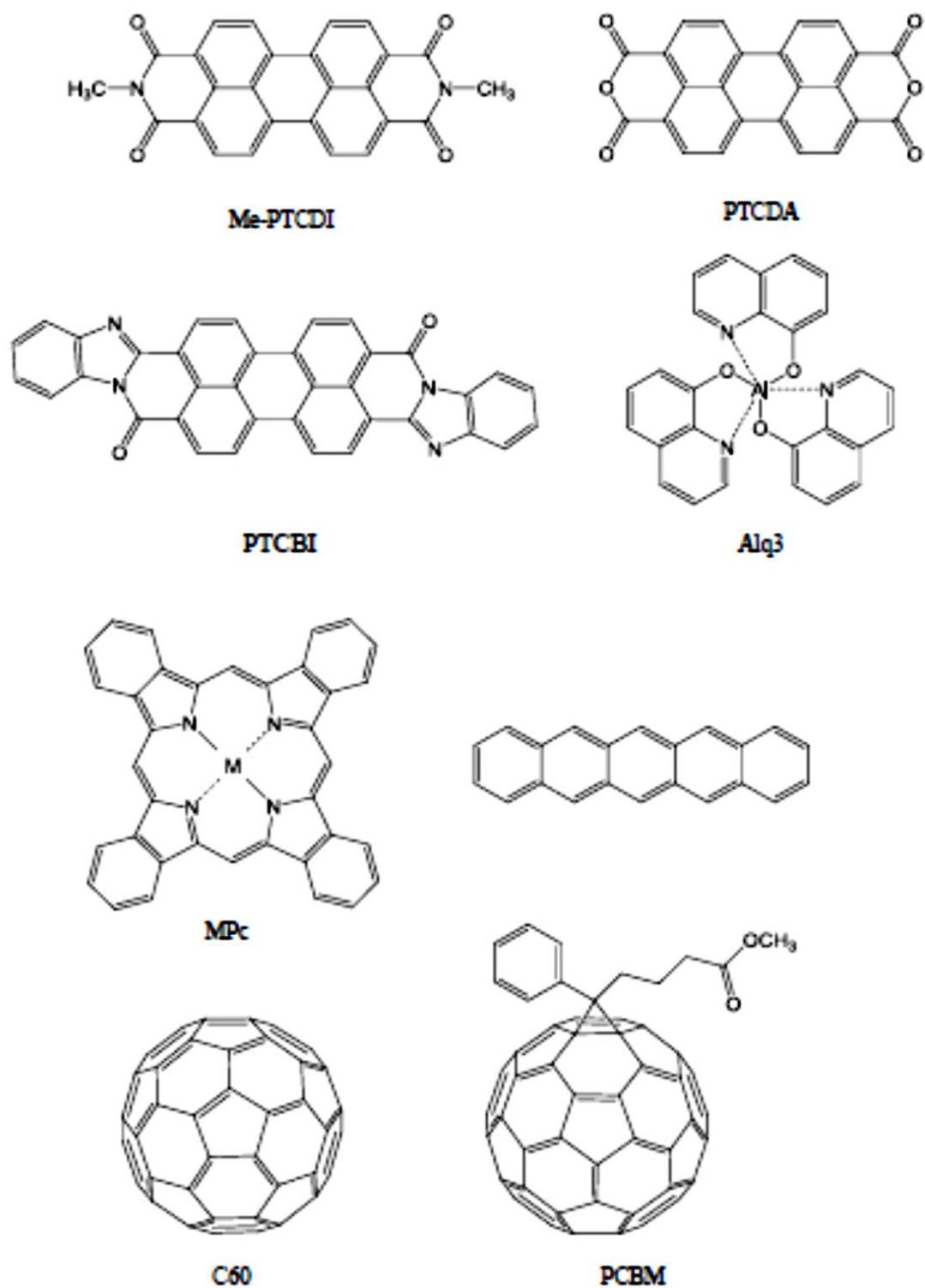


Figure 8 : exemple de petites molécules semi-conductrices [4]

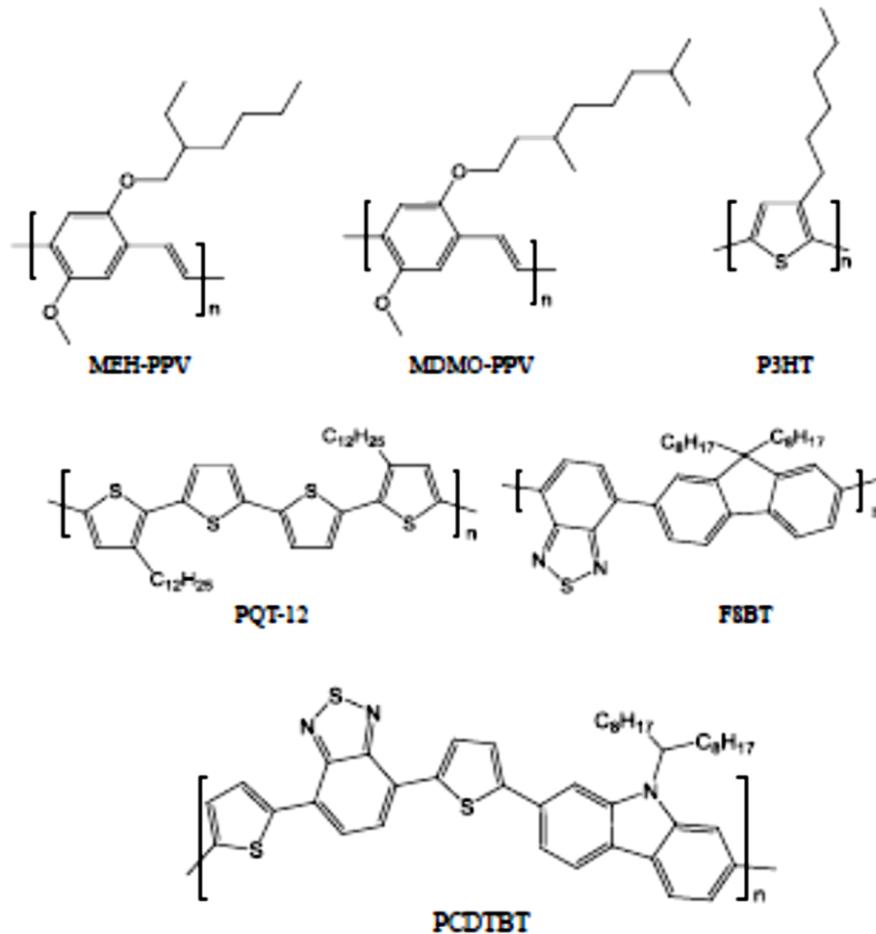


Figure 9 : exemple de polymères semiconducteurs [4]

### I.5.2.1 La nature des polymères conjugués

L'atome de carbone possède la structure électronique suivante :  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Il peut former 4 liaisons avec ses 4 voisins les plus proches, si on prend comme exemple le polyéthylène dont l'entité élémentaire est l'éthylène ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ) (fig.10.a) la liaison simple entre deux atomes résulte du recouvrement d'une des orbitales hybrides  $sp^3$  de chaque atome de carbone. Ces liaisons  $\sigma$  stables assurent la cohésion du squelette du polymère. Les polymères qui admettent ce type de liaisons sont des polymères non-conjugués et sont des isolants électriques [17].

Lorsque dans le polymère comme le polyacéthylène (fig.10.b) les deux atomes de carbone sont liés par une double liaison, trois des électrons de valence sont liés aux atomes voisins. L'électron de valence restant (électron  $\pi$ ) est situé sur une orbitale  $p_z$  perpendiculaire au squelette de la chaîne. Ainsi l'électron peut passer d'un atome à l'autre. Cette délocalisation des électrons

$\pi$  donne aux polymères des propriétés très intéressantes par rapport aux polymères conventionnelles : Une bande interdite permettant l'absorption de photons dans le domaine du visible et du proche infrarouge, une mobilité des charges élevée lors d'un dopage et des quasi-particules qui jouent le rôle de porteurs de charges le long des chaînes ininterrompues du polymère.



Figure10 : structure chimique du polyéthylène(a) et du le polyacéthylène(b)

[18]

### I.5.2.2 Orbitales moléculaires des matériaux en carbone

Lorsque deux atomes sont proches, les orbitales atomiques se recouvrent et se couplent et forment des nouvelles orbitales de différentes énergies appelées orbitales moléculaires. Ainsi deux orbitales atomiques  $s$  se recouvrent pour former une orbitale moléculaire liante  $\sigma$  et une orbitale moléculaire anti-liante  $\sigma^*$  (fig.11). Et lorsque deux orbitales  $p$  se recouvrent, un couple d'orbitales moléculaires liante  $\pi$  et anti-liante  $\pi^*$  est formé de manière à réduire l'énergie totale du système en comparaison à l'état des deux atomes seuls [19] (fig.12).

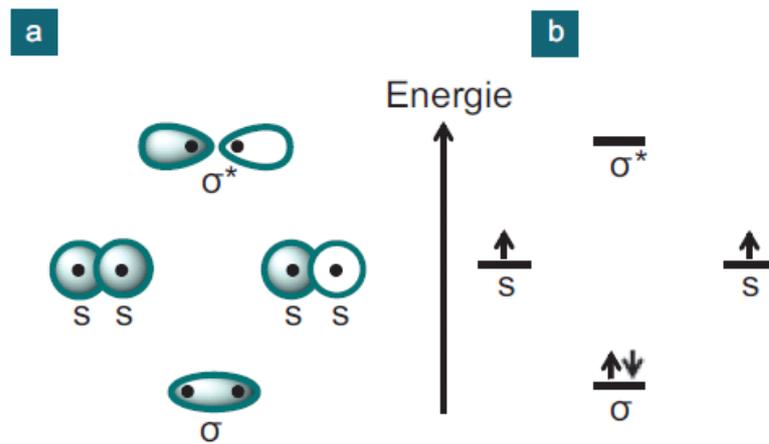


Figure 11 : Schéma d'une paire d'orbitales moléculaires de type  $\sigma$  formée par le recouvrement de deux orbitales atomique s (a) représentation géométrique des orbitales, (b) représentation des niveaux d'énergies des orbitales [18]

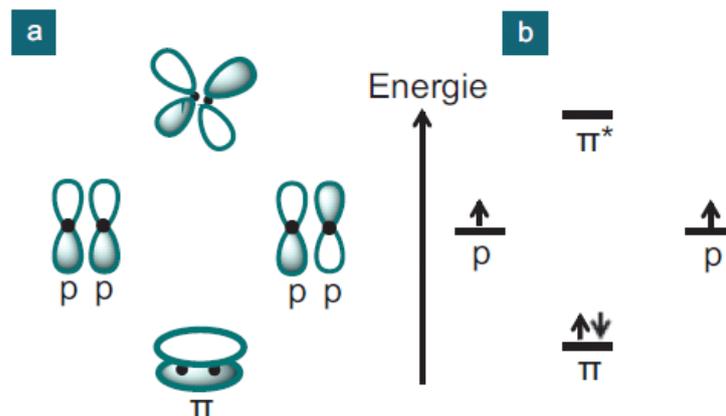


Figure 12 : Schéma d'une paire d'orbitales moléculaires de type  $\pi$  formée par le recouvrement de deux orbitales atomique p (a) représentation géométrique des orbitales, (b) représentation des niveaux d'énergies des orbitales [18]

Prenons le cas du polyacéthylène qui est un polymère conjugué, en admettant que tous les atomes C-H sont dans un même plan sans distorsion ni torsion, toutes les orbitales  $p_z$  normales à ce plan se recouvrent et forment une bande à moitié remplie d'électron  $\pi$  (fig.13.a). Les liaisons doubles étant plus courtes que les liaisons

simples, leur alternance dans la structure du polyacéthylène crée une distorsion le long de la chaîne. En appliquant le mécanisme de Peierls, chaque orbitale  $p_z$  est appariée sur la structure du polymère (fig.13.b). Les orbitales liantes  $\pi$  se couplent pour former la bande HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) tant dis que les orbitales  $\pi^*$  anti-liantes se couplent pour former la bande LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

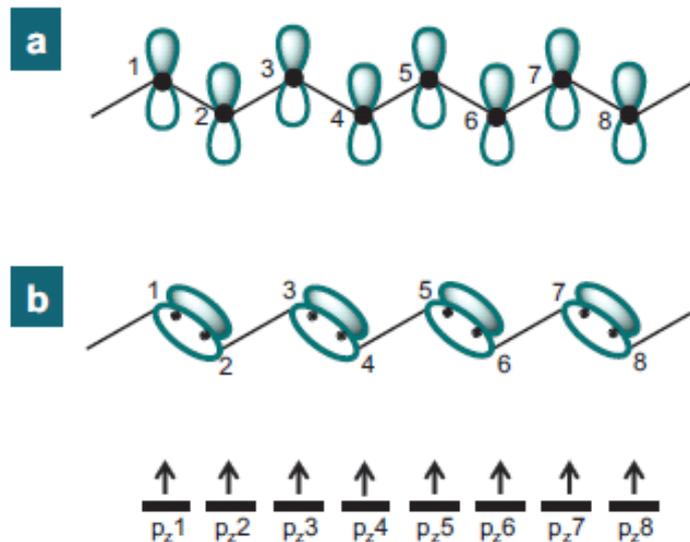


Figure 13 : (a) Représentation des orbitales atomiques  $p_z$  de la structure du polyacéthylène sans distorsion et avec distorsion selon le mécanisme de Peierls(b)

[18]

### I.5.2.3 Bande d'énergie dans les polymères

L'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO définit la bande interdite ( $E_g$ ). Cette bande interdite diminue en fonction de la longueur de conjugaison du polymère (fig.14).

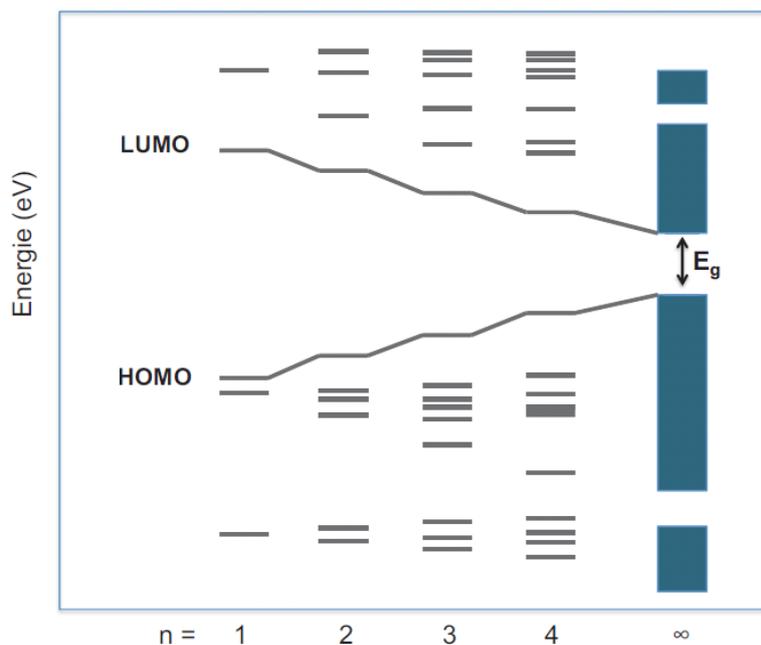


Figure 14 : formation des bandes d'énergie pendant la polymérisation du monomère conjugué [18]

Par analogie avec les semiconducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO avec la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO) avec la bande de conduction (BC).

### I.5.3 Propriétés électronique, optique et de transport des semiconducteurs organiques

#### I.5.3.1 Propriétés électronique

Par analogie aux semiconducteurs inorganiques, on peut distinguer deux classes de semiconducteurs organiques : les matériaux donneurs d'électrons et les matériaux accepteurs d'électrons, cette distinction se fait par la comparaison des positionnements relatifs des niveaux LUMO et HOMO de chacun de ces matériaux (fig.15). En outre le matériau donneur est celui qui possède le plus faible potentiel d'ionisation tant dis que le matériau accepteur admet la plus forte affinité électronique.

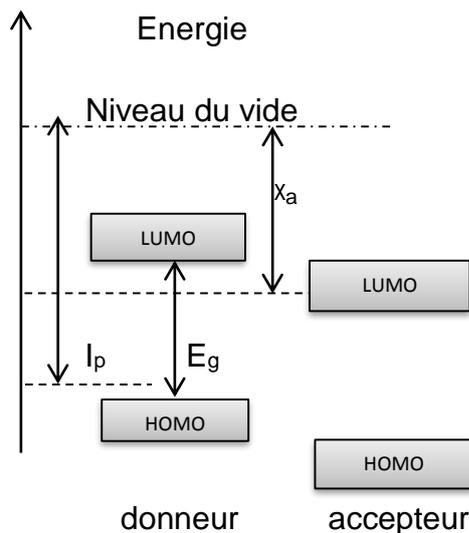


Figure 15 : diagramme énergétique d'un matériau semi-conducteur donneur ou accepteur d'électrons

### I.5.3.2 Propriétés optiques

Les propriétés d'absorption des semiconducteurs organiques dépendent directement de la différence d'énergie entre les niveaux LUMO et HOMO donc de la largeur de la bande interdite, de ce fait la plus part des matériaux organiques permettent l'absorption des photons dans le domaine du visible.

### I.5.3.3 Propriétés de transport

Le modèle de transport observé dans les semiconducteurs inorganiques et les métaux est rarement observé dans les semiconducteurs organiques du fait des nombreux défauts de conjugaisons et du couplage électron-phonon. Le transport de charge dans les matériaux semiconducteurs organiques se fait par sauts successifs ou « hopping », ce transport peut se faire le long de la chaîne conjugué (intramoléculaire), néanmoins ce mode reste insuffisant vu l'existence de défauts structuraux (torsion, rupture de doubles liaisons, repliement de la chaîne).

Le transport intermoléculaire (interchaîne) permet aux charges de passer d'une molécule à l'autre. Ce mécanisme est lié au couplage entre orbitales  $\pi$  de deux chaînes voisines et est étroitement dépendant de l'organisation des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. Les polymères étant généralement amorphes ou semi-cristallins, la mobilité des charges est dans la plus part des cas limitée par ce transport interchaîne [20].

---

## Chapitre II : Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

---

## II.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques se base sur la conversion des photons en courant électrique. Dans les semiconducteurs organiques cela se fait sur plusieurs étapes qui sont schématisés dans la figure16 et que nous allons décrire une par une.

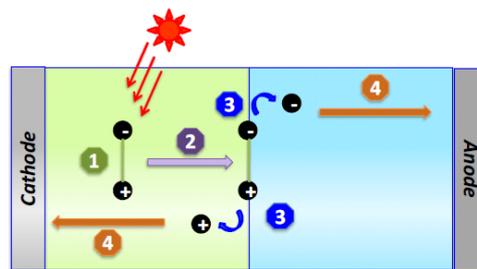


Figure 16 : principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique [4]

### II.1.1 Absorption des photons et génération des excitons

L'absorption d'un photon dans un semi-conducteur organique induit la transition d'un électron de la HOMO vers le niveau LUMO et la création d'un trou dans la HOMO qui est liée à l'électron à cause de la forte interaction coulombienne, on appelle ce couple électron-trou : exciton, cela implique que les charges électriques créées ne sont pas libres. Il existe deux types d'excitons : les excitons de type Frenkel ou le couple électron-trou est confiné dans la même unité moléculaire [21] et les excitons de type Wannier où le couple électron-trou est séparé par une distance plus grande que la distance moléculaire [22] comme le montre la figure 17.

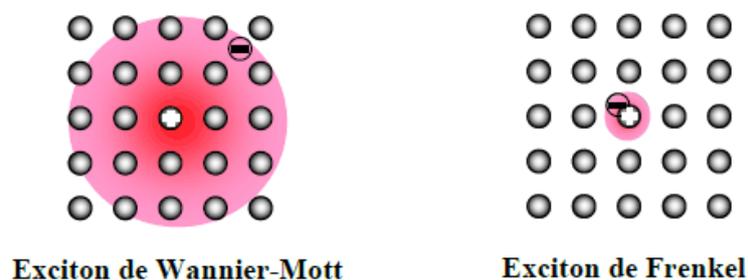


Figure 17: exciton de Frenkel et de Wannier [23]

Pour les polymères semiconducteurs il existe aussi l'exciton intra-chaîne et l'exciton inter-chaîne, le premier indique que la paire électron-trou se situe sur une même

chaîne de polymère alors que le deuxième indique que la charge se trouve sur différentes chaînes de polymère

### **II.1.2 Diffusion et dissociation des excitons**

Les excitons créés par l'absorption des photons sont électriquement neutre, donc pour produire du courant dans les cellules solaires il faut nécessairement dissociés les excitons en charges libres.

Contrairement au cas des semiconducteurs inorganiques cette dissociation n'est pas aisée et ne peut pas se produire à une température ambiante où l'énergie thermique (quelques meV) ne suffit pas à briser l'énergie de liaison de l'exciton comprise entre 0.1 et 1.4 eV [24,56]. Pour séparer les porteurs de charges et puis les collecter, il faut que les excitons atteignent un site de dissociation. Cette capacité à atteindre un site de dissociation est dépendante de la longueur de diffusion de l'exciton  $L_d$ , si la distance entre le lieu de création de l'exciton et le site de dissociation est supérieure à  $L_d$  alors il y aura recombinaison. Dans les semiconducteurs organiques cette grandeur varie entre 5 et 20 nm. [25,57]

Pour parvenir à une dissociation efficace des excitons on peut utiliser deux composés organiques respectivement à caractère donneur d'électrons et accepteur d'électrons. De ce fait la dissociation de l'exciton s'effectue à l'interface de ces deux matériaux.

Le facteur déterminant l'efficacité de la dissociation est la différence d'énergie entre le niveau LUMO du donneur (matériau possédant le niveau HOMO le plus haut des deux composés) et le niveau LUMO de l'accepteur (matériau possédant le niveau HOMO le plus faible des deux composés), cette différence doit être d'au moins 0.3 eV sinon la dissociation sera peu probable (fig.18).

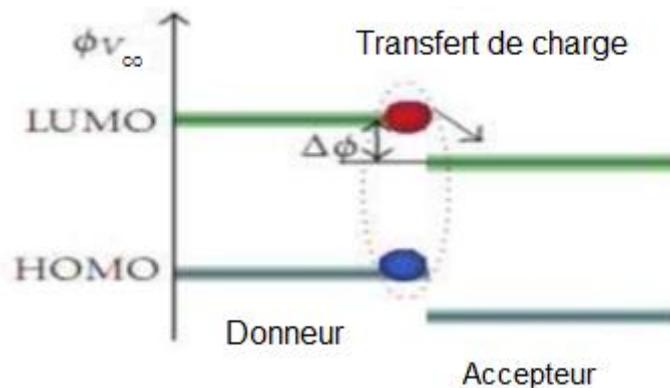


Figure 18 : schéma de bande du mélange accepteur-donneur avec la différence  $LUMO_d-LUMO_a$  noté  $\Delta\Phi$  [7]

Pour un exciton créé dans le matériau donneur, une fois à l'interface, le trou reste sur le niveau HOMO du donneur puisqu'il est énergétiquement défavorable pour lui d'aller sur un niveau plus bas comme celui de l'accepteur, quant à l'électron il diffuse à partir du niveau LUMO du donneur vers le niveau LUMO de l'accepteur ce qui est énergétiquement plus favorable. Par conséquent le trou se situe dans le matériau donneur et l'électron se trouve dans le matériau accepteur. Les deux porteurs de charges sont donc libres.

### II.1.3 Le transport des charges

Le transport des porteurs des charges jusqu'aux électrodes est assuré par le donneur d'électrons pour les trous et par l'accepteur d'électrons pour les électrons [26], cette disposition particulière atténue considérablement les phénomènes de recombinaisons. Les mobilités des trous et des électrons respectivement dans le matériau donneur et dans le matériau accepteur doivent être élevées et proche l'une de l'autre afin d'assurer un bon transport et une bonne balance des charges. Parmi les facteurs pouvant influencer sur la mobilité des porteurs de charges on peut citer l'organisation moléculaire qui contribue à l'augmentation de la mobilité et les impuretés qui au contraire influent négativement sur les valeurs de la mobilité [27].

## II.1.4 La collecte des charges

La collecte des porteurs de charges se fait grâce à deux électrodes. Pour obtenir un bon rendement photovoltaïque les travaux de sortie des électrodes doivent permettre un contact ohmique pour les électrons à l'interface accepteur/cathode et pour les trous à l'interface donneur/anode. De plus les électrodes doivent être bloquantes pour les porteurs de charges opposés à ceux qu'elles collectent. Pour la collecte des électrons les métaux dont le travail de sortie est faible comme l'Aluminium, le Calcium et l'Argent sont les plus utilisés, par contre pour la collecte des trous on peut utiliser les métaux à fort travail de sortie comme l'Or et le Platine mais dans les cellules solaires une des deux électrodes devra impérativement être transparente.

L'ITO (indium tin oxide) est un mélange d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain, c'est un composé transparent possédant une bonne conductivité électrique ce qui fait de lui le matériau le plus utilisé actuellement pour la collecte des trous dans les cellules photovoltaïques organiques.

D'autres oxydes métalliques comme les oxydes de zinc dopés à l'aluminium sont en développement et présentent des propriétés optiques et électriques similaires à l'ITO.

Les polymères conducteurs comme le poly (3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(4-styrenesulfonate) appelé PEDOT :PSS [28,58] ou la polyaniline (PANI) [29,59] sont beaucoup moins chers mais moins conducteurs.

Enfin l'émergence d'électrode utilisant des nanotubes de carbone [30,60] offrent de bonnes perspectives vues leurs performances et leurs bas coûts.

## II.2 Caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

Une cellule photovoltaïque est caractérisée par un courant de court-circuit  $I_{cc}$ , une tension à circuit ouvert  $V_{oc}$ , un facteur de forme  $ff$  et un rendement de conversion  $\eta$ . Les caractéristiques courant-tension sont utilisées pour déterminer ces paramètres [31].

La figure 19 représente les caractéristiques courant-tension  $I(V)$  mesurées dans le noir et sous illumination typique d'une cellule solaire photovoltaïque organique. Le tracé

de ces courbes permet de dresser les paramètres physiques caractéristiques du composant.

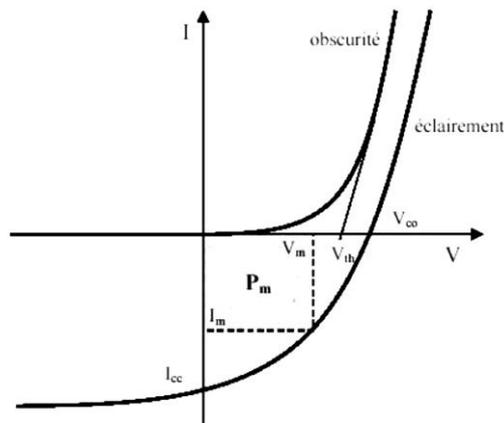


Figure 19 : caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque [32]

### II.2.1 Courant de court-circuit $I_{cc}$

Il s'agit d'un courant obtenu en appliquant une tension nul à la cellule. C'est le plus grand courant que la cellule peut fournir. Celui-ci est en fonction de la température, de la longueur d'onde du rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs et est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue [31]

### II.2.2 Tension à circuit ouvert $V_{oc}$

C'est la tension mesuré lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule. Scharber et al [33] ont mis en évidence à partir de 26 mélanges différents de polymère conjugué/fullerène une dépendance linéaire entre le potentiel d'oxydation du donneur et le  $V_{oc}$  selon l'équation suivante :

$$V_{oc} = \frac{1}{e} \times (|E^{HOMO_d}| - |E^{LUMO_a}|) - 0,3V \quad (II.1)$$

avec  $e$ , la charge élémentaire,  $E^{HOMO_d}$ , le potentiel d'oxydation du polymère donneur et  $E^{LUMO_a}$ , le potentiel de réduction de l'accepteur, ici le PCBM, la valeur 0,3V a été déterminée empiriquement.

La tension de circuit ouvert dépend aussi de la qualité des interfaces métal/semi-conducteur, de la mobilité des porteurs et de l'état de transfert de charge intermédiaire à l'interface donneur/accepteur [34]. D'un autre côté la tension à circuit ouvert  $V_{oc}$  décroît légèrement avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse reçue [31].

### II.2.3 Le facteur de forme (FF)

Il représente le rapport de la puissance électrique maximale fournie sur la puissance maximale théorique.

On définit le facteur de forme par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{cc}V_{co}} = \frac{I_{\max}V_{\max}}{I_{cc}V_{co}} \quad (II.2)$$

Ce paramètre est lié au nombre de porteurs de charge collecter aux électrodes au point de fonctionnement correspondant au maximum de la puissance, il dépend donc de la mobilité des porteurs et de la qualité des interfaces.

### II.2.4 Le rendement de conversion énergétique $\eta$ (PCE : Power Conversion Efficiency)

Le rendement de conversion est le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente et s'exprime selon l'équation suivante :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{co}}{P_{in}} \quad (II.3)$$

Il est donc étroitement corrélé aux paramètres définis précédemment. Ce rendement est généralement mesuré sous illumination AM<sub>1.5</sub>

### II.2.5 Le rendement quantique EQE

On définit le rendement quantique comme le rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons monochromatiques. Si on ne prend pas en compte les photons perdus par réflexion et ceux qui sont transmis, on parlera alors de rendement quantique interne IQE (Internal Quantum Efficiency).

L'expression du rendement quantique externe EQE (External Quantum Efficiency) est donnée comme ceci :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\phi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}h(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\phi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (II.4)$$

$J_{cc}$  est la densité du courant de court-circuit,  $\phi$  est le flux lumineux incident,  $e$  la charge de l'électron et  $E_{ph}$  l'énergie du photon avec  $E_{ph} = hc/\lambda$  où  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Le rapport  $J_{cc}(\lambda)/\phi(\lambda)$  est appelé « réponse spectrale » de la cellule, elle est notée  $SR(\lambda)$  et représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. On peut donc réécrire l'expression du rendement quantique externe comme suit :

$$EQE = SR(\lambda) \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (II.5)$$

Le rendement quantique est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique, il dépend principalement du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, du potentiel d'ionisation et de l'efficacité de la collecte.

### II.2.6 Schéma équivalent d'une cellule :

Une cellule photovoltaïque dans l'obscurité se comporte comme une diode classique et elle obéit à la loi Shockley qui est la suivante :

$$I_D = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (II.6)$$

Avec  $I_0$ , le courant de saturation,  $q$ , la charge de l'électron,  $K$ , la constante de Boltzmann,  $T$ , la température et  $n$  le facteur d'idéalité.

Sous éclairement, il faut tenir compte du photocourant généré ( $I_{ph}$ ), on obtient l'équation suivante :

$$I_D = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (11.7)$$

Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur/accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant, son schéma équivalent (fig.20) est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant.

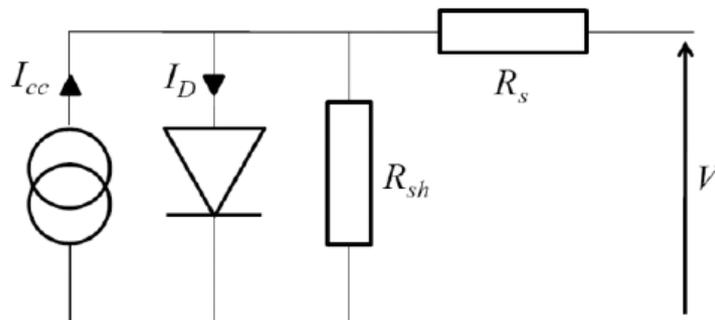


Figure 20 : schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

$R_s$  est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe  $I(V)$  au point  $V_{oc}$  représente l'inverse de la résistance série ( $1/R_s$ ).

$R_{sh}$  est une résistance parallèle liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe  $I(V)$  au point  $I_{cc}$  représente l'inverse de la résistance shunt ( $1/R_{sh}$ ). Pour minimiser les pertes, il faut diminuer  $R_s$  et augmenter  $R_{sh}$ . Le cas idéal est représenté par  $R_{sh}$  égal à l'infini et  $R_s$  égal à zéro [30]. (fig.21)

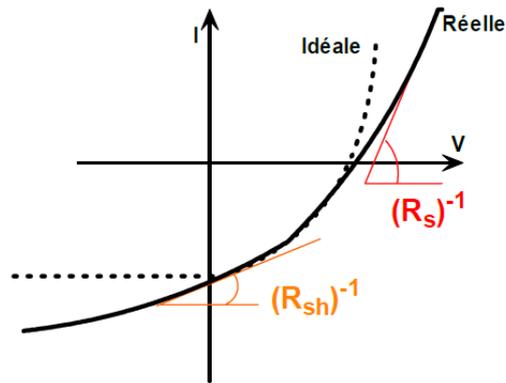


Figure 21 : définition des résistances en série et shunt [35]

L'influence de ces deux paramètres sur les courbes  $I(V)$  est résumée dans la figure 22.

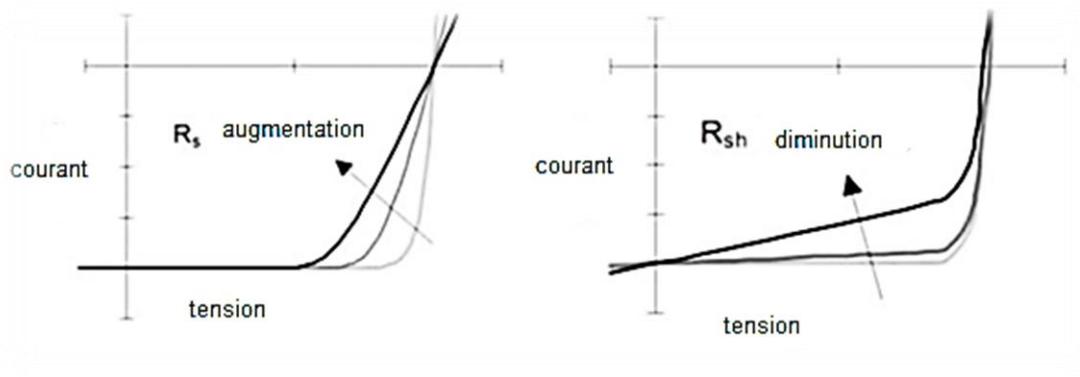


Figure 22 : influence théorique de la résistance série  $R_s$  et la résistance parallèle  $R_{sh}$  d'une cellule photovoltaïque sur sa courbe  $I(V)$  [7]

Plus la pente de la courbe intensité tension à  $V=V_{oc}$  est grande, plus la résistance série est faible et plus la valeur du facteur de forme sera élevée, entraînant une amélioration des performances du dispositif. D'un autre côté plus la pente de la courbe intensité tension à  $I=I_{oc}$  est grande, plus la résistance parallèle est faible et plus la valeur du facteur de forme sera basse, entraînant une diminution des performances du dispositif.

## II.3 Structure des cellules photovoltaïques organiques

### II.3.1 Structure monocouche

Au début les cellules photovoltaïques organiques ont été élaborées en disposant une couche photoactive en sandwich entre deux électrodes. (fig.23)

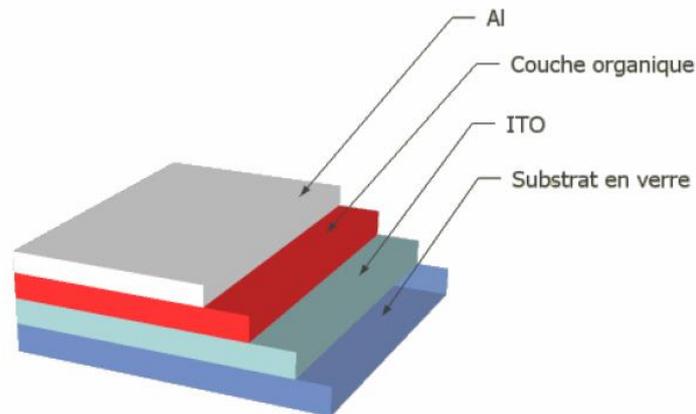


Figure 23 : structure monocouche [6]

En général ces cellules sont décrites comme étant de type Schottky se présentant sous la forme métal/matériau organique/ métal ou ITO/ matériau organique/métal. Les propriétés photovoltaïques dépendent alors fortement de la nature des électrodes. Le choix des métaux est déterminant pour réaliser un contact ohmique d'un côté et non ohmique de l'autre.

En 1958, Kearns et Calvin ont démontré l'effet photovoltaïque d'une cellule à base de MgPh [36]. Des études sur l'effet photovoltaïque du Chlorophyll-a (Chl-a) ont été menées par Tang et Albrecht en 1975 [37,61], ils ont obtenu un rendement de 0,01% pour une cellule CR/Chl-a/Hg sous illumination monochromatique 745 nm. On trouve également des cellules à base de pérylène en structure monocouche [38,61].

Les polymères conjugués ont été largement exploités dans ce type de structure, on peut citer les polyacétylènes [39] et les polythiophènes [40]. Au début des années 90, l'intérêt s'est orienté sur le poly(p-phénylène vinylène) PPV [41]. En utilisant ce matériau comme la couche active dans un dispositif de structure ITO/PPV/AL Karg et al [42] ont réussi à obtenir un rendement de 0,1% sous lumière blanche.

L'avantage de ce type de structural consiste dans la simplicité de fabrication, mais les rendements demeurent très faibles, cela est dû à la faible énergie de liaison et à la longueur de diffusion des excitons, en effet seuls les excitons générés près de la zone de déplétion peuvent participer à la conversion photovoltaïque puisque c'est le champ électrique crée à l'interface polymère/électrode qui est responsable de la dissociation des excitons. (fig.24)

Si un exciton est crée près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation, or la longueur de diffusion excitonique est faible de l'ordre de 5 à 30 nm.

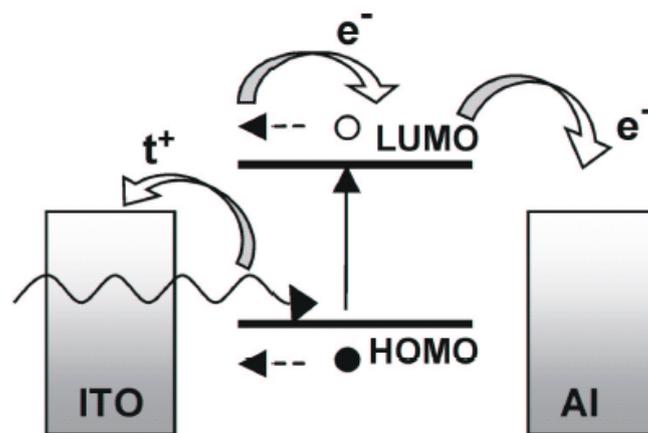


Figure 24 : représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al [43]

### II.3.2 La structure bicouche

Cette structure se compose de deux semiconducteurs organiques de nature différente. L'un d'entre eux est un accepteur d'électrons et l'autre est un donneur d'électrons, en empilant ces deux matériaux entre deux électrodes où l'anode est en contact avec le donneur d'électrons et la cathode avec l'accepteur d'électrons, on obtient une cellule de structure bicouche appelé aussi hétérojonction ou PN (fig.25).

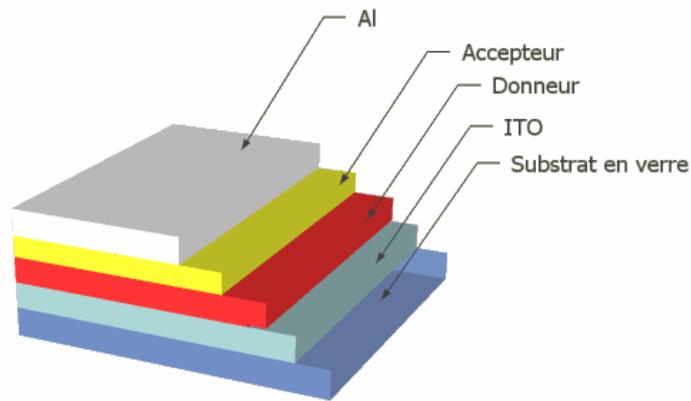


Figure 25 : structure bicouche [6]

La différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur crée un champ électrique à l'interface donneur/accepteur qui permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives, les électrons par l'accepteur vers la cathode et les trous par le donneur vers l'anode (fig.26).

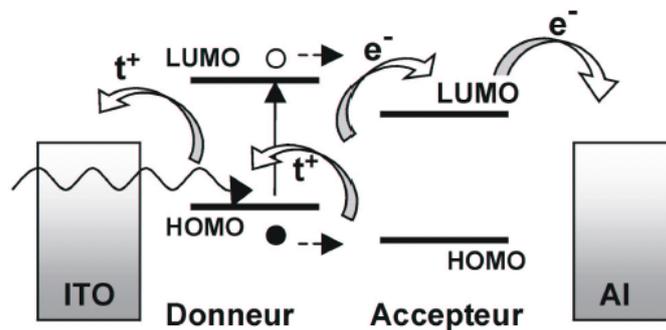


Figure 26 : Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/donneur/accepteur/Al d'une cellule de structure bicouche [43]

L'ITO est le composé le plus utilisé comme électrode, car il admet une semitransparence dans le visible et un bon contacte ohmique avec certains matériaux transporteurs de trous [44,63]. L'électrode arrière est constitué de métaux comme l'Aluminium Al ou l'argent Ag qui permettent d'obtenir un contacte ohmique avec les matériaux transporteurs d'électrons [45,64].

En 1974 H. Meier a été un des premiers à fabriquer une cellule organique de structure bicouche. Ce n'est qu'en 1986 que C.W Tang [44] a pu obtenir un rendement de 1% avec une cellule dont la structure était la suivante : verre/ $\text{In}_2\text{O}_3$ /CuPc/Pérylène/Ag.

En 1993, N.S. Sariciftci et al [46] ont montré par spectroscopie que le  $\text{C}_{60}$  permettait de dissocier les excitons créés dans le MEH-PPV poly [2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] qui est polymère donneur d'électrons avec une efficacité de 100%. Cependant avec la structure ITO/MEH-PPV/ $\text{C}_{60}$ /Au ils n'ont obtenu qu'un rendement de conversion de 0,04% sous illumination monochromatique à 514 nm à 1 mW/cm<sup>2</sup>. Par la suite les systèmes polymère/ $\text{C}_{60}$  ont fait l'objet de nombreuses études pour différents polymères conjugués.

Ces cellules montre un avantage sur les cellules de type Schottky, il possèdent une largeur de la zone d'absorption beaucoup plus importante qui est égal à la somme de la longueur de diffusion des excitons dans le matériau donneur et dans le matériau accepteur. En plus on peut obtenir un spectre d'absorption plus étendu, on choisissant deux semiconducteurs organiques complémentaire.

En conclusion ces cellules présentent toujours des faibles rendements de conversion et cela est dû aux faibles valeurs des mobilités des porteurs dans les matériaux utilisés et aux faibles longueurs de diffusion des excitons dans ces mêmes matériaux [47,65] qui conduisent au cantonnement de la génération du photocourant dans une faible épaisseur proche de l'interface organique/organique.

### **II.3.3 Structure réseau interpénétré**

Appelé aussi structure hétérojonction en volume (BHJ blend hétérojonction), il s'agit d'un mélange en volume de deux semiconducteurs organiques entre deux électrodes (fig. 27).

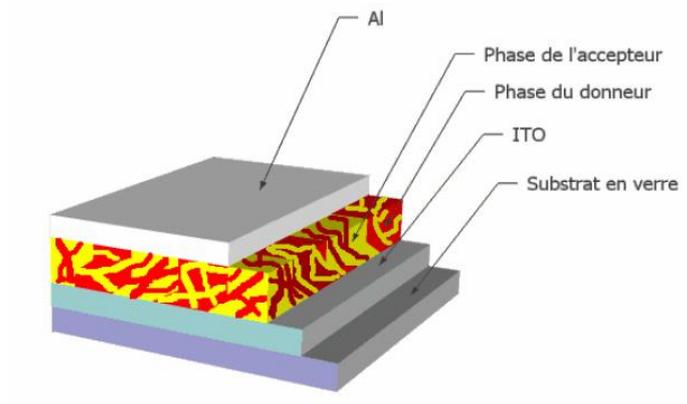


Figure 27 : structure hétérojonction en volume [6]

La différence principale avec la structure bicouche est le nombre beaucoup plus important des interfaces donneur/accepteur qui occupent la totalité du volume de la couche active.

En pratique ces cellules sont réalisées par mélange en solution de deux types de semiconducteurs, un donneur et un accepteur d'électrons, puis le mélange est déposé par spin coating ou par coévaporation. On obtient une couche composée de nanophase de type p et n réparties aléatoirement en volume (fig.28).

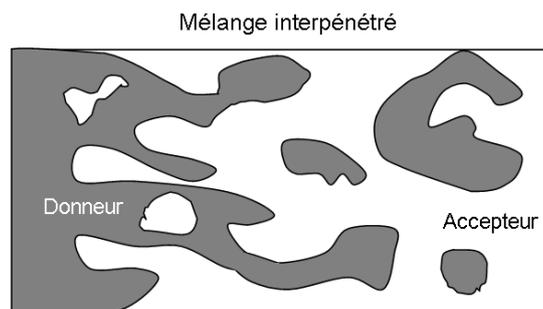


Figure 28 : schéma d'une hétérojonction en volume [48]

Ainsi tous les excitons photogénéré vont pouvoir diffuser sans se recombiner jusqu'à une interface donneur/accepteur et se dissocier quelle que soit la position du site de création de l'exciton. Cette structure permet donc de dépasser la contrainte de la limitation des épaisseurs par la longueur de diffusion de l'exciton.

En 1991, Hiramoto a co-sublimé de la phthalocyanine de type p et du pérylène [49] de type n afin d'obtenir un mélange donneur : accepteur. Il a démontré que le rendement photovoltaïque est amélioré grâce à la multiplication des contacts donneur/accepteur, une efficacité de 0.7% sous illumination 100 mW/cm<sup>2</sup> a été obtenue.

Les cellules à base de petites molécules comme le C<sub>60</sub> mélangé avec un polymère ont été réalisées par G. Yu et al [50]. Par la suite de nombreux travaux se sont portés sur les mélanges à base de polymère et de fullerène.

En 2005 Wnli Ma et al [51] ont obtenu un rendement de 5% avec une cellule de structure ITO/PEDOT :PSS/P3HT :PCBM/Al. Et plus récemment Zhu et al [52] ont obtenu un rendement de 5,24% sous illumination 100 mW/cm<sup>2</sup> avec les cellules à base de PCPDT-PT : PCBM.

### **II.3.4 Cellule tandem**

Des améliorations peuvent encore être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. L'objectif étant d'absorber la plus grande partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par thermalisation pour dépasser la limite de Shockley-Queisser. Ce concept, largement employé, a permis d'atteindre des rendements de plus de 40% dans le domaine photovoltaïque inorganique et 6,7% pour les cellules solaires organiques [53]. Dans ce dernier cas la marge de progression est encore importante et l'on peut espérer raisonnablement des rendements proches de 15% [54].

Pour réaliser une cellule tandem, le principe est simple, il suffit d'empiler deux cellules séparées par une couche métallique. Chaque cellule est une cellule bicouche.

Comme les cellules solaires sont des diodes fonctionnant en inverse, d'un point de vue électrique, le courant global de la cellule tandem sera déterminé par la sous cellule délivrant le photocourant le plus faible. En outre l'insertion de la couche métallique est incontournable puisque elle assure la continuité du courant électrique entre les deux cellules.

En 2007, Kim et al [53], ont obtenu avec une structure composé d'une cellule P3HT : PCBM et d'une cellule PCPDTBT : PCBM séparé par une couche d'oxyde de titane sol-gel ( $\text{TiO}_x$ ) un rendement de conversion énergétique de 6,5% sous éclairement de  $100 \text{ mW/cm}^2$ , la structure réalisée par ce groupe est présentée à la figure 29.

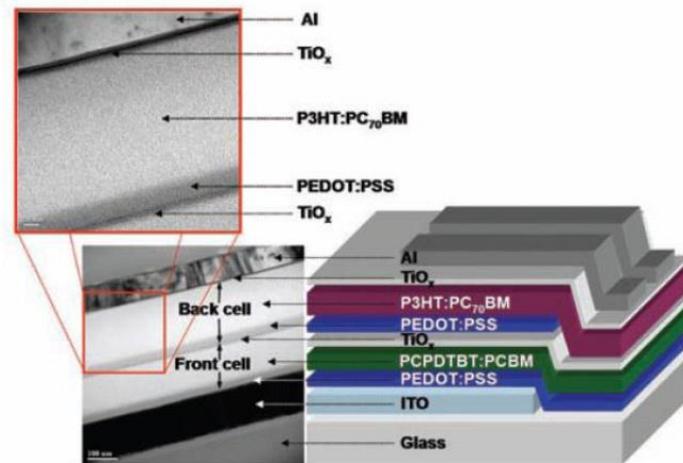


Figure 29 : structure d'un dispositif à base de polymère en architecture tandem [55]

#### II.4 Etude comparative entre les cellules solaires inorganiques et les cellules solaires organiques

Nous aborderons dans cette étude comparative le contraste entre les cellules solaires inorganiques et les cellules solaires organiques. Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques principales des cellules photovoltaïques inorganiques et des cellules photovoltaïques organiques.

	Inorganiques	Organique
Matériaux les plus utilisés	Le Silicium(Si) Le Tellure de cadmium(CdTe), Sélénure de cuivre et d'indium (CIS)	PCBM : [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle. P3HT : poly (3-hexylthiophène). MEH-PPV : poly [2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]. MDMO-PPV : poly [2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]. PCPDTBT : Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b'] dithiophene-2,6-diyl]]
principe de fonctionnement		
Propriétés électronique	<p><math>\mu_e = 0.6 \text{ cm}^2/\text{V.s}</math> (<math>\text{C}_{60}</math>)</p> <p><math>\mu_h = 0.1 \text{ cm}^2/\text{V.s}</math> (P3HT)</p> <p>Exciton : <math>E_f \approx 0.25 \text{ eV}</math>; <math>L_d \approx 10 \text{ nm}</math></p>	<p><math>\mu_e = 1450 \text{ cm}^2/\text{V.s}</math> (Si)</p> <p><math>\mu_h = 480 \text{ cm}^2/\text{V.s}</math> (Si)</p> <p>Paire électron-trou : <math>E_f \approx \text{meV}</math> (4 meV pour AsGa) <math>L_d \approx 100 - \text{qq} 100 \mu\text{m}</math></p>
Gap	De 0,36 à 3,6 ev	De 1,75 à 2,5 eV
Rendement de conversion	Jusqu'à 46% [79]	Jusqu'à 12% [16]

Tableau 1 : caractéristiques des cellules solaires organiques et inorganiques

La différence fondamentale entre les cellules photovoltaïques organiques (CPO) et les cellules photovoltaïques conventionnelles (inorganique) réside dans l'énergie de liaison de l'exciton. Dans les deux cas un exciton est formé suite à l'absorption d'un photon, au sein des semiconducteurs inorganiques, l'énergie de liaison de l'exciton

est très faible (de l'ordre de quelques milli électron volts), à température ambiante la dissociation de cette exciton se fait facilement. Par contre pour les semiconducteurs organiques l'énergie de liaison de l'exciton créée, est de l'ordre de 0.5 eV ou plus, ce qui requiert un apport supplémentaire d'énergie pour dissocié celui-ci, c'est pour cela que les CPO se composent d'un matériau accepteur et d'un matériau donneur, où la dissociation des excitons se fait à l'interface de ces deux matériaux. Notons aussi que le spectre d'absorption des semiconducteurs inorganique est nettement plus étendu que celui des semiconducteurs organiques. En ce qui concerne les rendements de conversions photovoltaïques, les CPO sont loin d'atteindre ceux obtenus par les cellules photovoltaïques inorganiques, reste que les CPO ont d'autres avantages à faire valoir dans le domaine photovoltaïque. Tout d'abord, le coût de production des cellules organiques est beaucoup moins important que celui des cellules inorganiques, la flexibilité et la légèreté des modules photovoltaïques organiques, la diversité des matériaux utilisables et leurs semi- transparences, ajoutant à cela, le peu d'impact environnemental que génère l'industrie du photovoltaïque organique.

## **II.5 Le logiciel AMPS-1D**

La simulation numérique est devenu incontournable pour les recherches sur les cellules photovoltaïques, les logiciels de simulation nous donne la possibilité d'étudier et d'interpréter les résultats obtenus, afin d'optimiser la structure et les différents composants des cellules pour améliorer leurs performances. Parmi les logiciels disponibles, notre choix c'est porté sur l'AMPS-1D, principalement utilisé pour les cellules solaires inorganiques, il a été appliqué avec succès pour la simulation des cellules solaires organiques.

Le logiciel AMPS-1D (Analyse for Microelectronic and Photonic Structures – One Dimension) est un outil informatique de simulation pour l'analyse et la conception de dispositifs physiques unidimensionnelles. Applicable à tout dispositif à deux bornes comme les diodes, les capteurs photodiodes et les systèmes photovoltaïques

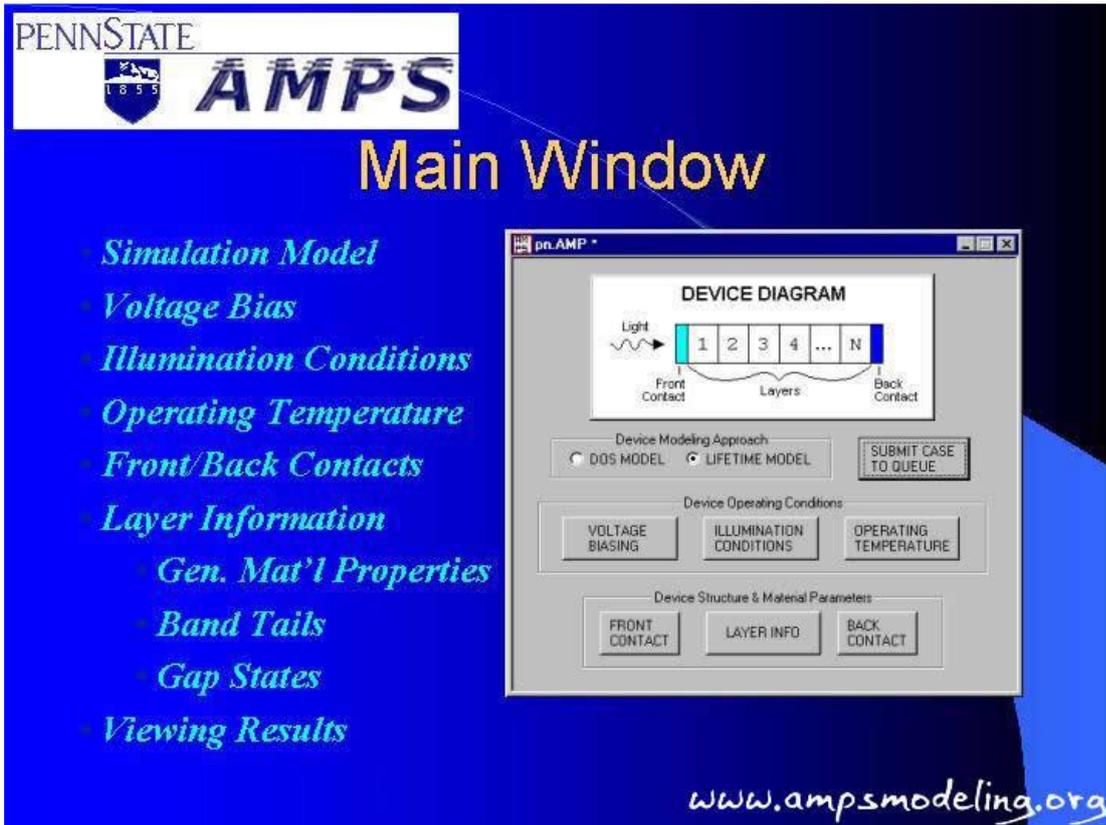


Figure 30: fenêtre principale du logiciel AMPS-1D [76]

AMPS-1D a été créé et développé par le professeur Stephen Fonash et son équipe d'étudiants John Arch, Joe Cuiffi, Jingya Hou, William Howland, Peter, et des chercheurs invités McElheny, Anthony Moquin, Michael Rogosky, Francisco Rubinelli, Thi Tran et Hong Zhu à l'Université d'État de Pennsylvanie dans le cadre du soutien de l'Electric Power Research Institute (EPRI).

L'élément clé du logiciel AMPS-1D est la résolution numérique de l'équation de Poisson et les équations de continuité en prenant en compte les conditions aux limites.

$$\frac{d}{dx} \left( -\epsilon(x) \frac{d\Psi'}{dx} \right) = q \cdot [p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x) + p_t(x) - n_t(x)] \quad \text{II.8}$$

(II.8) est la forme unidimensionnelle de l'équation de Poisson utilisé par le logiciel AMPS-1D

Où  $\Psi$  est le potentiel électrostatique,  $n$  la concentration des électrons libres,  $p$  la concentration des trous libres,  $n_t$  les électrons piégés,  $p_t$  les trous piégés,  $N_D^+$  concentrations des donneurs ionisées,  $N_A^-$  concentration des accepteurs ionisés,  $\epsilon$  représente la permittivité et  $q$  la charge élémentaire de l'électron.

$$n = N_c F_{1/2} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) \quad 9$$

$$p = N_v F_{1/2} \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right) \quad 10$$

Les équations 9 et 10 sont respectivement les expressions de la concentration des électrons libres et de la concentration des trous libres à l'équilibre thermodynamique, sous tension, sous illumination ou les deux. Dans les équations 9 et 10  $N_c$  et  $N_v$  sont respectivement les densités d'états effectives de la bande de conduction et de la bande de valence et sont décrites par les équations suivantes :

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad 11$$

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad 12$$

Où  $m_n^*$  est la masse effective des électrons,  $m_p^*$  est la masse effective des trous,  $K$  est la constante de Boltzmann et  $h$  est la constante de Planck.

$$\frac{1}{q} \left( \frac{dJ_n}{dx} \right) = -G_{op}(x) + R(x) \quad 13$$

$$\frac{1}{q} \left( \frac{dJ_p}{dx} \right) = G_{op}(x) - R(x) \quad 14$$

Les équations 13 et 14 sont respectivement, l'équation de continuité des électrons et l'équation de continuité des trous, où  $J_n$  est la densité du courant des électrons,  $J_p$  est la densité du courant des trous,  $G$  représente la génération et  $R$  la recombinaison.

$$J_n(x) = q\mu_n n \left( \frac{dE_{f_n}}{dx} \right) \quad 15$$

$$J_p(x) = q\mu_p p \left( \frac{dE_{f_p}}{dx} \right) \quad 16$$

Les équations 15 et 16 sont respectivement, l'équation de densité du courant des électrons et l'équation de densité du courant des trous, où  $\mu_n$  représente la mobilité des électrons et  $\mu_p$  représente la mobilité des trous

---

Chapitre III : Simulation numérique  
des performances de cellules  
photovoltaïques organiques à base  
de P3HT/PCBM

---

### **III.1 Introduction :**

Pour la simulation des performances des cellules photovoltaïques organiques, notre choix c'est porté sur les cellules à base de P3HT(donneur) et de PCBM(accepteur), la différence d'affinité électronique entre les deux matériaux offre un taux acceptable de dissociation des excitons à l'interface. Les cellules simulées possèdent une structure hétérojonction en volume (BHJ). Nous entamerons ce chapitre par la description des cellules organiques à base de P3HT/PCBM, après la réalisation de la simulation des performances de ces cellules à l'aide du logiciel AMPS-1D, nous aborderons les effets de l'épaisseur de la couche active et de la température sur les rendements photovoltaïques des cellules.

### **III.2 Description de la structure des cellules solaires organiques à base de P3HT /PCBM**

Une cellule solaire se compose généralement d'une anode transparente, d'une couche active et d'une cathode, ces couches possèdent une épaisseur d'une dizaine à une centaine de nanomètres. Elles sont déposées sur un substrat épais, une plaque de verre dans la plus part des cas.

Pour l'anode nous allons utiliser l'oxyde d'indium-étain (ITO) qui est un mélange d'oxyde d'indium ( $\text{InO}_3$ ) et d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), dans la proportion massique de 90% du premier et de 10% pour le second. Ce composé présente une conductivité électrique et une transparence optique satisfaisante en couches minces. Le dépôt de l'ITO sera fait par évaporation sous vide.

Pour la cathode notre choix s'est porté sur l'Aluminium, qui est le métal le plus utilisée dans cellules solaires organiques.

Pour la couche active qui se compose d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur, une large palette de matériaux fut utilisé et étudié. Dans notre travail nous prendrons le poly(3-hexylthiophène) P3HT comme donneur d'électrons et le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle PCBM comme accepteur d'électrons (fig31).

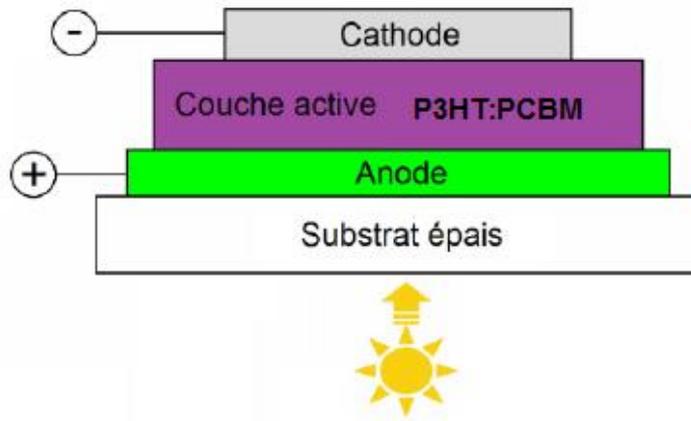


Figure 31 : structure d'une cellule solaire organique

Les performances photovoltaïques des cellules organiques dépendent énormément de la disposition des matériaux utilisés dans la couche active.

La structure bicouche présente des rendements de conversion médiocres. Cela est dû en grande partie au cantonnement de la dissociation des charges à l'interface donneur /accepteur, ce qui implique que seule une vingtaine de nanomètres répartis de part et d'autre de l'interface sera utile à la génération de porteurs de charges.

Tout l'intérêt de la structure hétérojonction en volume est l'augmentation significative des interfaces donneur/accepteur en formant un réseau interpénétré, un mélange nanométrique de deux matériaux, Le P3HT et le PCBM dans notre cas, cette structure est représentée dans la figure 32.

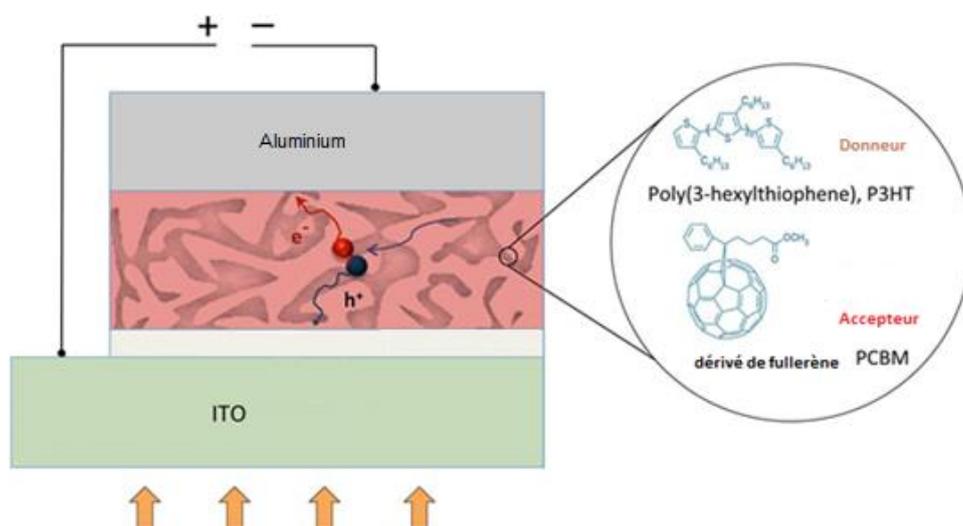


Figure 32 : structure hétérojonction en volume d'une cellule solaire organique à bas de P3HT/PCBM

### III.2.1 Le matériau donneur P3HT

Les premiers dérivés solubles du polythiophène ont été synthétisés au milieu des années 80 par ajout d'un substituant alkyle sur le noyau thiophénique [66,67]. Une amélioration de ces composés a été apportée par l'obtention des premiers poly(3-alkylthiophènes) entièrement régiorégulier [68].

Le P3HT est l'un des polymères conjugués les plus utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques comme donneur d'électrons grâce notamment à sa bonne solubilité dans les solvants usuels ainsi que par ses bonnes propriétés de conduction [69]. Par contre le P3HT possède un gap énergétique assez faible, de l'ordre de 1,9 eV ce qui ne permet pas une absorption optimale du rayonnement solaire, comme le montre la figure 33.

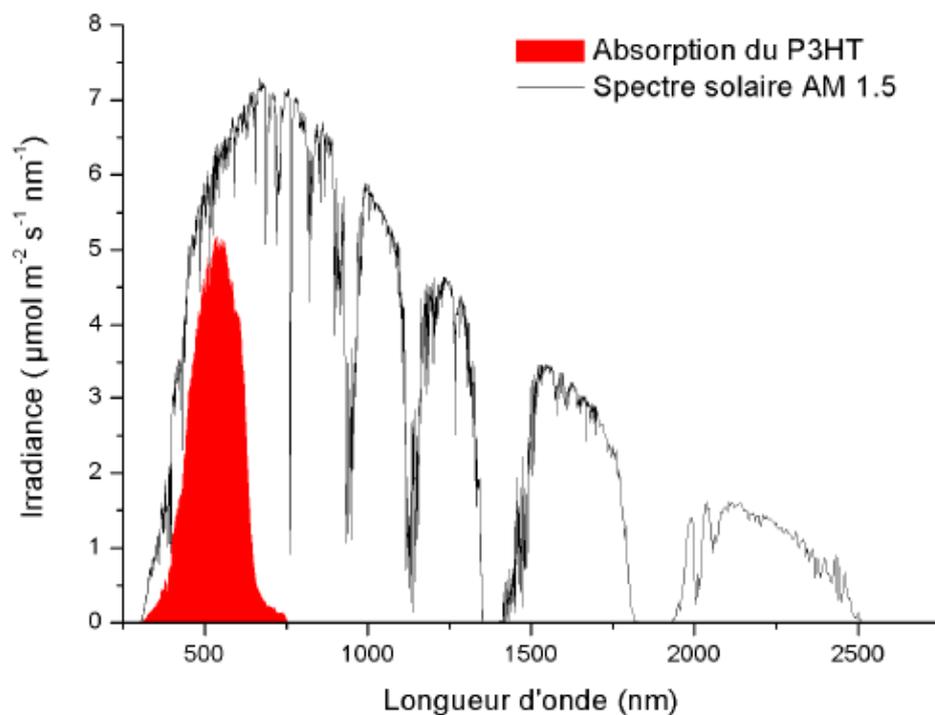


Figure 33 : spectre solaire de référence et absorption d'une couche mince de P3HT [70]

A l'heure actuelle, des efforts importants sont faits pour synthétiser des polymères dit « *low band gap* », possédant un gap énergétique plus faible, idéalement compris entre 1.3 et 1.5 eV, afin d'améliorer le recouvrement d'absorption avec le spectre solaire et ainsi augmenter les rendements de conversion énergétique [71,72].

### III.2.2 Le matériau accepteur PCBM

Le méthano-fullerène [6,6] phényl- $C_{61}$ -butyrate de méthyle (PC<sub>60</sub>BM) est un dérivé du Buckminster fullerène  $C_{60}$ , il a été largement utilisé en association avec le P3HT

dans les cellules solaires organiques du fait de ses propriétés de mobilité électronique élevée [73,74] et de sa faculté de s'organiser en structure favorable à la conductivité électronique [75].

### III.3 Simulation numérique des cellules solaires à base de P3HT/PCBM

#### III.3.2 Schéma et paramètres numériques de la cellule solaire organique

##### III.3.2.1 Schéma de la cellule solaire organique

Comme nous l'avons vu précédemment, notre choix c'est porté sur une cellule à hétérojonction en volume, constitué d'un mélange à l'échelle nanométrique d'un matériau donneur le P3HT, et d'un matériau accepteur le PCBM.

Pour les besoins de la simulation nous avons schématisé la couche active de la structure BHJ comme ce ci : une couche d'accepteur (PCBM), une couche de génération et une couche de donneur (P3HT), comme le montre la figure 34.

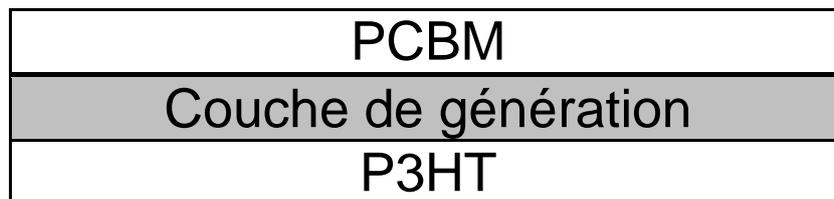


Figure 34 : schéma de la cellule organique BHJ à base de PCBM/P3HT

Le tableau 2 indique les différentes épaisseurs des couches schématisé

	Couche de génération	PCBM	P3HT
épaisseur (nm)	2	100	100

Tableau 2 : épaisseurs des différentes couches de la cellule solaire organique

##### III.3.2.2 Paramètres numériques de la cellule solaire organique

###### Paramètres du contact avant et du contact arrière

Nous décrivons ci-dessous les différents paramètres des contacts avant et arrière de la cellule simulée :

PHIBO (eV) = travail de sortie – LUMO (donneur)

PHIBL (eV) = travail de sortie – LUMO (accepteur)

SNO (cm/s) = vitesse de recombinaison des électrons contact avant

SPO (cm/s) = vitesse de recombinaison des trous contact avant

SNL (cm/s) = vitesse de recombinaison des électrons contact arrière

SPL (cm/s) = vitesse de recombinaison des trous contact arrière

RF : coefficient de réflexion contacte avant

RB : coefficient de réflexion contacte arrière

Contacte avant	Contacte arrière
PHIBO =	PHIBL=
SNO=SPO= $10^7$ cm/s	SNL=SPL= SPO= $10^7$ cm/s
RF=	RB=

Tableau 3: paramètres des contacts avant et arrière de la cellule [76]

### Paramètres de la couche active :

Nous décrivons ci-dessous les différents paramètres de la couche active de la cellule simulée :

EPS : Constante diélectrique relative

NC : Densité d'état effective des électrons dans la bande de conduction

NV : Densité d'état effective des trous dans la bande de valence

EG : La largeur de la bande interdite

CHI : L'affinité d'électrons

MUN : Mobilité des électrons

MUP : Mobilité des trous

NA : Concentration des accepteurs

ND : Concentration des donneurs

Paramètres	EPS	NC	NV	EG	CHI	MUN	MUP	NA	ND
Valeurs	3.0	1.0e+22	1.0e+22	2.1	3.7	1.0e-3	1.0e-4	3.17e+13	0
Unités		cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>	eV	eV	cm <sup>2</sup> /Vs	cm <sup>2</sup> /Vs	cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>

Tableau 4 : paramètres générale du matériau accepteur PCBM [77]

Paramètres	EPS	NC	NV	EG	CHI	MUN	MUP	NA	ND
Valeurs	3.4	1.0e+22	1.0e+22	1.85	3.1	1.0e-4	1.0e-3	3.17e+13	0
Unités		cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>	eV	eV	cm <sup>2</sup> /Vs	cm <sup>2</sup> /Vs	cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>

Tableau 5 : paramètres générale du matériau donneur P3HT [77]

Nous décrivons ci-dessous les différents paramètres des fins de bande du matériau donneur et du matériau accepteur :

ED: Energie de fin de bande pour le donneur

GDO:  $g_d = GDO \exp(E/E_d - E_v/E_d)$

TSIG/ND: section de capture des électrons de fin de bande pour le donneur

TSIG/PD: section de capture des trous de fin de bande pour le donneur

EA: Energie de fin de bande pour l'accepteur

GAO:  $g_a = GAO \exp(E/E_d - E_v/E_d)$

TSIG/NA: section de capture des électrons de fin de bande pour l'accepteur

TSIG/PA: section de capture des trous de fin de bande pour l'accepteur

Paramètres	ED	GDO	TSIG/ND	TSIG/PD	EA	GAO	TSIG/NA	TSIG/PA
Valeurs	1.05	1.0e+10	1.0e-9	1.0e-10	1.05	1.0e+10	1.0e-10	1.0e-9
Unités	Ev	1/cm <sup>3</sup> eV	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	eV	1/cm <sup>3</sup> eV	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>

Tableau 6 : paramètres de fin de bande du matériau donneur P3HT [77]

Paramètres	ED	GDO	TSIG/ND	TSIG/PD	EA	GAO	TSIG/NA	TSIG/PA
Valeurs	1.05	1.0e+10	1.0e-9	1.0e-10	1.05	1.0e+10	1.0e-10	1.0e-9
Unités	eV	1/cm <sup>3</sup> eV	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	eV	1/cm <sup>3</sup> eV	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>

Tableau 7 : paramètres de fin de bande du matériau accepteur PCBM [77]

### Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption détermine jusqu'où peut pénétrer le rayonnement dans un matériau pour une longueur d'onde particulière. Le coefficient d'absorption dépend des propriétés optiques du matériau et de la longueur d'onde du rayonnement incident.

Au sein des matériaux semiconducteurs aussi bien inorganique qu'organique, les photons dont l'énergie est inférieure au gap ne peuvent exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, de l'HOMO vers LUMO pour les semiconducteurs organiques.

Le tableau suivant présente les propriétés optiques de la couche active que nous avons utilisée pour nos simulations.

Wavelength ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha$ (1/cm)
0.90	2.40e+04
0.88	2.40e+04
0.86	2.40e+04
0.84	2.40e+04
0.82	2.40e+04
0.80	2.40e+04
0.78	2.40e+04
0.76	2.40e+04
0.74	2.40e+04
0.72	2.40e+04
0.70	2.40e+04
0.68	2.40e+04
0.66	2.50e+04
0.64	3.00e+04
0.62	5.00e+04
0.60	6.00e+04
0.58	7.00e+04
0.56	8.50e+04
0.54	1.10e+05
0.52	1.15e+05
0.50	1.10e+05
0.48	1.00e+05
0.46	8.00e+04
0.44	7.50e+04
0.42	7.00e+04
0.40	6.00e+04
0.35	1.10e+05

Tableau 8 : paramètres du coefficient d'absorption de la couche active [77]

### III.3.3 Résultats et discussions

#### III.3.3.1 Validation du logiciel AMPS-1D

Les cellules solaires organiques simulées sont sous éclairement AM1.5 ( $1000\text{W}/\text{m}^2$ ), elles sont maintenues à une température de  $28^\circ\text{C}$ .

Nous avons obtenus grâce au logiciel AMPS-1D la caractéristique  $J(V)$  de la cellule BHJ à base de P3HT/PCBM comme le montre la figure 35.

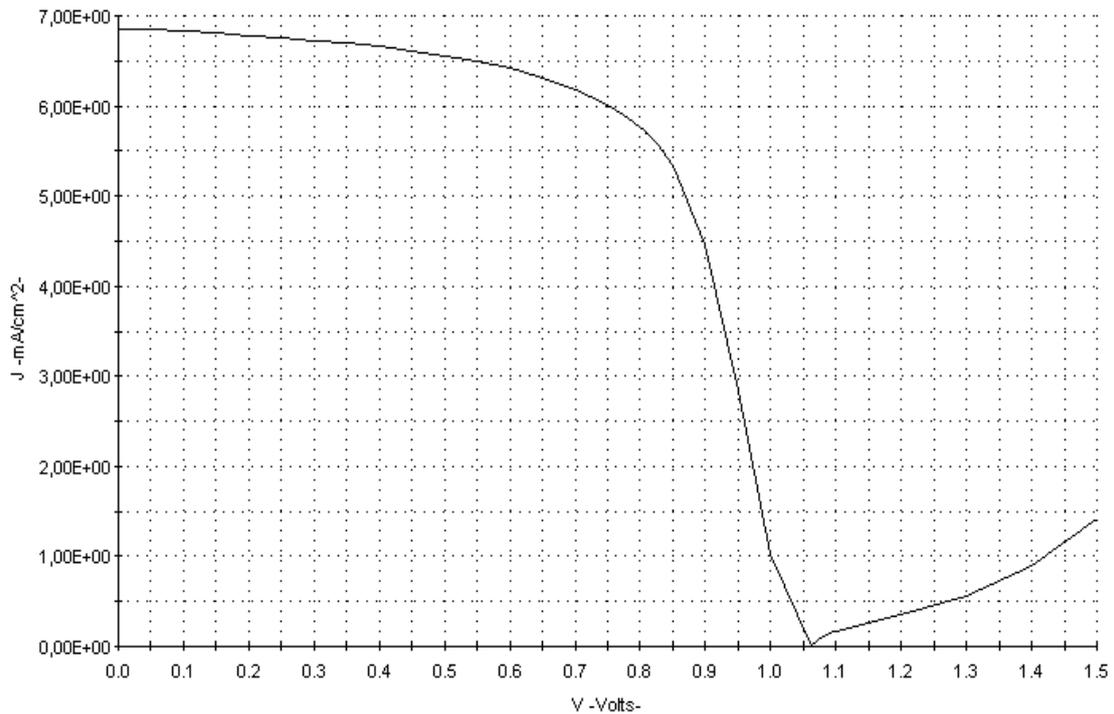


Figure 35: simulation par AMPS-1D des caractéristiques J(V) de la cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM

En plus de la courbe J(V), le logiciel nous fournit les paramètres photovoltaïques de la cellule organique, la densité du courant de court-circuit  $J_{cc}$ , le facteur de forme  $ff$ , la tension à circuit ouvert  $V_{oc}$  et le rendement de conversion  $\eta$ . On peut aisément calculer ces paramètres à partir de la courbe caractéristiques de la cellule organique.

Les paramètres photovoltaïques de la cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM sont indiqués dans le tableau suivant :

$J_{cc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	$ff$	$\eta(\%)$
6.861	1.063	0.633	4.61

Tableau 9 : paramètres photovoltaïques de la cellule organique à base de P3HT/PCBM

Les résultats obtenus par la simulation sont en accord avec ceux de la littérature [76], et on remarque, qu'effectivement, le rendement de conversion de la cellule organique hétérojonction en volume à base de P3HT/PCBM ( $\eta=4.61\%$ ) et nettement supérieur à ceux obtenues avec des cellules solaires organiques en structure bicouche à base des mêmes matériaux P3HT (donneur) et PCBM (accepteur).

### III.3.3.2 Etude de l'influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances de la cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM

Nous allons étudier l'impact de l'épaisseur de la couche active de la cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM sur les performances de celle-ci. Pour ce faire nous allons varier l'épaisseur de la couche active de 80 à 200 nm.

La figure 36 représente la courbe caractéristique J(V) de la cellule organique pour différentes épaisseurs de la couche active.

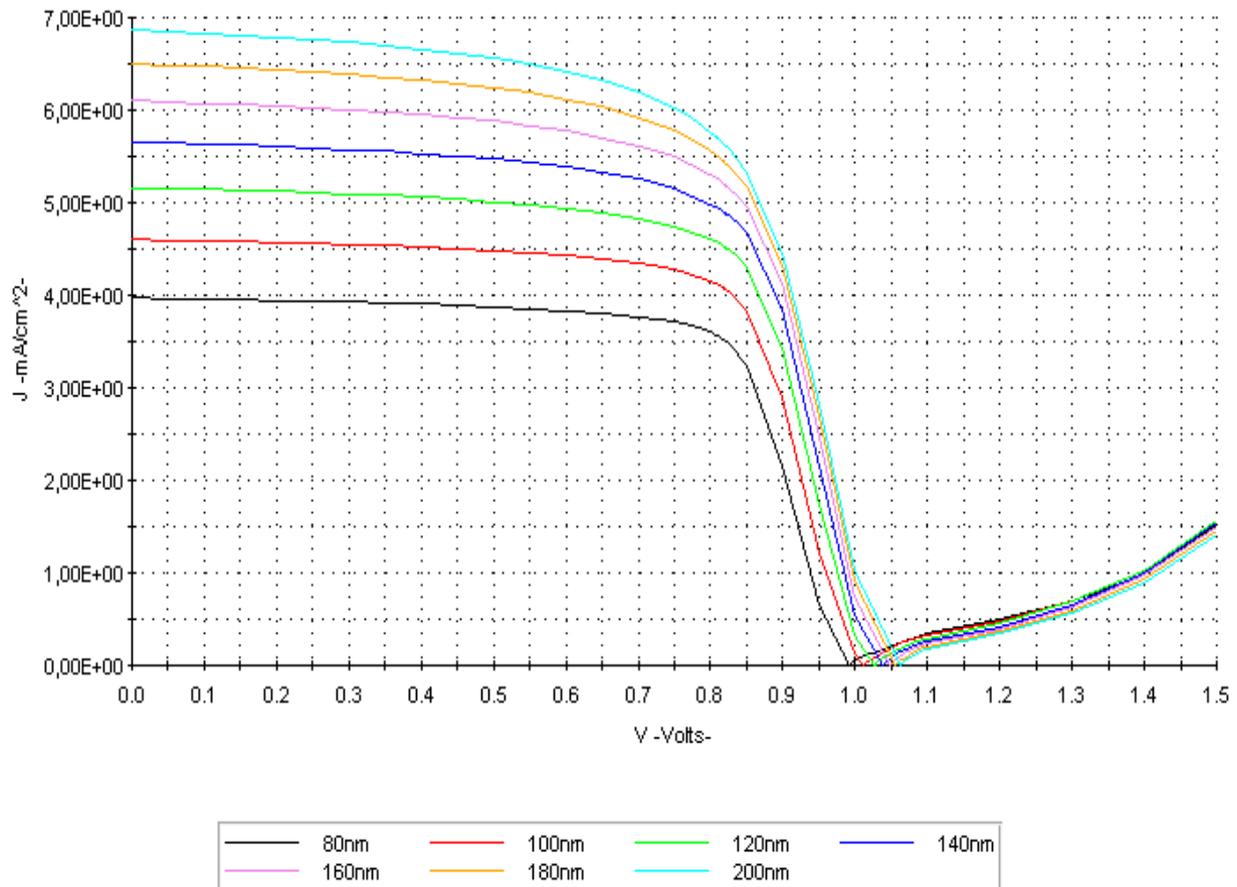


Figure 36 :simulation par AMPS-1D des caractéristiques J(V) en fonction de l'épaisseur de la couche active

A partir des valeurs fournis par le logiciel AMPS-1D nous avons pu tracer les courbes qui décrivent l'influence de l'épaisseur de la couche active sur le rendement de conversion (fig.37), la densité du courant de court-circuit (fig.38), la tension à circuit ouvert (fig.39) et sur le facteur de forme (fig.40).

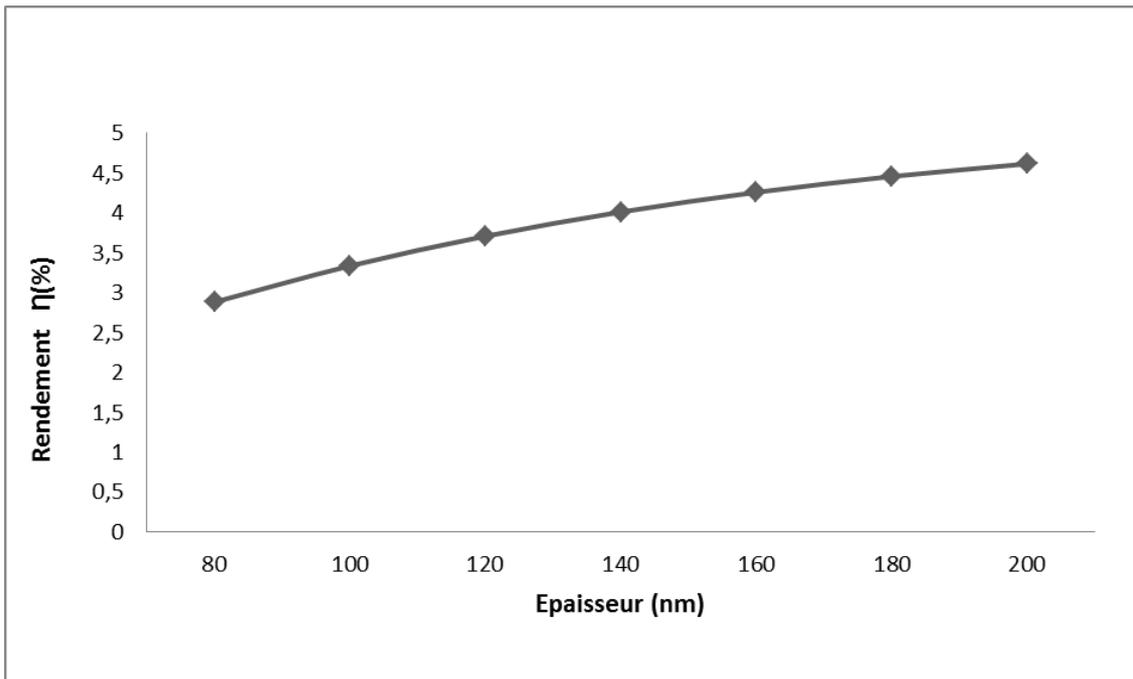


Figure 37 : variation du rendement de conversion en fonction de l'épaisseur de la couche active

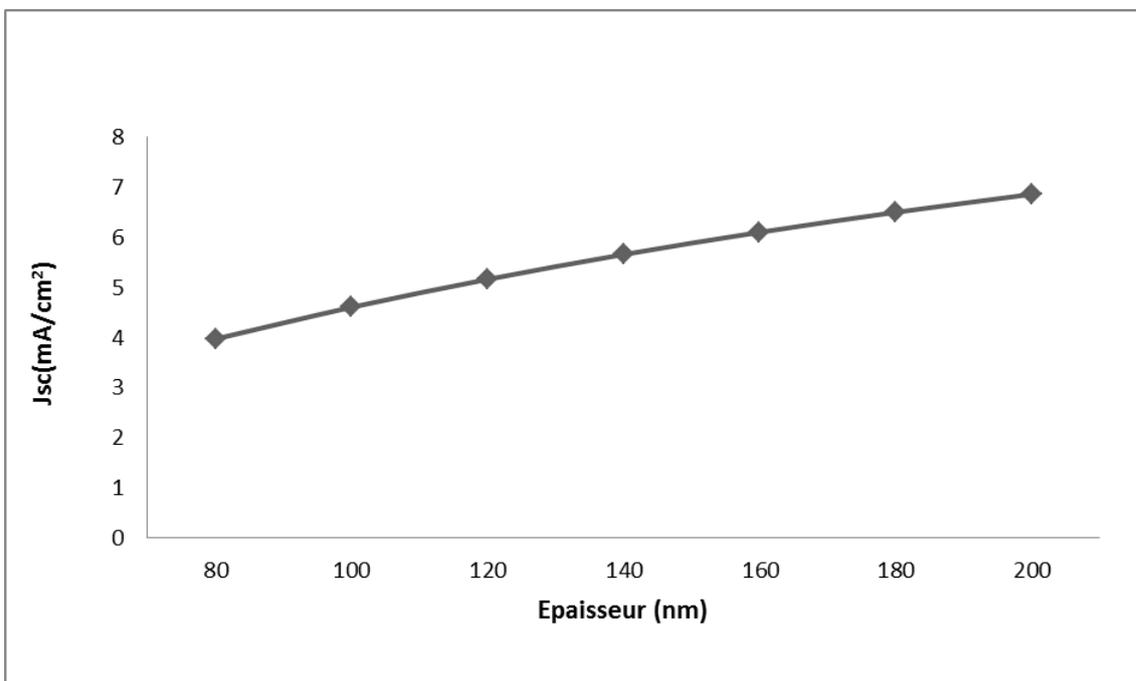


Figure 38 : variation de la densité du courant de court-circuit en fonction de l'épaisseur de la couche active

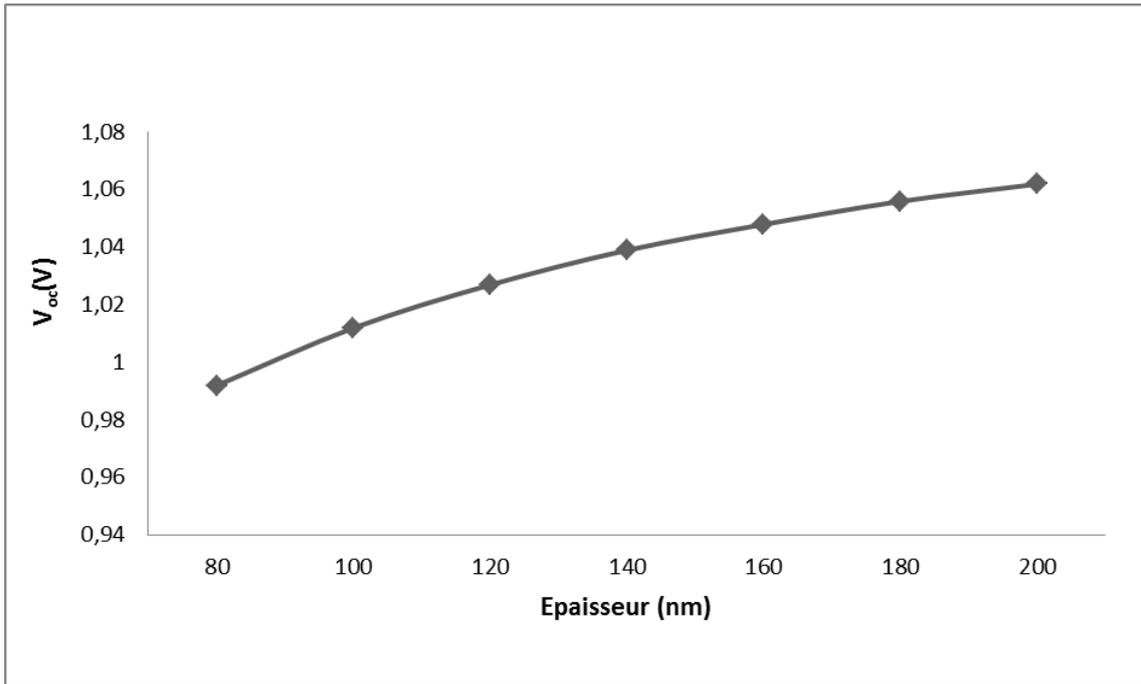


Figure 39 : variation de la tension à circuit ouvert en fonction de l'épaisseur de la couche active

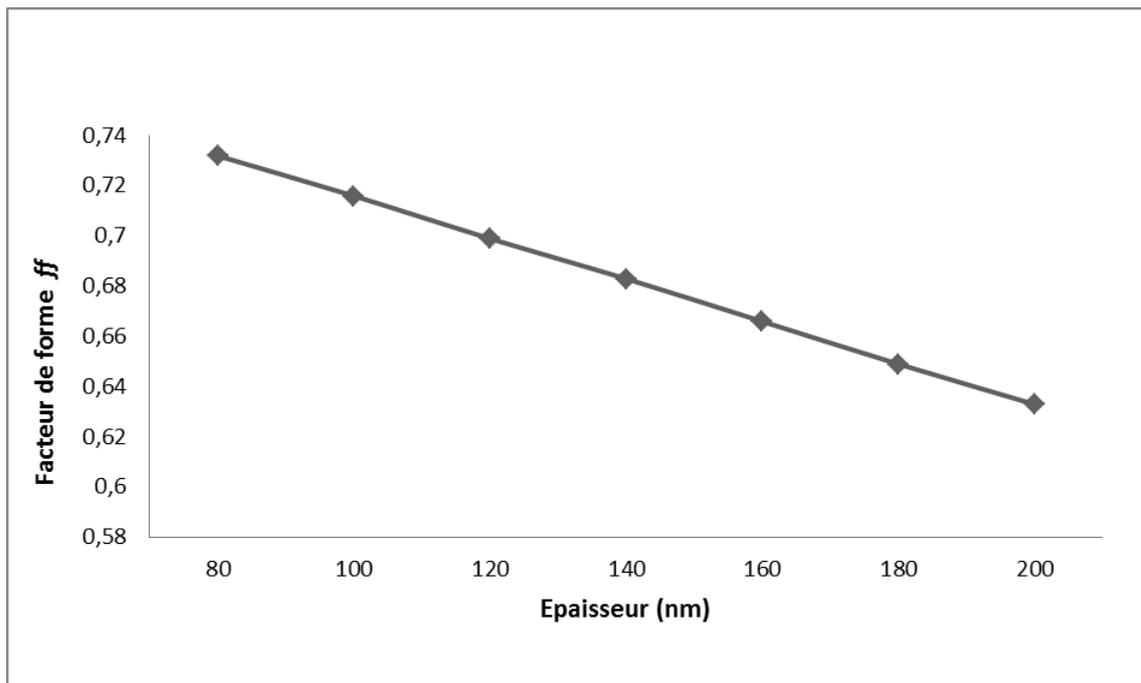


Figure 40 : variation du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche active

Les valeurs du rendement de conversion augmentent sensiblement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active, cela est du principalement à la meilleure absorption des couches plus épaisses, puisque l'absorption de la lumière est un des facteurs déterminants de l'efficacité du rendement photovoltaïque. Par contre l'élaboration de couches actives d'une épaisseur supérieure à 200 nm pose de nombreux problèmes techniques, qui engendrent forcément des coûts de reviens plus importants.

La densité du courant de court-circuit  $J_{sc}$  et la tension à circuit ouvert  $V_{co}$  suivent l'augmentation de l'épaisseur de la couche active, contrairement au facteur de forme  $ff$  qui décroît avec l'augmentation de celle-ci.

### III.3.3.3 Etude de l'Influence de la température sur les performances de la cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM

Nous abordons à présent, la dépendance des performances de la cellule organique BHJ à base de P3HT/PCBM envers la température. A l'aide du logiciel AMPS-1D, nous avons obtenus les courbes caractéristiques  $J(V)$  de la cellule organique pour différentes températures allant de 180 jusqu'à 350 K (fig.41)

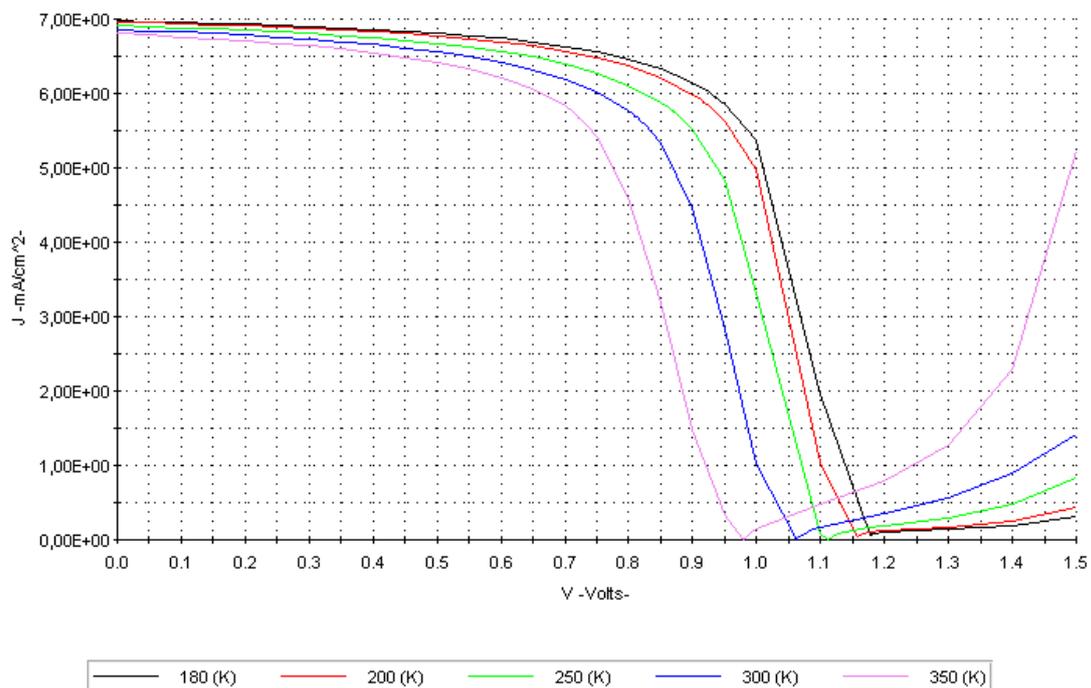


Figure 41 :simulation par AMPS-1D des caractéristiques  $J(V)$  de la cellule organique pour différentes température

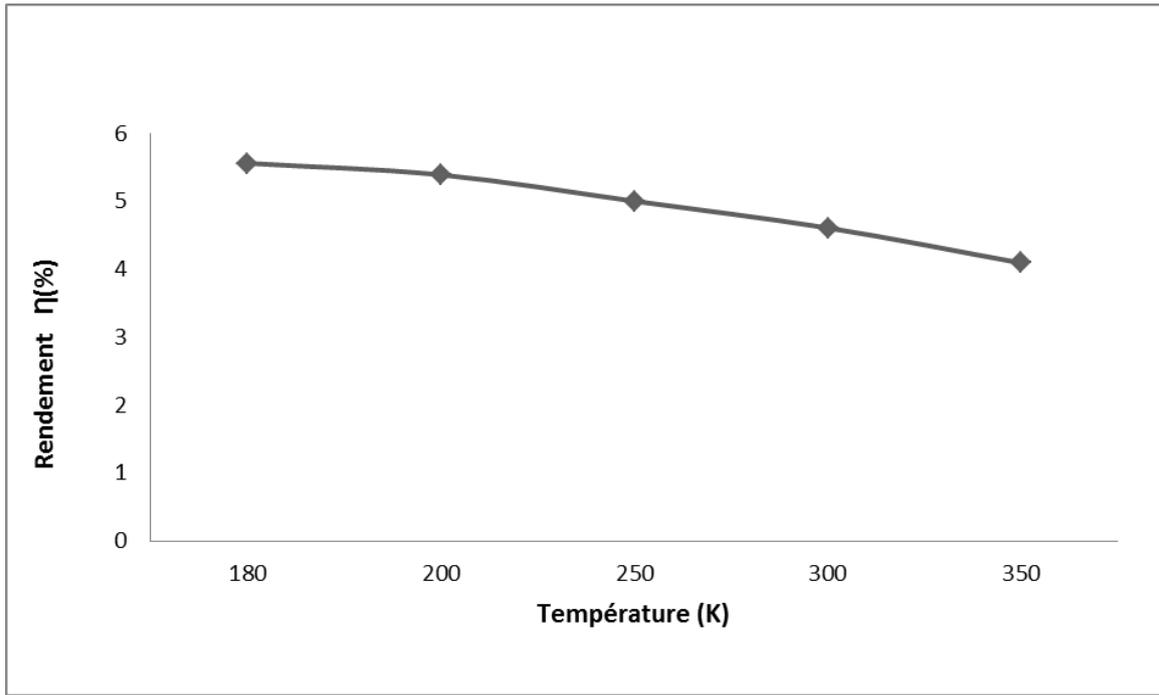


Figure 42 : variation du rendement de conversion en fonction de la température

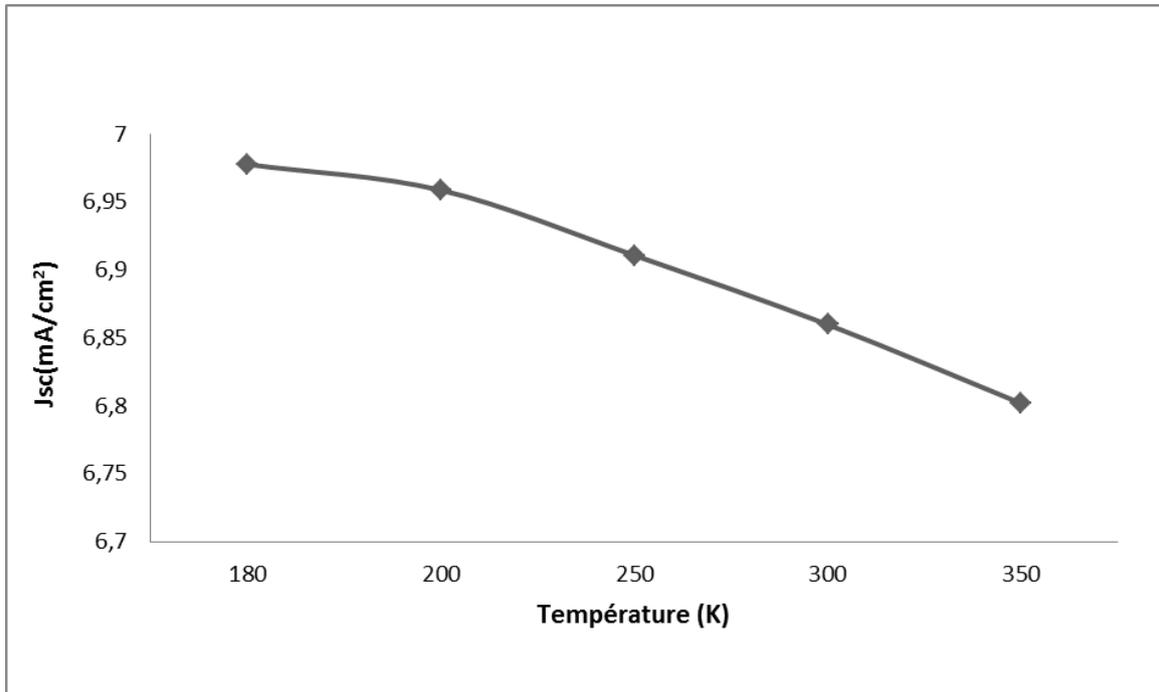


Figure 43 : variation de la densité du courant de court-circuit en fonction de la température

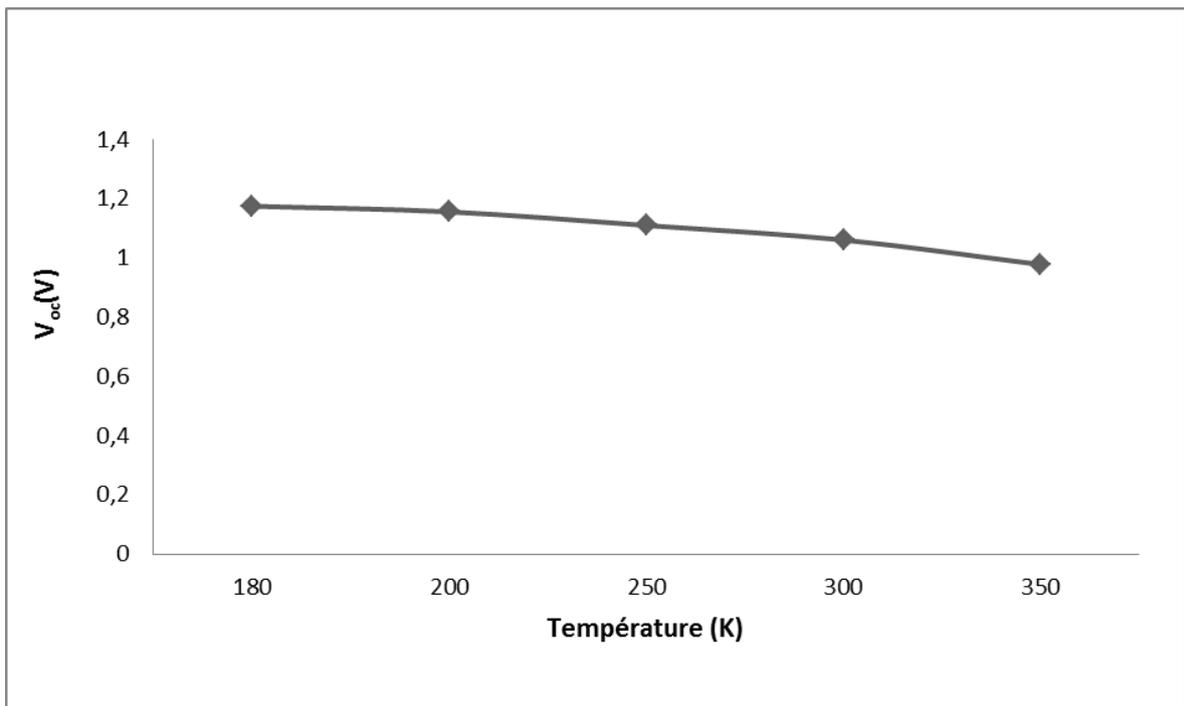


Figure 44 : variation de la tension à circuit ouvert en fonction de la température

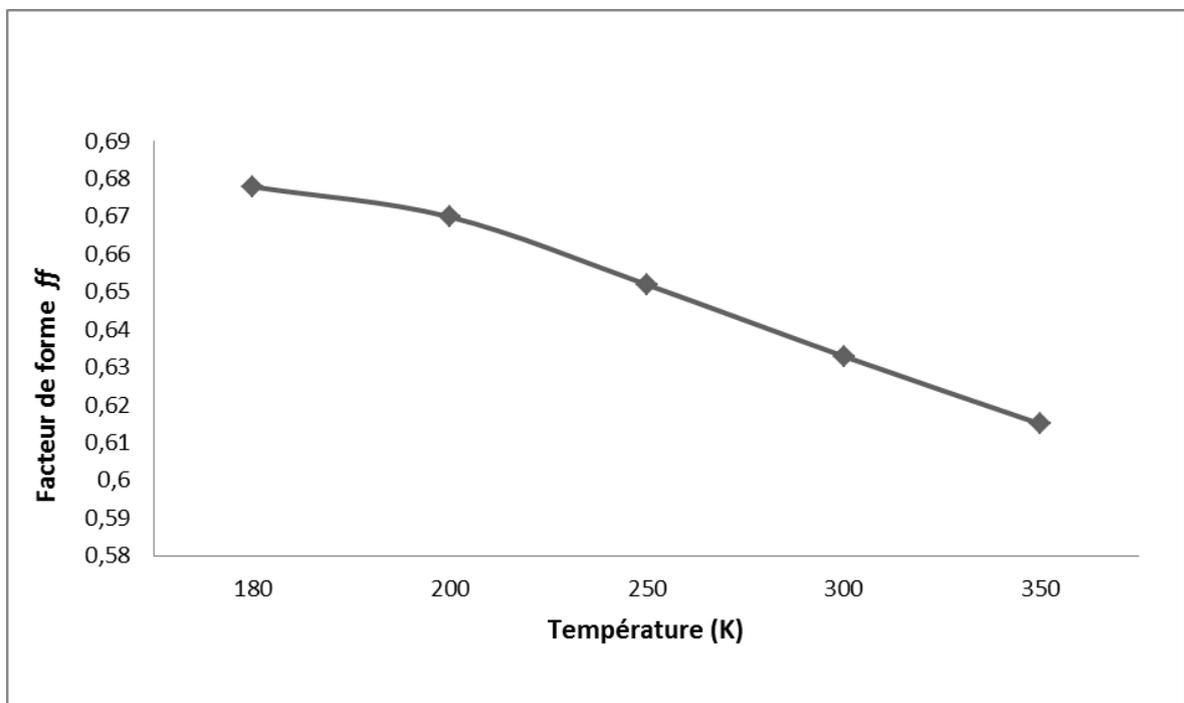


Figure 45 : variation du facteur de forme en fonction de la température

La température a une influence certaine sur les performances de la cellule organique, on remarque une diminution des paramètres de la cellule ( $\eta$ ,  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $ff$ ) avec l'augmentation de la température. Toutes fois, l'impact du changement de la température sur la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  dans les cellules organiques est nettement moins important que celui observé dans les cellules inorganique, où on a pu observer que la tension à circuit ouvert décroît avec l'augmentation de la température de 2,3 mV/K [81], impliquant un avantage non négligeable des cellules photovoltaïques organiques dans de nombreux domaines d'utilisation.

### **III.4 Conclusion :**

Les simulations réalisées sur les cellules photovoltaïques organiques à base de P3HT/PCBM à structure hétérojonction sont en parfaite adéquation avec la littérature, et montrent les avantages indéniables des cellules (BHJ) sur les structures monocouches et les structures bicouches. De plus ces simulations nous ont permis de déterminer et d'étudier les effets de l'épaisseur de la couche active, et les effets de la température sur les performances des cellules organiques.

---

Chapitre IV : Amélioration des  
performances des cellules  
organiques à base de P3HT /PCBM

---

## **VI.1 Introduction**

Les cellules photovoltaïques organiques sont, sans doute, les matériaux semiconducteurs, qui ont le plus de potentiel dans le domaine des énergies renouvelables, néanmoins, de nombreuses contraintes subsistent pour la démocratisation de leurs utilisations, parmi elles, les faibles performances de conversions. Nous aborderons dans ce chapitre, différentes méthodes d'améliorations de ces performances, notamment, la diversification des matériaux donneurs, exploiter dans les couches actives, outre que le P3HT. Nous nous pencherons aussi sur les modifications de l'interface électrode/couche active, qui consiste en l'introduction de couches minces comme le PEDOT :PSS à l'interface anode/couche active, ou le  $C_{60}$ :LiF à l'interface cathode/couche active.

## **VI.2 Insertion d'une couche de PEDOT : PSS**

Le PEDOT : PSS est un polymère conducteur transparent, c'est un mélange de deux polymères, le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly (styrène sulfonate) de sodium (PSS). Le premier est un polymère conjugué dérivé du polythiophène, tandis que le second est un polystyrène sulfoné.

Au moment, de l'élaboration de la cellule organique, on effectue un dépôt d'une couche de PEDOT : PSS entre l'anode (ITO) et la couche active, comme le montre la figure 46.

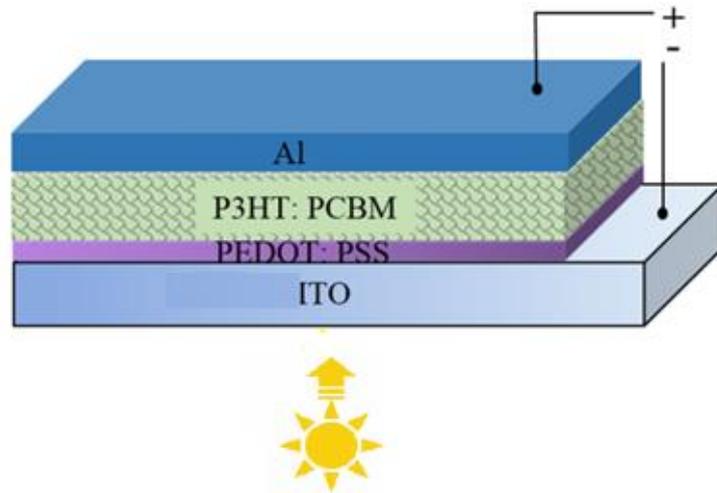


Figure 46 : structure hétérojonction en volume d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT/PCBM avec une couche de PEDOT :PSS

## VI.2.1 Simulation numérique des cellules solaires BHJ à base de P3HT/PCBM avec une couche de PEDOT :PSS

### VI.2.1.1 Schéma et paramètres numériques de la cellule solaire organique

#### VI.2.1.1.1 Schéma de la cellule solaire organique

Pour la simulation des performances de la cellule solaire organique par le logiciel AMPS-1D, après l'introduction de la couche de PEDOT : PSS, nous utiliserons le schéma suivant :

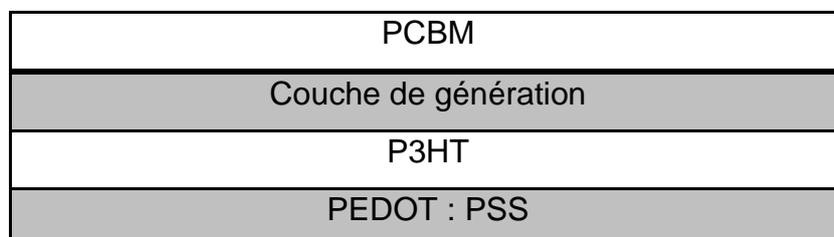


Figure 47 : schéma de la cellule organique BHJ à base de P3HT/PCBM avec une couche de PEDOT :PSS

Le tableau 10 indique les différentes épaisseurs des couches schématisé

	Couche de génération	PCBM	P3HT	PEDOT :PSS
épaisseur (nm)	2	100	100	2

Tableau 10 : épaisseurs des différentes couches de la cellule solaire organique[76]

### VI.2.1.1.2 Paramètres numériques de la cellule solaire organique

#### Paramètres du contact avant et du contact arrière

Contacte avant	Contacte arrière
PHIBO =	PHIBL=
SNO=SPO= $10^7$ cm/s	SNL=SPL= SPO= $10^7$ cm/s
RF=	RB=

Tableau 11 : paramètres des contacts avant et arrière de la cellule [76]

#### Paramètres de la couche active :

Pour la couche active, nous fournirons seulement les paramètres de la couche PEDOT :PSS. Pour les couches, P3HT et PCBM, nous utiliserons les mêmes paramètres décrits dans le troisième chapitre

Paramètres	EPS	NC	NV	EG	CHI	MUN	MUP	NA	ND
Valeurs	3.0	1.0e+22	1.0e+22	1.6	3.4	1.0e-4	1.0e-3	0	0
Unités		cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>	eV	eV	cm <sup>2</sup> /Vs	cm <sup>2</sup> /Vs	cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>

Tableau 12 : paramètres générale du matériau PEDOT :PSS [77]

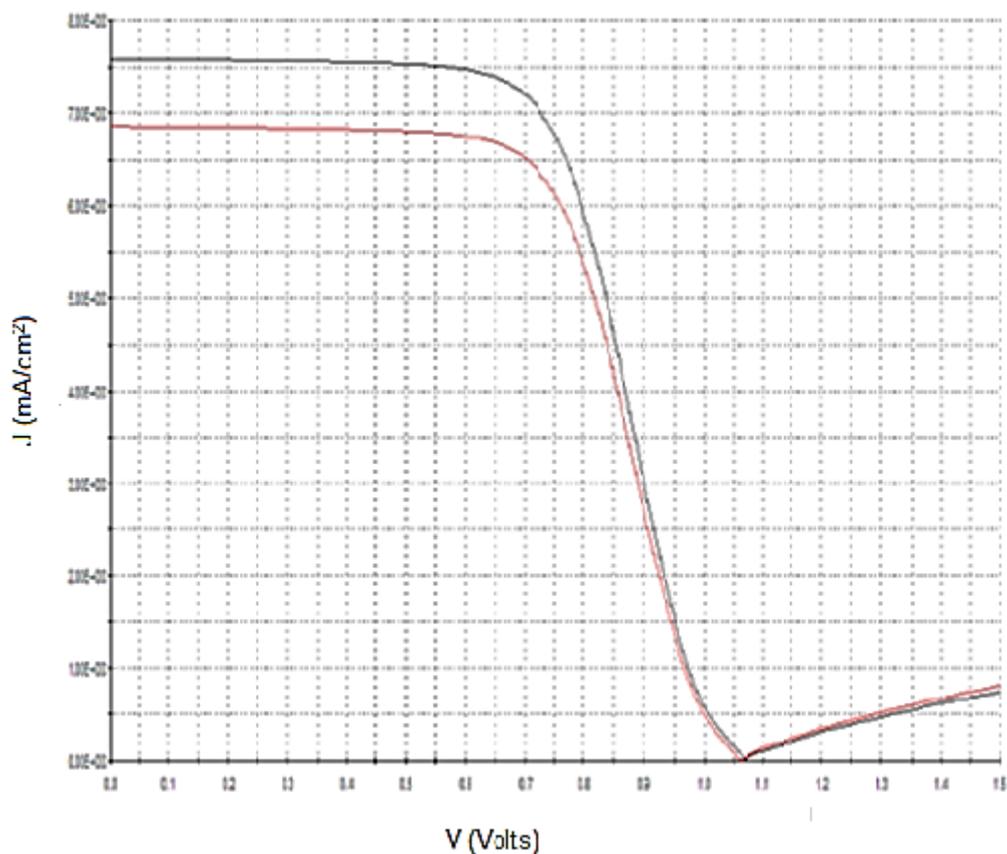
Paramètres	ED	GDO	TSIG/ND	TSIG/PD	EA	GAO	TSIG/NA	TSIG/PA
Valeurs	1.05	1.0e+10	1.0e-9	1.0e-10	1.05	1.0e+10	1.0e-10	1.0e-9
Unités	Ev	1/cm <sup>3</sup> eV	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	eV	1/cm <sup>3</sup> eV	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>

Tableau 13: paramètres de fin de bande du matériau PEDOT :PSS [77]

### VI.2.1.2 Résultats et discussions

Les cellules solaires organiques simulées sont sous éclairement AM1.5 (1000W/m<sup>2</sup>), elles sont maintenues à une température de 28°C.

Nous avons obtenus avec le logiciel AMPS-1D, la courbe caractéristique J(V) de la cellule photovoltaïque organique à base de P3HT/PCBM en structure BHJ avec une couche de PEDOT :PSS introduite entre la couche active et l'anode. Afin d'identifier les effets de la couche introduite, nous avons superposé cette courbe avec la courbe caractéristique J(V) de la cellule organique à base de P3HT/PCBM obtenus dans le troisième chapitre (fig.48)



(—) PEDOT :PSS/P3HT/PCBM      (—) P3HT/PCBM

Figure 48: simulation par AMPS-1D des caractéristiques J(V) de la cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM avec une couche de PEDOT :PSS et de la cellule organique à base de P3HT/PCBM

Les paramètres photovoltaïques de la cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM avec une couche de PEDOT :PSS sont indiqués dans le tableau suivant :

$J_{cc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	$ff$	$\eta(\%)$
7.582	1.070	0.628	5.094

Tableau 14 : paramètres photovoltaïques de la cellule organique à base de P3HT/PCBM avec une couche de PEDOT :PSS

L'exploitation des résultats de la simulation, qui sont en accord avec la littérature [82], nous indique une nette amélioration du rendement de conversion de la cellule organique, suite à l'introduction du PEDOT :PSS. Le dépôt de la couche tampon PEDOT :PSS favorisent la collecte des charges positives photo générées [1\_3 Rousseau], et empêche la diffusion de l'oxygène [4\_Rousseau] et d'indium [5\_Rousseau] provenant de l'ITO vers la couche active, ceci explique l'impact positif du dépôt sur les performances du dispositif photovoltaïque.

D'autres matériaux sont exploiter pour leurs utilisation comme couche tampon à l'interface anode/couche active, au sein des cellules solaire organiques, on cite par exemple, le trioxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) ou l'oxyde de Nickel ( $\text{NiO}$ ), mais généralement le PEDOT :PSS reste le plus utilisé.

### **VI.3 Utilisation du PCPDTBT comme matériau donneur**

Evidemment le P3HT n'est pas le seul polymère donneur utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques, d'autres, comme le MDOM-PPV (poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene), Le MEH-PPV poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] ou le PCPDTBT Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] ont été utilisé comme matériaux donneurs en association avec le PCBM dans des cellules organique de structure hétérojonction en volume. Pour notre part nous nous focaliserons sur les mélanges PCPDTBT/PCBM.

Le PCPDTBT est un polymère semi-conducteur utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques comme donneur d'électrons. Possédant un gap d'énergie de 1,87 eV, ce qui lui confère une absorption spectrale étendue, en plus d'une bonne solubilité notamment dans le chloroforme.

### VI.3.1 Description de la structure des cellules solaires organiques à base de PCPDTBT/PCBM

Pour la simulation de ces cellules organiques, nous avons choisis la même configuration structurale des cellules organiques à base de P3HT/PCBM étudiés dans le chapitre 3, c'est-à-dire : une anode en oxyde d'étain (ITO), une cathode en aluminium (Al), et en ce qui concerne la couche active, elle se compose d'un mélange nanométrique du matériau donneur PCPDTBT et du matériau accepteur PCBM, en plus de la couche tampon de PEDOT :PSS. La figure 49 représente la structure hétérojonction en volume de cette cellule.

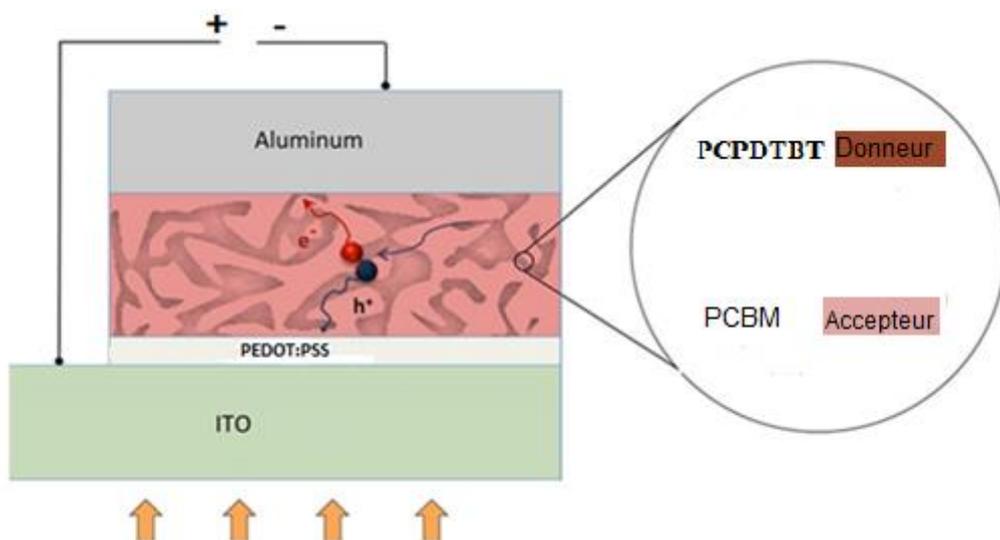


Figure 49 : structure hétérojonction en volume d'une cellule solaire organique à base de PCPDTBT/PCBM

### VI.3.2 Simulation numérique des cellules solaires BHJ à base de PCPDTBT/PCBM

#### VI.3.2.1 Schéma et paramètres numériques de la cellule solaire organique

##### VI.3.2.1.1 Schéma de la cellule solaire organique

Pour les besoins de la simulation nous avons schématisé la couche active de la structure BHJ comme ce ci : une couche d'accepteur (PCBM), une couche de

génération, une couche de donneur (P3HT), et une couche tampon de (PEDOT :PSS) comme le montre la figure 50.

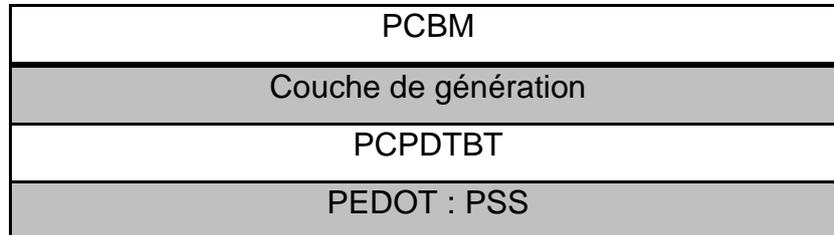


Figure 50 : schéma de la cellule organique BHJ à base de PCPDTBT/PCBM

Le tableau 15 indique les différentes épaisseurs des couches schématisé

	Couche de génération	PCBM	PCPDTBT	PEDOT :PSS
épaisseur (nm)	2	100	100	2

Tableau 15 : épaisseurs des différentes couches de la cellule solaire organique

### VI.3.2.1.2 Paramètres numériques de la cellule solaire organique

#### Paramètres du contact avant et du contact arrière

Contacte avant	Contacte arrière
PHIBO =	PHIBL=
SNO=SPO= $10^7$ cm/s	SNL=SPL= SPO= $10^7$ cm/s
RF=	RB=

Tableau16 : paramètres des contacts avant et arrière de la cellule [76]

#### Paramètres de la couche active :

Les tableaux 3 et 4 donnent les paramètres numériques de la couche PCPDTBT (donneur). Pour les couches PCBM (accepteur) et PEDOT :PSS, nous avons maintenus les paramètres utilisés précédemment.

Paramètres	EPS	NC	NV	EG	CHI	MUN	MUP	NA	ND
Valeurs	3.0	1.0e+22	1.0e+22	2.1	3.7	1.0e-3	1.0e-4	3.17e+13	0
Unités		cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>	eV	eV	cm <sup>2</sup> /Vs	cm <sup>2</sup> /Vs	cm <sup>-3</sup>	cm <sup>-3</sup>

Tableau 17 : paramètres générale du matériau donneur PCPDTBT [77]

Paramètres	ED	GDO	TSIG/ND	TSIG/PD	EA	GAO	TSIG/NA	TSIG/PA
Valeurs	1.05	1.0e+10	1.0e-9	1.0e-10	1.05	1.0e+10	1.0e-10	1.0e-9
Unités	Ev	1/cm <sup>3</sup> eV	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>	eV	1/cm <sup>3</sup> eV	cm <sup>2</sup>	cm <sup>2</sup>

Tableau 18: paramètres de fin de bande du matériau donneur PCPDTBT [77]

### VI.3.3 Résultats et discussions

Les simulations effectuées à l'aide du logiciel AMPS-1D sur les cellules organiques BHJ à base de PCPDTBT/PCBM, et sur les cellules BHJ à base de P3HT/PCBM, nous ont permis, de représenter les courbes caractéristiques J(V) de chacune de ces cellules solaires dans le même graphique (fig.51).

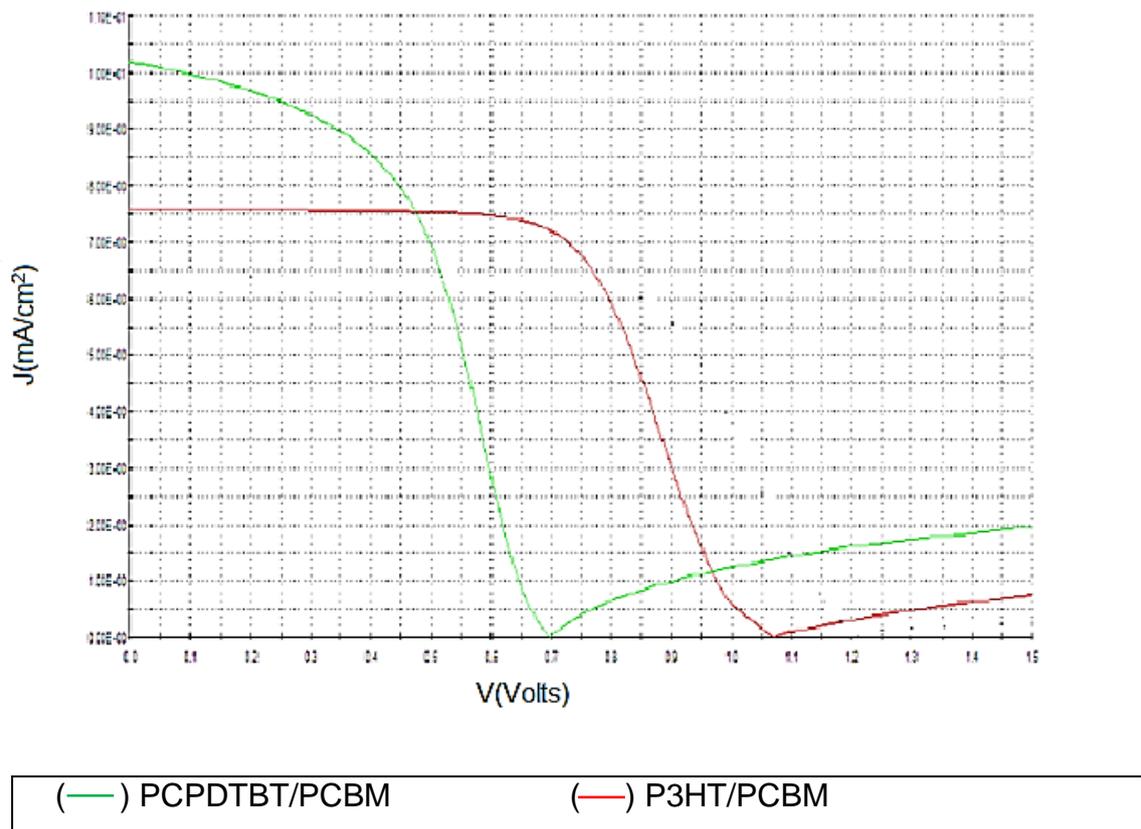


Figure 51: simulation par AMPS-1D des caractéristiques J(V) de la cellule solaire organique à base de PCPDTBT/PCBM et de la cellule organique à base de P3HT/PCBM

Les paramètres photovoltaïques de la cellule solaire organique à base de PCPDTBT/PCBM sont indiqués dans le tableau suivant :

$J_{cc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	$ff$	$\eta(\%)$
10.188	0.699	0.504	3.589

Tableau 19 : paramètres photovoltaïques de la cellule organique à base de PCPDTBT/PCBM

Les résultats de la simulation sont en accord avec la littérature [82] pour des cellules solaires organiques à base de PCPDTBT/PCBM qui possèdent la même architecture avec une anode formé d'une couche de PEDOT :PSS sur de l'ITO, et une cathode en aluminium.

En comparaison avec les paramètres photovoltaïques obtenus pour les cellules à base de P3HT/PCBM, on remarque pour les cellules à base de PCPDTBT/PCBM, une augmentation significative de la densité du courant de court-circuit ( $J_{cc}=10.188 \text{ mA/cm}^2$ ) ; une diminution de la tension à circuit ouvert ( $V_{co}=0.699\text{V}$ ), du facteur de forme ( $ff=0.504$ ) et du rendement de conversion ( $\Gamma=3.589\%$ ).

Nonobstant, les propriétés attractives du polymère PCPDTBT, en vue de son introduction comme matériau donneur au sein des dispositifs photovoltaïques organiques, les rendements de conversions des cellules solaires organiques BHJ à base de PCPDTBT/PCBM sont en deçà de nos perspectives, puisque leurs performances photovoltaïques sont inférieures à ceux des cellules solaires organiques BHJ à base de P3HT/PCBM pour des structures équivalentes.

## **VI.4 Perspectives**

### **VI.4.1 Insertion d'une couche de $C_{60}LiF$**

Les modifications opérés sur les interfaces électrode/organique est l'une des méthodes les plus importantes d'amélioration des performances des CPO. De nombreuses études et applications, ont démontré que l'insertion de couches tampons aux interfaces des électrodes et des couches actives des CPO, augmenter la tension à circuit ouvert ( $V_{co}$ ), bloquer les porteurs de charges indésirables et améliorer les stabilités des cellules solaires dans l'air, ce qui au final améliore les rendements de conversions [83-84].

Nous avons réussi dans la première partie du présent chapitre a confirmé l'apport positif, sur les rendements de conversions, de l'introduction d'une couche tampon (PEDOT :PSS) à l'interface ITO/P3HT :PCBM (anode/couche active), et cela à partir des résultats des simulations effectués avec le logiciel AMPS-1D, sur des cellules photovoltaïques organiques BHJ à base de P3HT/PCBM. Dans ce qui suit, nous aborderons l'apport de l'introduction d'un matériau composite  $C_{60}:LiF$  à l'interface aluminium/P3HT :PCBM (cathode/couche active), d'une cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM.

#### **VI.4.1.1 Le fullerène C<sub>60</sub> :**

Le C<sub>60</sub> est une molécule de fullerène, sa structure est un assemblage symétrique de 60 atomes de carbone (fig.52), possédant un niveau LUMO de 3,7 eV, et un niveau HOMO de 6,1 eV [85]. Le C<sub>60</sub> se distingue par une bonne mobilité des électrons ( $\mu_n=1\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) et une excellente stabilité thermique [86]. Le C<sub>60</sub> est utilisé dans les OLED comme matériau transporteur d'électrons [87]. Comme tous les semiconducteurs organiques, il est extrêmement sensible à l'oxygène et à l'humidité.

#### **VI.4.1.2 Le fluorure de Lithium LiF :**

La bicouche LiF/Al a été utilisée depuis 1997 [88] ; l'introduction d'une couche mince de LiF d'une épaisseur qui varie entre 0,5 et 1nm, induit la formation d'un dipôle entre l'aluminium et les semiconducteurs organiques, qui réduit la barrière énergétique entre le niveau de Fermi du métal et le niveau LUMO des semiconducteurs organiques.

#### **VI.4.1.3 Le composite C<sub>60</sub>:LiF :**

On obtient le matériau nano composite C<sub>60</sub>:LiF par co-évaporation des molécules de C<sub>60</sub> et des molécules de LiF, ce composite présente une très bonne conductivité si la concentration massique du LiF est de 75% [89]. Les couches minces du C<sub>60</sub>:LiF ont la particularité d'être transparent, stable et peuvent former un bon contacte ohmique avec une électrode en aluminium.

### **VI.5 Conclusion :**

A l'aide du logiciel AMPS-1D, nous avons réussi à montrer que l'association du matériau donneur P3HT et le matériau accepteur PCBM dans les cellules photovoltaïques organiques BHJ, donner des résultats plus probants, que ceux, obtenus par l'association du matériau donneur PCPDTBT et le matériau accepteur PCBM dans des cellules de mêmes structures. Nous avons aussi démontré, la possibilité d'optimiser les rendements de conversions des cellules solaires organiques BHJ, à base de P3HT/PCBM, par l'introduction de couches tampons en C<sub>60</sub>LiF composite à l'interface Al/P3HT:PCBM, et de couches minces de PEDOT:PSS à l'interface ITO/P3HT:PCBM.

## **Conclusion générale**

Dans le cadre de ce mémoire de Magister, nous nous sommes intéressés à l'énergie solaire photovoltaïque. Elle fait partie des énergies renouvelables faisant l'objet de nombreuses recherches. Ces énergies sont particulièrement intéressantes vu qu'elles sont inépuisables, propres et ne produisant aucun impact nocif pour l'environnement. L'énergie solaire photovoltaïque est obtenue par conversion directe du rayonnement solaire en électricité. De nombreuses filières technologiques existent dans ce domaine. Elles se caractérisent aussi bien par les matériaux employés que par le principe de mise en œuvre.

Notre travail a été réalisé par simulation, il consistait à prévoir les caractéristiques de sortie des cellules solaires organiques. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre le logiciel AMPS-1D qui nous a été fourni avec l'autorisation de l'université d'Etat de Penn Sylvania. Nous avons étudié deux structures dont la couche active est à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et [6-6]-phényle-C61-butanoate de méthyle (PCBM). Nous avons fourni des efforts considérables pour mettre en œuvre le logiciel et aboutir à des rendements de conversion favorables. Plusieurs paramètres ont été pris en compte tels que l'épaisseur de la couche active et la température. Les résultats obtenus étaient cohérents et ils sont en accord avec la littérature.

---

# Bibliographie

---

1. L'agence internationale d'énergie, world energy investment outlook 2014
2. <http://www.connaissancedesenergies.org/>
3. [www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)
4. Dang Minh Trung, « Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, études des systèmes réticulables », thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2009.
5. Anne Labouret, Michel Viloz, Energie solaire photovoltaïque, Le Moniteur, 5-6, 2005.
6. Wassim Hoheij, « Réalisation et caractérisation optoélectronique de cellules photovoltaïques organiques », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.
7. Loïc Bailly, « Cellules photovoltaïques organiques souples a grande surface », thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2010.
8. [www.photovoltaïque.info](http://www.photovoltaïque.info)
9. J. Zhao, A. Wang, M.A. Green et F. Ferrazza, Applied Physics Letters 1998, 73, 1991
10. J.-C. Muller, Techniques de l'Ingénieur, dossier BE8579
11. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2008, 16, 61
12. [www.clean-auto.com](http://www.clean-auto.com)
13. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y. & Warta, W. Short Communication Solar cell efficiency tables (version 33). Progress in Photovoltaics: Research and Applications 17, 85-94, 2009.
14. C.W. Tang, Applied Physics Letters 1986, 48, 183
15. V.Y. Meritt, IBM Journal of Research and Development 1978, 22, 353

16. [www.heliatek.com](http://www.heliatek.com)
17. S.-S. Sun and L.R. Dalton. Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices. Taylor and Francis Group, 2008.
18. Lionel Derue, “ Stabilisation thermique de la couche photo-active d’une cellule solaire organique par réticulation », thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2013.
19. W.R. Salaneck, R.H. Friend, and J.L. Brédas. Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling. Physics Reports, 319:231–251, 1999.
20. V. Coropceanu, J.Cornil, D.A.da Silva Filho, Y.Olivier, R.Silbey and J.L. Bredas, Charge transport in organic semiconductors, Chem Rev, 107, 926-952, 2007.
21. J. Frenkel, Physical Review 38, 309 (1931).
22. G. H. Wannier, Physical Review 52, 191 (1937).
23. Hakim Choukri, “ Contrôle de la couleur d’émission d’une diode électroluminescente organique (OLED) multicouche via la diffusion des excitons », Université PARIS XIII, 2008.
24. M. Knupfer, Applied Physics A: Materials Science & Processing 77, 623-626 (2003).
25. V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Mullen, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, Applied Physics Letters 69, 1492-1494 (1996).
26. M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail et J.P. Parneix, Organic Electronics 2007, 8, 727
27. E. Gautier, A. Lorin, J.-M. Nunzi, A. Schalchli, J.-J. Benattar, and D. Vital, Applied Physics Letters 69, 1071-1073 (1996).

28. T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, P. Denk, K. Forberich, M. C. Scharber, C. J. Brabec, and K. Hingerl, *Journal of Applied Physics* 103, 084506-6 (2008).
29. A. D. Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, and M. Chhowalla, *Applied Physics Letters* 87, 1-3 (2005).
30. Y. Feng, X. Ju, W. Feng, H. Zhang, Y. Cheng, J. Liu, A. Fujii, M. Ozaki, and K. Yoshino, *Applied Physics Letters* 94, 123302 (2009).
31. Mimoun Oukachmih, " Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques discotiques", Université Paul Sabatier, Toulouse, 2003.
32. José Miguel Navarro, « Cellules photovoltaïques organiques transparentes dans le visible », thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
33. Scharber M.C, Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A.J., and Brabec C.J, Design rules for donors in bulk heterojunction solar cells. Towards 10% energy conversion efficiency, *Adv. Mater*, 2006, 18, 789-794.
34. C.Deibel, T.Strobel and V.Dyakonov, Role of the charge transfer state in organic donoer-acceptor solar cells. *Mater*, 2010,22, 4097-4111.
35. Rémi de Bettignies, " Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués », thèse de doctorat, Université d'Angers, 2003.
36. Kearns, D. & Calvin, M. Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems. *The Journal of Chemical Physics* 29, 950-951 (1958).
37. Tang, C. W. & Albrecht, A. C. Transient photovoltaic effects in metal--chlorophyll-a--metal sandwich cells. *The Journal of Chemical Physics* 63, 953-961 (1975).

38. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* 48, 183-185 (1986).
39. Weinberger, B. R., Akhtar, M. & Gau, S. C. Polyacetylene photovoltaic devices. *Synthetic Metals* 4, 187-197 (1982).
40. Glenis, S., Tourillon, G. & Garnier, F. Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene. *Thin Solid Films* 139, 221-231 (1986).
41. Marks, R. N., Halls, J. J. M., Bradley, D. D. C., Friend, R. H. & Holmes, A. B. The photovoltaic response in poly(p-phenylene vinylene) thin-film devices. *Journal of Physics: Condensed Matter* 6, 1379 (1994).
42. Karg, S., Riess, W., Dyakonov, V. & Schwoerer, M. Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes. *Synthetic Metals* 54, 427-433 (1993).
43. Salima Alem\_Boudjemline, « Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques », thèse de doctorat, Université d'Angers, 2004.
44. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* 48, 183-185 (1986).
45. Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, 45, 10 (1984).
46. Sariciftci, N. S. et al. Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* 62, 585-587 (1993).
47. H.R. Kerp, H. Donker, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, Van Faassen, *Chem. Phys. Lett.*, 298, 302, (1998).
48. F. Monestier, "Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules

Photovoltaïques organiques". Thèse de Doctorat à l'Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, France (2008).

49. Hiramoto, M., Fujiwara, H. & Yokoyama, M. Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. *Applied Physics Letters* 58, 1062-1064 (1991).
50. Yu, G., Pakbaz, K. & Heeger, A. J. Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity. *Applied Physics Letters* 64, 3422-3424 (1994).
51. 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. *Advanced Functional Materials* 15, 1617-1622 (2005).
52. Zhu, Z. et al. in *Springer Series in Optical Sciences Vol. 140* (eds V. Petrova-Koch, R. Hezel, & A. Goetzberger) 195-222 (2009).
53. Kim, J. Y. et al. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science* 317, 222-225, doi:10.1126/science.1141711 (2007).
54. Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C. & Brabec, C. J. Organic tandem solar cells: A review. *Energy and Environmental Sciences* 2, 347-363 (2009).
55. F. Monestier, "Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules Photovoltaïques organiques". Thèse de Doctorat à l'Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, France (2008).
56. C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, and A. J. Heeger, *Physical Review B* 49, 2396 (1994).
57. A. K. Ghosh and T. Feng, *Journal of Applied Physics* 49, 5982-5989 (1978).

58. S. Tan, J. Zhai, B. Xue, M. Wan, Q. Meng, Y. Li, L. Jiang, and D. Zhu, *Langmuir* 20, 2934-2937 (2004).
59. S. X. Tan, J. Zhai, M. X. Wan, L. Jiang, and D. B. Zhu, *Synthetic Metals* 137, 1511-1512 (2003).
60. A. J. Miller, R. A. Hatton, and S. R. P. Silva, *Applied Physics Letters* 89, 133117-3 (2006).
61. Tang, C. W. & Albrecht, A. C. Photovoltaic effects of metal--chlorophyll-a--metal sandwich cells. *The Journal of Chemical Physics* 62, 2139-2149 (1975).
62. Hiramoto, M., Fujiwara, H. & Yokoyama, M. p-i-n like behavior in three-layered organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments. *Journal of Applied Physics* 72, 3781-3787 (1992).
63. F.R Fan and L.R Faulkner. *J.Chem.Phys*, 69, 3341 (1978).
64. K.Yamashita, Y.Matsumura, Y.Harima, S.Miura, H.Suzuki, *Chem.Lett*, 489 (1984).
65. H.R Kerp E. E van Faassen, *Chem. Phys. Lett*, 332.5, (2000).
66. R. L. Eisenbaumer, K.-Y. Jen and R. Oboodi, « Processible and environmentally stable conducting polymers\* », *Synthetic Metals* 1986 ; 15(2-3) : 169-174.
67. R. D. McCullough and R. D. Lowe, « Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes) », *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications* 1992 ; 1 : 70-72.
68. T.-A. Chen and R. D. Rieke, « Polyalkylthiophenes with the smallest bandgap and the highest intrinsic conductivity », *Synthetic Metals* 1993 ; 60(2) : 175-177.

69. H. Sirringhaus, N. Tessler and R. H. Friend, « Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers », *Science* 1998 ; 280(5370) : 1741-1744.
70. Anthony Perthue, « Vers une amélioration des performances et de la durabilité des cellules photovoltaïques organiques par l'application d'un film composite multifonctionnel », thèse de doctorat, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, 2014.
71. C. Soci, I.-W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec and A. J. Heeger, « Photoconductivity of a low-bandgap conjugated polymer », *Advanced Functional Materials* 2007 ; 17(4) : 632-636.
72. M. Koppe, H.-J. Egelhaaf, G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, P. Schilinsky and C. N. Hoth, « Near IR sensitization of organic bulk heterojunction solar cells: towards optimization of the spectral response of organic solar cells », *Advanced Functional Materials* 2010 ; 20(2) : 338-346.
73. V. D. Mihailetschi, J. K. J. van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees and M. M. Wienk, « Electron transport in a methanofullerene », *Advanced Functional Materials* 2003 ; 13(1) : 43-46.
74. T. B. Singh, N. Marjanović, G. J. Matt, S. Günes, N. S. Sariciftci, A. Montaigne Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwödiauer and S. Bauer, « High-mobility n-channel organic field-effect transistors based on epitaxially grown C60 films », *Organic Electronics* 2005 ; 6(3) : 105-110.
75. M. T. Rispens, A. Meetsma, R. Rittberger, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, « Influence of the solvent on the crystal structure of PCBM and

the efficiency of MDMO-PPV:PCBM 'plastic' solar cells », Chemical Communications 2003 ; 17 : 2116-2118.

76. Lu Zhang, « Simulation of polymer solar cell characteristic by AMPS-1D », these de master, New Jersey Institute of Technology, 2012.

77. [www.ampsmodeling.org](http://www.ampsmodeling.org)

78. M. T. Dang, L. Hirsch and G. Wantz, « P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research », Advanced Materials 2011 ; 23(31) : 3597-3602.

79. <http://www.soitec.com/>

80. J. Kalowekamo, E. Baker, « Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells », Solar Energy 2009; 83: 1224-1231.

81. Messenger R. A., Ventre J., (2004). Photovoltaic System Engineering (second edition), CRC Press, New York, D.C.

82. N. Blouin, A. Michaud, and M. Leclerc. A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells. Advanced Materials, 19(17) :2295–2300, 2007.

83. Zhang, F.; Ceder, M.; Inganäs, O., Enhancing the photovoltage of polymer solar cells by using a modified cathode. Advanced Materials 2007, 19, (14), 1835.

84. Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P., Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. Applied Physics Letters 2002, 80, (7), 1288-1290.

85. Dong Gao, « C60:LiF hole blocking layer for Bulk-Heterojunction solar cells », these de master, University of Toronto, 2010.

86. Priebe, G.; Pietzak, B.; Konenkamp, R., Determination of transport parameters in fullerene films. Applied Physics Letters 1997, 71, (15), 2160-2162.

87. Feng, X. D.; Huang, C. J.; Lui, V.; Khangura, R. S.; Lu, Z. H., Ohmic cathode for low-voltage organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* 2005, 86, (14).
88. Hung, L. S.; Tang, C. W.; Mason, M. G., Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. *Applied Physics Letters* 1997, 70, (2), 152-154.
89. Zhao, Y. Q.; Huang, C. J.; Ogundimu, T.; Lu, Z. H., Transparent conducting C-60: LiF nanocomposite thin films for organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* 2007, 91, (10).
90. Pierre, Balthazar LECHÊNE, « Conception, caractérisation et durée de vie de cellules photovoltaïques organiques tandems à base de PCDTBT », thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2013.

# Liste des figures

Figure 1: Répartition de la production mondiale ; par type d'énergie selon les derniers rapports de l'Agence International d'Energie (AIE).	4
Figure 2: Illustration des deux types d'énergie solaire photovoltaïque et thermique.	6
Figure 3: Spectre solaire	7
Figure 4: Schéma représentant les conditions AM0, AM1, AM1.5	8
Figure 5: Illustrations des spectres AM0, AM1, AM1.5	8
Figure 6 : Illustration des rendements photovoltaïques record reportés en 2009 par une masse d'air AM1.5 et un spectre de 1000W/m <sup>2</sup> à 25°C	9
Figure 7 : Répartition de la production des cellules photovoltaïques par technologie en 2011	10
Figure 8 : Exemples de petites molécules semi-conductrices	14
Figure 9: Exemples de polymères semiconducteurs	15
Figure 10 : Structure chimique du polyéthylène(a) et du le polyacéthylène(b)	16
Figure 11: Schéma d'une paire d'orbitales moléculaires de type $\sigma$ formée par le recouvrement de deux orbitales atomique s. (a) représentation géométrique des orbitales, (b) représentation des niveaux d'énergies des orbitales	17
Figure 12 : Schéma d'une paire d'orbitales moléculaires de type $\pi$ formée par le recouvrement de deux orbitales atomique p. (a) représentation géométrique des orbitales, (b) représentation des niveaux d'énergies des orbitales	17

Figure 13 : (a) Représentation des orbitales atomiques pz de la structure du polyacéthylène sans distorsion et avec distorsion (b)	18
Figure 14 : Formation des bandes d'énergie pendant la polymérisation du monomère conjugué	19
Figure 15 : Diagramme énergétique d'un matériau semi-conducteur organique donneur ou accepteur d'électrons	20
Figure 16 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	23
Figure 17: Excitons de Frenkel et de Wannier	23
Figure 18: Schéma de bande du mélange accepteur-donneur où la différence LUMOd-LUMOa est notée par $\Delta\Phi$	25
Figure 19 : Caractéristiques courant-tension d'une cellule photovoltaïque	27
Figure 20 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	30
Figure 21: Définition des résistances en série et shunt à partir de la caractéristique I(V)	31
Figure 22 : Influence théorique de la résistance série ( $R_s$ ) et la résistance parallèle ( $R_{sh}$ ) d'une cellule photovoltaïque sur sa courbe I(V)	31
Figure 23 : Structure monocouche d'une cellule solaire organique	32
Figure 24: Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al	33
Figure 25 : Structure bicouche d'une cellule solaire organique	34
Figure 26 : Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/donneur/accepteur/Al d'une cellule de structure bicouche	34
Figure 27 : Structure hétérojonction en volume d'une cellule solaire organique	36
Figure 28 : Schéma d'une hétérojonction en volume	36
Figure 29: Structure d'un dispositif à base de polymère en architecture tandem	38

Figure 30: Fenêtre principale du logiciel AMPS-1D	41
Figure 31: Illustration de la structure de la cellule solaire organique	46
Figure 32 : Structure hétérojonction en volume d'une cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM	46
Figure 33: Spectre solaire de référence et d'absorption d'une couche mince de P3HT	47
Figure 34: Schéma de la cellule organique BHJ utilisé dans la simulation de la cellule solaire à base de PCBM/P3HT	49
Figure 35: simulation par AMPS-1D des caractéristiques J(V) de la cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM	54
Figure 36: Simulation par AMPS-1D des caractéristiques J(V) en fonction de l'épaisseur de la couche active	56
Figure 37: Variations du rendement de conversion, en fonction de l'épaisseur de la couche active, obtenues par simulation AMPS-1D	57
Figure 38: Variations de la densité du courant de court-circuit, en fonction de l'épaisseur de la couche active, obtenues par simulation AMPS-1D	57
Figure 39: Variations de la tension en circuit ouvert, en fonction de l'épaisseur de la couche active, obtenues par simulation AMPS-1D	58
Figure 40: Variations du facteur de forme, en fonction de l'épaisseur de la couche active, obtenues par simulation AMPS-1D	58
Figure 41: Simulation par AMPS-1D des caractéristiques J(V) de la cellule organique pour différentes températures	59
Figure 42: Variations du rendement de conversion, en fonction de la température, obtenues par simulation AMPS-1D	60
Figure 43: Variations de la densité du courant de court-circuit en fonction de la température, obtenues par simulation AMPS-1D	60
Figure 44: Variations de la tension en circuit ouvert, en fonction	

de la température, obtenues par la simulation AMPS-1D	61
Figure 45 : Variations du facteur de forme, en fonction de la température, obtenues par la simulation AMPS-1D	61
Figure 46 : Structure hétérojonction en volume d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT/PCBM avec une couche de PEDOT :PSS	64
Figure 47 : Schéma de la cellule organique BHJ à base de P3HT/PCBM avec une couche de PEDOT :PSS	65
Figure 48: Simulation par AMPS-1D des caractéristiques J(V) de la cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM avec une couche de PEDOT :PSS et de la cellule organique à base de P3HT/PCBM	67
Figure 49 : Structure hétérojonction en volume d'une cellule solaire organique à base de PCPDTBT/PCBM	69
Figure 50: Schéma de la cellule organique BHJ à base de PCPDTBT/PCBM	70
Figure 51: Simulation par AMPS-1D des caractéristiques J(V) de la cellule solaire organique à base de PCPDTBT/PCBM et de la cellule organique à base de P3HT/PCBM	72

## Liste des abréviations

AIE	Agence International d'Énergie
OCDE	Organisation de coopération et du développement économique
AM	Air mass
EQE	Rendement quantique externe.
CPO	Cellules photovoltaïques organiques.
BHJ	Cellules solaire hétérojonction en volume.
AMPS-1D	Analyse for Microelectronic and Photonic Structures–One Dimension
C <sub>60</sub>	Molécule de fullerène
P3HT	Poly (3-hexylthiophene).
PCBM	Phenyl-C61-butyric acid methyl ester.
MEH-PPV	Poly [2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène].
MDMO-PPV	Poly [2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène- vinylène].
PCPDTBT	Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b'] dithiophene-2,6-diyl]]
ITO	Indium thin oxyde
PCE	Power Conversion Efficiency
CdTE	Tellure de cadmium
CIS	Séléniure de cuivre et d'indium
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital.
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

## ملخص

### محاكات لمردودية الخلايا الشمسية المكونة من مواد عضوية.

تتمثل أهمية الطاقات المتجددة في عدم نفوذها, في نظافتها و عدم تأثيرها على الطبيعة. في مذكرة الماجستير الحالية, كان اهتمامنا يخص الطاقة الشمسية التي تتمثل في التحويل المباشر للأشعة الشمسية الى تيار كهربائي. توجد عدة أسهم تكنولوجية في هذا المجال, تتميز خاصة بالمواد الأولية المستعملة و مبدأ تحويل الطاقة الشمسية, لكن النسبة بين الكلفة والمردودية تبقى أهم حاجز للباحثين. حاليا اكتسبت تقنية تحويل الطاقة الشمسية باستعمال المواد العضوية أهمية معتبرة نظرا لقلّة تكاليف هذه المواد. بذلت مجهودات كبيرة لتحسين مردودية هذه الخلايا, لكن النتائج لازالت غير مرضية.

أنجز العمل الحالي بواسطة المحاكات و يتمثل في تنبؤ صفات الخلايا الشمسية العضوية, لهذا استعملنا البرنامج (AMPS-1D) المسخر من طرف جامعة (PENN Sylvania). لقد تطرقنا في هذه المذكرة لدراسة هيكلين مختلفين لخلايا شمسية عضوية متكونة من :

(PCBM : [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle.P3HT : poly (3-hexylthiophène))

لقد بذلنا مجهودات معتبرة لاستعمال البرنامج والتحصل على مردودية مناسبة. لقد أخذنا في دراستنا بعين الاعتبار عدة مؤشرات مثل سمك الخلية و درجة الحرارة. النتائج المتحصل عليها كانت مرضية و متناسبة مع المراجع.

الكلمات المفتاحية : خلايا شمسية, المحاكاة, مواد عضوية

## **Abstract**

### **Simulation Of Output Characteristics Of Organic Materials Based Solar Cells**

Renewable energies are particularly interesting. Indeed, they are permanent, clean and no dangerous for environment. In this work, we were interested by photovoltaic solar energy. It is obtained by direct conversion of solar rays into electricity. Many branches exist in this field. They are characterized by the employed materials and the involved technology. However, the ratio price/efficiency is the main problem. Actually, the branch organic materials become an interesting field of research because of their lower prices. However, the efficiency of these based solar cells are very low.

In this work, we have performed an investigation by simulation to predict the output characteristics of such solar cells. We have used the AMPS-1D software which has been released with the permission of Penn Sylvania State University. We have studied two structures where the active layer was based on poly(3-hexylthiophen) (P3HT) and [6-6]-phenyl-C61-butanoate of methyl (PCBM) materials. We have performed considerable efforts to run the program and obtain favorable efficiencies. Several parameters have been taken into account such as the thickness of the active layer and temperature. The obtained results were good and in agreement with literature.

**Key words:** solar cells, simulation, organic materials

## RESUME

### Simulation des performances des cellules solaires à base de matériaux organiques

Les énergies renouvelables sont particulièrement intéressantes. En effet, elles sont inépuisables, propres et ne produisant aucun impact sur l'environnement. Dans le cadre de ce mémoire de Magister, nous nous sommes intéressés à l'énergie solaire photovoltaïque. Elle est obtenue par conversion directe du rayonnement solaire en électricité. De nombreuses filières technologiques existent dans ce domaine. Elles se caractérisent aussi bien par les matériaux employés que par le principe de mise en œuvre. Cependant, le rapport prix/rendement reste le principal défi des chercheurs. Actuellement, la filière matériaux organiques commence à prendre de l'essor vu le coût faible de ces matériaux. Des efforts considérables sont donc fournis pour améliorer les performances des cellules à base de ces matériaux dont le rendement de conversion demeure non satisfaisant.

Notre travail a été réalisé par simulation, il consiste à prévoir les caractéristiques de sortie des cellules solaires organiques. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre le logiciel AMPS-1D qui nous a été fourni avec l'autorisation de l'université d'Etat de Penn Sylvanie. Nous avons étudié deux structures dont la couche active est à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et [6-6]-phényle-C61-butanoate de méthyle (PCBM). Nous avons fourni des efforts considérables pour mettre en œuvre le logiciel et aboutir à des rendements de conversion favorables. Plusieurs paramètres ont été pris en compte tels que l'épaisseur de la couche active et la température. Les résultats obtenus étaient satisfaisants et ils sont en accord avec la littérature.

**Mots clés:** cellules solaires, simulation, matériaux organiques