

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



Université Mohamed Seddik
BENYAHIA. Jijel
Faculté des Sciences et de Technologies
DEPARTEMENT : Electronique

Thèse présentée

Pour obtenir le Diplôme de Doctorat en Sciences
Spécialité : Electronique

Par
Mr ABADA Zakaria

Thème :

***Caractérisation et Modélisation de Cellules
Photovoltaïques Organiques à Base de Nouveaux
Matériaux Composés***

Mme S. MERABET	Maitre de conférences A	U.M.S.B	Présidente
Mr A. MELLIT	Professeur	U.M.S.B	Rapporteur
Mr. A. AISSAT	Professeur	U. de Blida1	Examineur
Mr. M. HATTI	Directeur de Recherche	UDES. Tipaza	Examineur

Année universitaire : 2019-2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُمَّ صَلِّ عَلَى

مُحَمَّدٍ

عَدَدَ مَا ذَكَرَهُ الذَّاكِرُونَ
وَوَغْفَلَ عَنْ ذِكْرِهِ الْغَافِلُونَ

ملخص:

على الرغم من كفاءتها المنخفضة في التحويل مقارنة بكفاءة الخلايا الشمسية القائمة على السليكون ، تقدم الخلايا الكهروضوئية العضوية (ك ض ع) آفاق مستقبلية حقيقية في مجال الطاقات المتجددة. ويرجع ذلك أساساً إلى المزايا الحقيقية التي يوفرها هذا النوع من الخلايا مثل المرونة والخفة وشبه الشفافية وانخفاض تكلفة الإنتاج. على مدى العقود الماضية ، ركزت العديد من الدراسات على استخدام مواد وهياكل جديدة لتحسين أداء الخلايا (ك ض ع). من بين أكثر الهياكل كفاءة ، يمكننا الاستشهاد بالمزيج المكون من خليط من البوليمرات المترافقة (المترعين) وجزيئات الفوليرين (المستقبلين) . تعد الخلية (ك ض ع) التقليدية المكونة من خليط متداخل من:

poly (3- hexylthiophène) / 6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (P3HT: PCBM)

من بين الخلايا الأكثر دراسة . هذا هو السبب في اختيار هذا الخليط في هذه الدراسة لتحسين المؤشرات الكهربائية لهذه الخلية من خلال الاعتماد على النمذجة البصرية تحت جوانب مختلفة مع مراعاة تأثير العوامل التكنولوجية والهيكلية للخلية (ك ض ع) على الأداء البصري.

تم تحسين هندسة الخلية (ك ض ع) P3HT:PCBM في أول الأمر باستعمال شكلية مصفوفة التحويل. الهدف هو وضع أقصى توزيع للمجال الكهرومغناطيسي في منتصف الطبقة النشطة ضوئياً لزيادة الامتصاص البصري في هذه الطبقة. سيتم استخدام الخلية المحسنة الناتجة كخلية مرجعية عند دراسة تأثير العوامل التكنولوجية (التي تتحكم في مورفولوجية الطبقة النشطة) على الخصائص البصرية للخلية (ك ض ع).

في الواقع ، أظهرت نمذجة تأثير نسبة الكتلة للخليط على الأداء البصري للخلية (ك ض ع) المحسنة وجود ارتباط قوي بين الزيادة في نسبة الكتلة بين P3HT و PCBM و زيادة الامتصاص في الطبقة النشطة. تظهر نتائج المحاكاة أن الطبقة النشطة ذات النسبة الكتلية 2: 1 تعطي أفضل الخصائص البصرية للخلية (ك ض ع).

علاوة على ذلك ، أظهرت نمذجة تأثير عملية التلدين على الخواص البصرية للخلية (ك ض ع) المحسنة ارتباطاً قوياً بين الزيادة في درجة حرارة التلدين للطبقة النشطة والزيادة في الامتصاص. يعزى هذا التحسن بشكل رئيسي إلى تبلور مادة البوليمر (P3HT) مما يؤدي إلى امتصاص π - π^* أفضل. تم الحصول على أفضل أداء لدرجة حرارة التلدين تساوي 140 درجة مئوية.

وأخيراً ، تم تحسين الخلية الترادفية P3HT: PCBM / pBBTDPP2: PCBM مع مراعاة ترتيب الخليطين فيما يتعلق ببعضهما البعض. تهدف المحاكاة إلى العثور على أفضل تكوين يعطي أعلى قيمة لمطابقة التيار « current matching » (المعيار الأكثر أهمية في مثل هذه الهياكل). تظهر نتائج المحاكاة معدل امتصاص ضوئي يغطي الطيف المرئي بأكمله ، والذي يظهر الميزة الحقيقية لاستخدام هذا النوع من البنية من أجل تحسين كفاءة الخلايا (ك ض ع).

الكلمات المفتاحية: الخلايا الكهروضوئية العضوية (ك ض ع) ، النمذجة البصرية ، شكلية مصفوفة التحويل ، مزيج P3HT: PCBM ، النسبة الكتلية ، درجة حرارة التلدين ، مزيج pBBTDPP2: PCBM ، البنية الترادفية ، مطابقة التيار

Résumé :

Malgré leurs rendements de conversion faibles comparés à celui des cellules solaires à base de silicium, les cellules photovoltaïques organiques (PVO) présentent de réelles perspectives d'avenir dans le domaine des énergies renouvelables. Ceci est principalement dû aux avantages réels qu'offre ce genre de cellules tels que la flexibilité, la légèreté, la semi-transparence et le coût de production faible.

Au cours des dernières décennies, de nombreuses études se sont concentrées sur l'utilisation de nouveaux matériaux et structures visant à améliorer les performances des cellules PVO. Parmi les structures les plus efficaces, on peut citer celle faites de mélanges de polymères conjugués (donneurs) et de molécules de fullerène (accepteurs) pour former des hétérojonctions en volume (BHJ). La cellule PVO conventionnelle composée de mélange interpénétré poly (3-hexylthiophène) / 6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (P3HT: PCBM) est parmi les cellules les plus étudiées dans la littérature.

C'est pourquoi il a été choisi, dans ce travail, d'optimiser les paramètres électriques de cette cellule en s'appuyant sur la modélisation optique sous différents aspects tenant compte de l'influence des paramètres technologiques et structurels de la cellule PVO sur ses performances optiques.

L'optimisation de la géométrie de la cellule PVO P3HT :PCBM a été, initialement effectuée en utilisant le formalisme de la matrice de transfert. Le but étant de placer le maximum de la distribution du champ électromagnétique au milieu de la couche photoactive afin d'augmenter l'absorption optique dans cette couche. La cellule optimisée résultante sera utilisée comme cellule de référence lors de l'étude de l'influence des paramètres technologiques contrôlant la morphologie de la couche active sur les propriétés optiques de la cellule PVO.

En effet, l'étude de l'influence du rapport massique du mélange interpénétré sur les performances optiques de la cellule PVO optimisée a montré l'existence d'un lien fort entre l'augmentation du rapport de masse entre le P3HT et le PCBM et l'augmentation de l'absorption dans la couche active. Les résultats de la simulation montrent que la couche active de rapport massique 2: 1 donne les meilleures propriétés optiques de la cellule PVO.

Par ailleurs, l'étude de l'influence du processus de recuit sur les propriétés optiques de la cellule PVO optimisée a montré une forte corrélation entre l'augmentation de la température de recuit de la couche active et l'augmentation de l'absorption. Cette amélioration est principalement attribuée à la cristallisation du matériau polymère (P3HT) conduisant à une meilleure absorption π - π *. La meilleure performance a été obtenue pour une température de recuit égale à 140°C.

Enfin, la cellule PVO tandem P3HT: PCBM / pBBTDPP2: PCBM a été optimisée en tenant compte de la disposition des deux cellules l'une par rapport à l'autre. La simulation visait à trouver la meilleure configuration donnant la densité de courant de court-circuit adaptée « current matching » la plus élevée (critère le plus important dans de telles structures). Les résultats de la simulation montrent un taux d'absorption couvrant tout le spectre du visible, ce qui présente un réel avantage d'utiliser ce type de structure afin d'améliorer le rendement des cellules PVO.

Mots clés : cellules PVO, modélisation optique, formalisme de la matrice de transfert, mélange P3HT: PCBM, rapport de masse, température de recuit, mélange pBBTDPP2 : PCBM, structure tandem, adaptation de courant

abstract:

Despite their low conversion efficiency compared to that in silicon-based solar cells, organic photovoltaic cells (OPV) present real future prospects in the field of renewable energies. This is mainly due to the many advantages offered by this kind of cells such as flexibility, lightness, semi-transparency and low production cost.

Over the past decades, many studies have focused on the use of new organic materials and structures to improve the performance of OPV cells. Among the most effective structures, we can mention that made of mixtures of conjugated polymers (donors) and fullerene molecules (acceptors) to form volume heterojunctions (BHJ). The conventional OPV cell composed of the interpenetrated mixture of poly (3-hexylthiophene) / 6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (P3HT: PCBM) is among the most studied cells in the literature.

This is why it was chosen, in this work, to optimize the electrical parameters of this cell using optical modeling under different aspects taking into account the influence of technological and structural parameters of the OPV cell on its optical performance.

The geometry of the P3HT: PCBM OPV cell was firstly optimized using the Transfer Matrix Formalism. The goal is to place the maximum distribution of the electromagnetic field in the middle of the photoactive layer in order to increase the optical absorption in this layer. The resulting optimized cell will be used as a reference cell when studying the influence of technological parameters controlling the morphology of the active layer on the optical properties of the OPV cell.

Indeed, the modeling of the influence of the mass ratio of the interpenetrated mixture on the optical performance of the optimized OPV cell has shown the existence of a strong link between the increase in the mass ratio (between the P3HT and the PCBM) and the increased absorption in the active layer. The simulation results show that the 2: 1 mass ratio active layer gives the best optical properties of the OPV cell.

Moreover, the modeling of the influence of annealing process on the optical properties of the optimized OPV cell has shown a strong correlation between the increase in the annealing temperature of the active layer and the increase in absorption. This improvement is mainly attributed to the crystallization of the polymer material (P3HT) leading to better π - π^* absorption. The best performance was obtained for an annealing temperature equal to 140 ° C.

Finally, the P3HT: PCBM / pBBTDPP2: PCBM tandem OPV cell has been optimized taking into account the arrangement of the two cells relative to each other. The simulation aimed to find the best configuration giving the highest “current matching” (the most important criterion in such structures). The results of the simulation show an absorption rate covering the entire visible spectrum, which constitute a real advantage of using this type of structures in order to improve the efficiency of OPV cells.

Key words: OPV cells, optical modeling, Transfer Matrix formalism, P3HT:PCBM blend, mass ratio, annealing temperature, pBBTDPP2: PCBM blend, Tandem structure, Current matching.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Allah le tout puissant qui m'a donné la santé, le courage et la patience afin de pouvoir accomplir ce modeste travail.

Je voudrais ensuite adresser toute ma gratitude au Directeur de ma thèse Monsieur Adel MELLIT, Professeur à l'université de Mohamed Seddik Ben Yahia. Jijel pour m'avoir proposé ce sujet pertinent. Je voudrais aussi le remercier pour son dévouement, sa patience, sa disponibilité et la motivation qu'il a su m'insuffler surtout dans les moments difficiles.

Je remercie sincèrement Madame S. MERABET, Maître de conférences A à l'Université de Mohamed Seddik Ben Yahia Jijel pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse.

Toute ma gratitude s'adresse aussi à Messieurs A. AISSAT, Professeur à l'Université Blida 1 et M. HATTI, Directeur de Recherche à l'Unité de Développement des Equipements Solaires. Tipaza qui m'ont fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Je remercie enfin tous ceux qui par leur soutien et motivation ont rendu possible la réalisation de ce travail. Je pense tout particulièrement à ma mère, à ma conjointe et mes enfants, à mes frères et sœur et à mes beaux-parents (un grand merci à « 3ami » Abdelhamid pour tout ce qu'il a accompli à l'égard de mon parcours scientifique). Qu'Allah vous bénissent tous.

A la mémoire de mon père décédé.

Mon éducateur, mon enseignant et mon modèle.

« Ô Allah, Toi Qui est tout puissant et Qui n'est pas vaincu, Ô Toi Qui domine tous les êtres par la contrainte de la mort, accorde-lui ta miséricorde et ton pardon et fais qu'il soit du nombre de ceux sur lesquels Tu as répandu tes bienfaits, à savoir, les Prophètes, les Véridiques, les Martyrs et les Justes ; ce sont là d'excellents compagnons. ».

Table des Matières

TABLE DES MATIERES	I
LISTE DES FIGURES	IV
LISTE DES TABLEAUX	VII
TABLE DES NOTATIONS	VIII
INTRODUCTION GENERALE	1
I GENERALITES SUR LE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE	5
I - 1 NOTIONS DE BASE SUR LE PHOTOVOLTAÏQUE	5
I - 1 - A SPECTRE SOLAIRE	5
I - 1 - B PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE SOLAIRE	7
I - 1 - C PRESENTATION DES DIFFERENTS TYPES DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	8
I - 1 - c - 1 Première génération	8
I - 1 - c - 2 Deuxième génération	9
I - 1 - c - 3 Troisième génération	9
I - 1 - c - 4 Quatrième génération	10
I - 2 PARAMETRES ELECTRIQUES D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE	11
I - 2 - A CARACTERISTIQUE DENSITE DE COURANT/TENSION $J(V)$	11
I - 2 - a - 1 Densité de courant de court -circuit (J_{cc})	12
I - 2 - a - 2 Tension en circuit ouvert (V_{co})	12
I - 2 - a - 3 Facteur de forme (FF)	12
I - 2 - a - 4 Rendement de conversion photovoltaïque η %	13
I - 2 - B RENDEMENT QUANTIQUE EXTERNE	13
I - 2 - C CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT	13
I - 3 PROPRIETES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES	15
I - 3 - A PRESENTATION DES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES	15
I - 3 - a - 1 Polymères conjugués	16
I - 3 - a - 2 Petites molécules	17
I - 3 - B ELECTRONS π ET ASPECT SEMI-CONDUCTEUR DANS LES MATERIAUX ORGANIQUES	18
I - 3 - C ETAPES DE LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES	21
I - 3 - c - 1 Absorption des photons dans la couche photoactive (η_A)	22
I - 3 - c - 2 Génération des excitons (η_{exc})	22
I - 3 - c - 3 Diffusion des excitons (η_{diff})	23
I - 3 - c - 4 Dissociation des excitons par transfert de charge (η_{TC})	23
I - 3 - c - 5 Transport des charges (η_{cc})	24
I - 3 - c - 6 Rendement quantique externe (η_{QE})	26
I - 3 - D DIFFERENTES STRUCTURES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES	27

I - 3 - d - 1 Structure générale	27
I - 3 - d - 2 La structure Schottky (Métal-Isolant-Métal)	28
I - 3 - d - 3 La Cellule bicouche	29
I - 3 - d - 4 Cellule composée d'un mélange interpénétré	32
I - 4 REALISATION ET CARACTERISATION DES CELLULES PVO	34
I - 4 - A TECHNIQUES D'ELABORATION DE LA CELLULE PVO	34
I - 4 - a - 1 Dépôt des couches minces	34
I - 4 - a - 2 Etapes de réalisation de la cellule PVO	36
I - 4 - B PROCEDES ET DISPOSITIFS DE CARACTERISATION	39
I - 4 - b - 1 Microscope électronique à balayage (MEB)	40
I - 4 - b - 2 Microscopie par force atomique (AFM) :	41
I - 4 - b - 3 Analyse structurale par Diffraction des Rayons X :	42
I - 4 - b - 4 Mesure de l'épaisseur et profil des couches minces.	43
I - 4 - b - 5 Spectroscopie d'absorption UV-Visible	44
I - 4 - b - 6 Caractéristiques courant-tension I-V	45
I - 4 - b - 7 Mesure HOMO-LUMO par électrochimie (voltamétrie cyclique) :	46
I - 5 ETAT DE L'ART DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES	47

CONCLUSION **51**

II OUTILS THEORIQUES DESTINES A LA MODELISATION OPTIQUE DES CELLULES PVO **53**

II - 1 RAPPELS THEORIQUES	53
II - 1 - A NATURE VECTORIELLE DES ONDES LUMINEUSES	53
II - 1 - B DESCRIPTION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE PLANE HARMONIQUE	54
II - 1 - C LES DIFFERENTS ETATS DE POLARISATION DE LA LUMIERE	55
II - 1 - c - 1 E n'a pas de direction privilégiée	55
II - 1 - c - 2 E reste le long d'une direction unique	55
II - 1 - c - 3 E décrit une ellipse	56
II - 1 - c - 4 Ondes TE et TM	57
II - 2 MATRICE CARACTERISTIQUE D'UN EMPILEMENT DE COUCHES MINCES (FORMALISME DE LA MATRICE DE TRANSFERT)	57
II - 3 ENERGIE DISSIPÉE	61
II - 4 TAUX DE GENERATION DES EXCITONS ET COURANT J_{cc}	63

CONCLUSION **65**

III OPTIMISATION OPTIQUE DE LA CELLULE PVO A BASE DE MELANGE INTERPENETRE P3HT :PCBM **67**

III - 1 DESCRIPTION DU PROGRAMME DE SIMULATION	68
III - 2 OPTIMISATION DE LA GEOMETRIE DE LA CELLULE PVO A BASE DE MELANGE INTERPENETRE P3HT : PCBM	69
III - 2 - A STRUCTURE DE LA CELLULE A OPTIMISER	69
III - 2 - B PROCEDURE	70
III - 2 - b - 1 Cellule non optimisée	70
III - 2 - b - 2 Cellule optimisée	73

CONCLUSION	77
<hr/>	
IV INFLUENCE DU RAPPORT DE MASSE ET DE LA TEMPERATURE DE RECUIR SUR LES PERFORMANCES DE LA CELLULE PVO OPTIMISEE	79
<hr/>	
IV - 1 INFLUENCE DU RAPPORT DE MASSE DU MELANGE INTERPENETRE SUR LES PERFORMANCES DE LA CELLULE PVO P3HT: PCBM	79
IV - 1 - A SIMULATION	81
IV - 1 - B DISCUSSION	82
IV - 2 INFLUENCE DU TRAITEMENT DE RECUIR SUR LES PERFORMANCES DE LA CELLULE PVO A MELANGE P3HT:PCBM	85
IV - 2 - A SIMULATION	86
IV - 2 - B DISCUSSION	89
CONCLUSION	89
<hr/>	
V OPTIMISATION OPTIQUE DE LA STRUCTURE TANDEM A BASE DES CELLULES P3HT: PCBM ET PBDTPP2: PCBM	91
<hr/>	
V - 1 PROPRIETES OPTIQUES DES CELLULES PVO A MELANGE PBDTPP2: PCBM	92
V - 1 - A PRESENTATION DU MATERIAU	92
V - 1 - B SIMULATION	93
V - 1 - C DISCUSSION	95
V - 2 STRUCTURE TANDEM BASEE SUR LES MATERIAUX A MELANGE INTERPENETRE P3HT: PCBM ET PBDTPP2: PCMB	97
V - 2 - A CONFIGURATIONS DE LA STRUCTURE TANDEM	97
V - 2 - B SIMULATION	98
V - 2 - C DISCUSSION DES RESULTATS	100
CONCLUSION	108
<hr/>	
CONCLUSION GENERALE	110
<hr/>	
REFERENCES	113

Liste des Figures

Chapitre I

Fig. I- 1 Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre [10].....	6
Fig. I- 2 Répartition spectrale du spectre solaire AM1.5 [12].....	6
Fig. I- 3 (a) Jonction p/n et zone de déplétion. (b) Principe de fonctionnement d'une cellule solaire... 7	
Fig. I- 4 Caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque [12]	11
Fig. I- 5 Circuit équivalent d'une (a) Cellule solaire dans le cas idéal, (b) Cellule solaire dans le cas réel (prenant compte de la résistance de série R_s et la résistance shunt R_{sh}).	14
Fig. I- 6 Exemples de polymères conjugués couramment utilisés dans le photovoltaïque organique (à gauche les familles et à droite les dérivés)	16
Fig. I- 7 Exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées tant qu'accepteurs dans les cellules photovoltaïques organiques	18
Fig. I- 8 (a) Hybridation SP2 des orbitales dans la molécule d'éthylène. (b) Recouvrement des orbitales 2pz dans la molécule de polyéthylène	18
Fig. I- 9 Configuration électronique de l'état fondamental et de l'état excité et de la fonction d'onde des orbitales HOMO et LUMO de la molécule d'éthylène	19
Fig. I- 10 Diagramme schématique de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la longueur de conjugaison, AE : affinité électronique, PI : potentiel d'ionisation [23].	20
Fig. I- 11 Les 5 étapes de la conversion photovoltaïque dans les semi-conducteurs organiques.....	21
Fig. I- 12 Conditions de dissociation des excitons par transfert de charges à l'interface donneur/accepteur.	24
Fig. I- 13 Mécanismes de déplacement des charges électriques dans un polymère organique (ici le poly thiophène). Notion polaron [29].	25
Fig. I- 14 Schéma d'un empilement constituant une cellule organique	28
Fig. I- 15 Représentation des niveaux d'énergies d'un contact ITO/Composé organiques (donneur ou accepteur)/ITO d'une cellule de type Schottky	29
Fig. I- 16 Schéma d'une hétérojonction planeaire (bicouche)	30
Fig. I- 17 Représentation des niveaux d'énergie d'une cellule bicouche de structure : contact ITO/Donneur/accepteur/Al.	31
Fig. I- 18 Schéma d'une hétérojonction de volume (mélange interpénétré).	32
Fig. I- 19 Diagramme de bandes de la cellule : ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM (mélange interpénétré) /LiF/ Al.....	33
Fig. I- 20 Schéma du bâti d'évaporation sous vide [45].	35
Fig. I- 21 Les différentes phases de dépôt à la tournette : (1) dépôt de la solution sur le substrat. (2) accélération du substrat et expulsion du fluide. (3) évaporation du solvant à vitesse constante [45].	35
Fig. I- 22 Structure d'une cellule photovoltaïque à base d'un réseau interpénétré	36
Fig. I- 23 Etapes de gravure de l'ITO [46].	37
Fig. I- 24 (a) Schéma d'un microscope électronique à balayage (MEB). (b) Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [46].	40
Fig. I- 25 Principe de fonctionnement du Microscope à Force Atomique (AFM) [46].	41
Fig. I- 26 Schéma d'un diffractomètre à RX [48].	43
Fig. I- 27 Profilomètre à stylet [49].	43
Fig. I- 28 Mesure de l'absorption optique (schéma simplifié) [49]	44
Fig. I- 29 Schéma de mesure des caractéristiques courant-tension [49].	45

Fig. I- 30 Configuration de la cellule électrochimique [47]	46
---	----

Chapitre II

Fig. II- 1 Représentation de l'onde électromagnétique.....	54
Fig. II- 2 Représentation d'une onde lumineuse non polarisée.	55
Fig. II- 3 Polarisation rectiligne de l'onde. (a) représentation transversale. (b) représentation dans l'espace et schématisation de la direction de polarisation θ	56
Fig. II- 4 Polarisation de l'onde lumineuse. (a) Onde elliptique. (b) Onde circulaire	56
Fig. II- 5 Représentation de l'onde transverse électrique. Polarisée « S ».....	57
Fig. II- 6 schématisation du système de matrices de transfert partielles appliqué à un empilement de couches minces attaqué par une onde plane	58
Fig. II- 7 Exemple du profil du module au carré normalisé du champ électromagnétique en fonction des longueurs d'onde (λ°) et de la profondeur de l' empilement (A°). L'empilement de la cellule étudiée est : ITO (96 nm) / PEDOT (45 nm) / Poly-fluorène (10 nm)/C60 (28 nm) / Al (100 nm).....	65

Chapitre III

Fig. III- 1 Schéma d'un empilement constituant la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT: PCBM	69
Fig. III- 2 Distribution du champ électrique normalisé $ E ^2$ en fonction de la profondeur et la longueur d'onde dans la cellule non optimisée.....	71
Fig. III- 3 Intensité du champ E pour des longueurs d'onde discrètes (cellule non optimisée).....	71
Fig. III- 4 Énergie dissipée Q dans l'empilement (cellule non optimisée).....	72
Fig. III- 5 Taux de génération des excitons (Cellule non optimisée).....	72
Fig. III- 6. Distribution du Champ électrique normalisé $ E ^2$ en fonction de la profondeur et de la longueur d'onde (cellule optimisée)	74
Fig. III- 7 Intensité du champ E pour les longueurs d'onde discrètes. (cellule optimisée).....	75
Fig. III- 8 Énergie dissipée Q dans l'empilement. (Cellule optimisée).	75
Fig. III- 9 Taux de génération des excitons. (Cellule optimisée).	76
Fig. III- 10 Comparaison de la fraction de lumière (a) absorbée (b) réfléchiée dans la couche photoactive entre la cellule PVO non optimisée et optimisée en fonction des longueurs d'ondes....	77

Chapitre IV

Fig. IV- 1 (a) L'indice de réfraction (simulé) et (b) Le coefficient d'extinction (extrait de la littérature) de la couche active à base de mélange P3HT: PCBM pour différents rapports de masse.....	80
Fig. IV- 2 Distribution du champ électrique normalisé $ E ^2$ en fonction de la profondeur pour une longueur d'onde de 500 nm et différents rapports de masse du mélange interpénétré de la couche active	81
Fig. IV- 3 Taux de génération des excitons dans la couche active en fonction du rapport de masse du mélange pour une longueur d'onde de 500 nm.....	83
Fig. IV- 4 Taux de génération des excitons dans la couche active en fonction du rapport de masse du mélange dans toute la région visible.....	84
Fig. IV- 5 Fraction de lumière absorbée dans la couche active dans toute la région visible pour différents rapports de masse de mélange	84

Fig. IV- 6 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la couche active à base de mélange P3HT: PCBM, à différentes températures de recuit, obtenues à partir de la mesure d'ellipsométrie spectrométrique (données à exploiter pour définir les matériaux de la couche active à différentes températures de recuit dans la base de données du logiciel).	86
Fig. IV- 7 Distribution du champ électrique normalisé $ E ^2$ en fonction de la profondeur pour une longueur d'onde de 500 nm pour différentes températures de recuit de la couche active.....	87
Fig. IV- 8 Taux de génération des excitons dans la couche active en fonction des températures de recuit du mélange dans toute la région visible.	88
Fig. IV- 9 Fraction de la lumière absorbée dans la couche active en fonction des températures de recuit du mélange.....	88

Chapitre V

Fig. V- 1 Constantes optiques n et k de: (a) P3HT: PCBM [95] (b) pBBTDPP2: PCBM (1: 2) et PFTBT: PCBM (1: 4) [93] (c) MDMO-PPV: PCBM (1: 4) [86] (d) PCDTBT: PCBM [97] mélange de matériaux. ...	93
Fig. V- 2 Fraction de l'éclairement absorbée dans la couche active pour les différents matériaux donneurs du mélange utilisés dans la simulation	95
Fig. V- 3 Diagramme schématique de la cellule tandem PVO simulée. (a) Cellule solaire tandem normale (NTSC). (b) Cellule solaire tandem inverse (RTSC).	98
Fig. V- 4 Pour la configuration NTSC: (a) Tracés 3D de J_{cc} de la cellule du Haut et J_{cc} de la cellule du Bas en fonction de d_{Haut} et d_{Bas} . (b) Délimitation du « Current Matching » en fonction de d_{Haut} et d_{Bas} . (c) Evolution de la valeur du « Current Matching » en fonction de d_{Haut} et d_{Bas}	101
Fig. V- 5 Pour la configuration RTSC: (a) Tracés 3D de J_{cc} de la cellule du Haut et J_{cc} de la cellule du Bas en fonction de d_{Haut} et d_{Bas} . (b) Délimitation du « Current Matching » en fonction de d_{Haut} et d_{Bas} . (c) Evolution de la valeur du « Current Matching » en fonction de d_{Haut} et d_{Bas}	102
Fig. V- 6 (a) et (c) Distributions calculées du module normalisé au carré du champ électrique optique $ E ^2$ à l'intérieur des configurations NTSC 167-133 nm et RTSC 72-192 nm respectivement (pour des longueurs d'ondes de 500 et 727 nm). (b) et (d) Fraction de lumière absorbée pour les configurations 167-133 nm NTSC et 72-192 nm RTSC respectivement.	107

Liste des tableaux

Chapitre IV

Tableau IV- 1 Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k en fonction du rapport massique de la couche active pour une longueur d'onde de 500 nm.....	81
Tableau IV- 2 J_{cc} calculé (sous un éclairage AM1.5 en supposant un rendement quantique interne de 100%) de la cellule PVO pour des rapports de masse de mélange distincts et pour $\lambda = 500$ nm.	83
Tableau IV- 3 J_{cc} calculé (100% d'efficacité quantique interne) pour des rapports de masse de mélange distincts dans la plage de lumière visible.	84
Tableau IV- 4 Densité de courant de court-circuit calculée J_{cc} (sous un éclairage AM1.5 en supposant une efficacité quantique interne de 100%) de la cellule PVO à des températures de recuit de mélange distinctes (dans toute la région visible).....	88

Chapitre V

Tableau V- 1 Cellule PVO optimisée pour différents matériaux donneurs du mélange de la couche active.	94
Tableau V- 2 Valeurs moyennes (sur l'ensemble du spectre visible) des constantes optiques pour les couches actives utilisées dans la simulation.	96
Tableau V- 3 Le « Current Matching » pour la configuration NTSC dans une gamme d'épaisseurs de couche active comprises entre 0-200 nm et $\Delta J_{cc} = \text{abs}(J_{cc} \text{ Haut} - J_{cc} \text{ Bas}) \leq 0.01 \text{ mA/cm}^2$	105
Tableau V- 4 Le « Current Matching » pour la configuration RTSC dans une gamme d'épaisseurs de couche active comprises entre 0-200 nm et $\Delta J_{cc} = \text{abs}(J_{cc} \text{ Haut} - J_{cc} \text{ Bas}) \leq 0.01 \text{ mA/cm}^2$	106

Table des notations

PVO	Photovoltaïque Organique
α	Coefficient d'absorption
d	Épaisseur du film
E_C	Bas de la bande de conduction
E_g	Largeur de la bande interdite
E_F	Niveau de Fermi
E_V	Haut de la bande de valence
W	Travail de sortie
η	Rendement de conversion photovoltaïque
EQE	Rendement quantique externe
IQE	Rendement quantique interne
J_{cc}	Densité de courant de court-circuit
J_S	Densité de courant de saturation en tension
P_{max}	Puissance maximale délivrée par la cellule
R_S	Résistance série
R_{SH}	Résistance shunt
V_{co}	Tension de circuit ouvert
V_{bi}	Potentiel de jonction
FF	facteur de forme de la cellule solaire
η_{TC}	l'efficacité de transfert de charges
η_{CC}	l'efficacité de collecte des charges libres aux électrodes
η_A	l'efficacité d'absorption du matériau
h	la constante de Plank
HOMO	l'Orbitale moléculaire occupée la plus élevée

LOMO	l'Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse
I_p	Potentiel d'ionisation
χ	Affinité électronique
L_{diff}	Longueur de diffusion des excitons
L_{cc}	Longueur de conduction des charges électriques
n	Densité d'électrons
p	Densité de trous
τ	Durée de vie des charges électriques
μ_n	Mobilité des électrons
μ_p	Mobilité des trous
E	Champ électrique
P3HT	poly (3-hexylthiophène)
PCBM	6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester
PEDOT: PSS	poly (3,4-éthylène dioxythiophène) dopé avec du poly (sulfonate de styrène))
MDMO-PPV	poly-[2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methyloxy]-para-phenylene-vinylene]
PFTBT	poly(9,9 0 -dioctyl-2,7- fluorine diylvinylene- co -2,5-thiophene)
PCDTBT	poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-ben-zothiadiazole)].
pBBTDPP2	poly[3,6-bis(40-dodecyl-[2,20]bithiophenyl-5-yl)-2,5-bis(2-ethyl-hexyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-] pyrrole-1,4-dione].

Introduction Générale

Introduction générale

Au cours des trois dernières décennies, le développement de semi-conducteurs organiques destinés à des applications photovoltaïques a conduit à des performances inattendues dans le domaine de la conversion de la lumière du soleil en électricité. De nouveaux matériaux et concepts ont, en effet, amélioré le rendement des cellules photovoltaïques organiques (PVO) à des records dépassant les 13% d'efficacité de conversion d'énergie en plein soleil [1].

Par ailleurs, cette nouvelle génération de cellules solaires présente de réelles perspectives d'avenir dans le domaine des énergies renouvelables. En effet, Contrairement au silicium dont les techniques de production sont dites « énergivores » nécessitant de très hautes températures, la fabrication des cellules photovoltaïques organiques (PVO) impose une consommation modérée en matière d'énergie induisant un faible coût financier. Aussi, cette génération de cellules solaires présente d'autres qualités fort intéressantes telles que la flexibilité, la légèreté et la semi-transparence.

Toutes ces qualités réunies ont permis aux cellules PVO d'ouvrir un champ de développement et d'innovation considérable. En effet, de nombreux objets de la vie quotidienne tels que véhicules, appareils nomades, équipements électroniques, etc. devront être dotés, dans un avenir proche, de modules solaires organiques et donc capables de produire eux-mêmes de l'énergie ce qui contribuera au déploiement et à la promotion de cette technologie [2]. Aussi, les procédés en solution (par exemple à partir d'encre ou de peintures) utilisés dans la fabrication des cellules PVO permettant de les réaliser sur de grandes surfaces et sur des substrats flexibles constituent un avantage réel de ce genre de technologie. Ceci rend l'intérêt, avant tout économique et pousse la communauté du solaire photovoltaïque à vraiment s'intéresser à ces matériaux prometteurs. L'évolution rapide de la recherche dans le domaine du PVO laisse présager que les matériaux organiques pourraient à moyen terme concurrencer le Silicium dans le marché commercial à condition de pousser dans la recherche de matériaux plus performants et stables dans le temps.

Parmi les structures les plus efficaces qui utilisent de nouveaux matériaux visant à améliorer les performances des cellules PVO, on peut citer celles faites de mélanges de polymères conjugués (donneurs) et de molécules de fullerène (accepteurs) pour former des hétérojonctions en volume (BHJ) [3, 4]. Cette configuration conduit à une augmentation du nombre d'interfaces Donneur / Accepteur de manière à occuper tout le volume de la couche active. Le but étant de surmonter la limitation de l'épaisseur de la couche active causée par la faible valeur de la diffusion des excitons, qui est la principale limitation des cellules PVO bicouches [5].

La cellule PVO composée de mélange interpénétré poly (3- hexylthiophène) / 6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (P3HT: PCBM) présente une performance supérieure ce qui la place parmi les cellules les plus étudiées dans la littérature. C'est la raison pour laquelle il a été choisi, dans ce travail, d'optimiser les paramètres électriques de cette cellule en s'appuyant sur la modélisation optique.

En effet, la modélisation optique des cellules PVO est importante pour donner un aperçu des propriétés optiques de ces structures. Ces propriétés sont, dans la plupart des cas, hors de portée des mesures expérimentales directes. Ainsi, l'optimisation de ces propriétés constitue un facteur décisif avant l'étape de réalisation technologique, compte tenu du très grand nombre de configurations possibles à réaliser dans l'expérimental. Plusieurs études se sont focalisées sur la modélisation optique des cellules PVO à base de mélange interpénétré poly (3-hexylthiophène) (P3HT) / 6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) [6,7,8,9] visant à améliorer leur performance en jouant sur la morphologie, les paramètres technologiques et la disposition de ce genre de cellules.

De tout ce qui a été dit plus haut et vu l'importance et l'aspect « actuel » du domaine PVO, il a été choisi d'optimiser les paramètres optiques de la cellule PVO à mélange interpénétré P3HT :PCBM. L'optimisation se fera sous différents aspects tenant compte de l'influence des paramètres technologiques et structurels de la cellule PVO sur ses performances optiques.

Notre thème de recherche s'intitule : « Caractérisation et Modélisation de Cellules Photovoltaïques Organiques à Base de Nouveaux Matériaux Composés ». Le manuscrit est divisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des notions élémentaires du photovoltaïque organique :

- En premier lieu, les notions de base concernant le photovoltaïque en général sont exposées en mettant en avant les paramètres électriques caractérisant le fonctionnement d'une cellule solaire et permettant d'estimer sa performance.
 - Dans une deuxième partie, la nature des semi-conducteurs organiques utilisés dans le PVO ainsi que les principales structures de cellules PVO présentes dans la littérature sont définis.
 - Les techniques d'élaboration et de caractérisation des cellules PVO sont ensuite présentées. Elles seront suivies par une présentation de l'état de l'art des rendements de conversion photoélectrique des cellules PVO visant à repérer les axes de recherche principaux suivis dans la littérature pour développer cette filière.
- Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des outils théoriques qui seront utilisés lors de l'optimisation des propriétés optiques des cellules PVO dans les chapitres de simulation. En effet, vu le caractère très fin des épaisseurs des couches constituant les cellules PVO, l'utilisation de la théorie des couches mince lors du calcul des propriétés optiques de la cellule est de mise. Ainsi, le formalisme de la matrice de transfert est présenté menant au calcul des grandeurs spécifiques à la conversion photovoltaïque telles que le profil du champ électromagnétique, la répartition de la puissance dissipée, le taux de génération des excitons et la valeur de la densité du courant de court-circuit.
- Le troisième chapitre est consacré à l'optimisation des paramètres optiques de la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT :PCBM. En effet, après une brève présentation du programme de simulation, il sera question d'optimiser la géométrie de la cellule PVO en ajustant ses différentes épaisseurs afin de maximiser le champ électrique dans la couche active P3HT :PCBM. Ceci contribuera à maximiser le rendement d'absorption de la cellule. La densité du courant de court-circuit est calculée en supposant un rendement quantique interne égal à 1. La cellule optimisée sera utilisée dans les chapitres suivants comme cellule de référence.
- Le quatrième chapitre met en avant l'influence des paramètres technologiques contrôlant la morphologie de la couche active (tels que le rapport de masse du mélange interpénétré et la température du traitement de recuit) sur les propriétés optiques de la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT :PVBM afin d'optimiser ses performances optiques. Il faut noter que la simulation optique réalisée dans ce chapitre utilise comme cellule PVO de référence celle optimisée dans le chapitre III.

➤ Le cinquième chapitre est consacré à l'optimisation optique de la structure tandem formée par les cellules photovoltaïques organiques basées sur les mélanges interpénétrés P3HT:PCBM (couche active de la cellule optimisée) et pBBTDPP2:PCBM. Il vise à montrer l'influence de la disposition des deux cellules l'une par rapport à l'autre sur le rendement de la structure tout en mettant en avant l'avantage réel de l'utilisation de ce genre de structures à savoir l'élargissement du spectre de lumière absorbé par la structure tandem vers tout le spectre du visible. Ceci contribuera sûrement à améliorer la performance optique de la structure.

Chapitre I :

Généralités sur le Photovoltaïque Organique

I Généralités sur le photovoltaïque organique

Dans ce chapitre, un résumé des notions élémentaires sur le photovoltaïque organique est présenté. Pour ce faire, il a été adopté la stratégie suivante :

Dans un premier temps, des notions de base concernant le photovoltaïque en général sont exposées. En effet, le principe de conversion photovoltaïque est présenté ainsi qu'un passage en revue des différentes générations de cellules solaires connues à ce jour. Aussi, un bilan des différents paramètres électriques caractérisant le fonctionnement d'une cellule solaire et permettant d'estimer sa performance est dressé.

Dans une deuxième partie, une définition générale de la nature des semi-conducteurs organiques est présentée. En effet, une description du principe de conversion photovoltaïque organique ainsi que les différents types de matériaux organiques utilisés dans le domaine du photovoltaïque et leurs propriétés électriques et optiques est fournie. En plus, un bilan des principales structures de cellules PVO présentes dans la littérature, ainsi que leurs avantages et inconvénients est proposé.

Dans une troisième partie, les techniques d'élaboration des cellules PVO en l'occurrence les techniques de dépôt des couches minces ainsi que les procédés de caractérisation des cellules photovoltaïques sont résumées mettant en avant leurs importance et domaine d'application.

Enfin, un état de l'art des rendements de conversion photoélectrique des cellules photovoltaïques organiques est dressé.

I - 1 Notions de base sur le photovoltaïque

I - 1 - a Spectre solaire

Le Soleil pouvant être classé dans la catégorie des corps noirs, son spectre reçu à l'extérieur de notre atmosphère (fig. I-1) est comparable à celui d'un corps à la température de 5800°K. Selon les normes internationales ASTM, le terme AM_x (air mass) désigne la masse

d'air et l'indice x fait référence à la distance traversée par les rayons lumineux (supposés unidirectionnels) avant d'atteindre la surface de la terre. Le nombre x est défini par la relation :

$$x = \frac{1}{\sin\theta} \quad (\text{I- 1})$$

Où θ est l'angle en radian entre le rayon lumineux incident et l'horizon [10,11]. Lorsque le soleil est, par exemple, au zénith, $\theta = 90^\circ$: $x = \frac{1}{\sin 90} = 1$ donc on écrira AM_1 . Le spectre solaire AM_0 de masse d'air nulle fait référence au spectre incident reçu avant la couche atmosphérique.

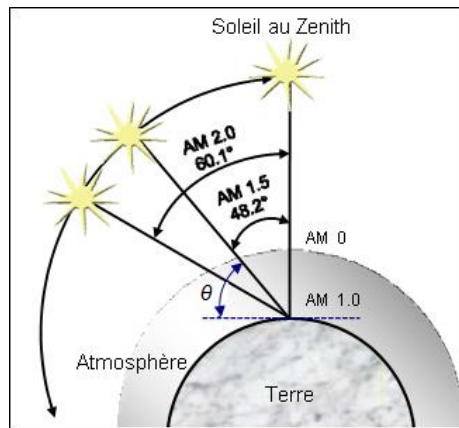


Fig. I- 1 Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre [10]

Le spectre solaire $AM_{1.5}$ (qui correspond à un angle $\theta = 41.8^\circ$) est composé de 3~4 % de lumière ultraviolette (< 390 nm), de 45 % de lumière visible (390-750 nm) et de 52 % de lumière infrarouge [Proche IR (750- 1400 nm) = 38 % et IR Lointain (> 1400 nm) = 14%] [10, 11]. Il est principalement utilisé pour caractériser les cellules photovoltaïques. La répartition spectrale du spectre solaire $AM_{1.5}$, pour une densité de flux de $1000\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ est donnée en fig. I- 2 [12].

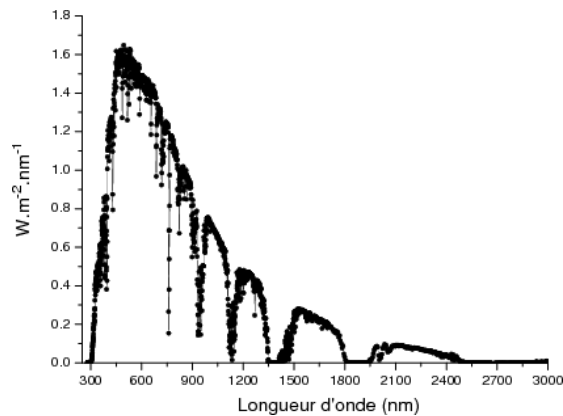


Fig. I- 2 Répartition spectrale du spectre solaire $AM_{1.5}$ [12]

I - 1 - b Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

L'effet photovoltaïque consiste en la conversion de l'énergie solaire en électricité. En effet, l'éclairement d'un matériau semi-conducteur va provoquer la création et la transmission des charges électriques positives et négatives. Le semi-conducteur est composé de deux parties. L'une dopée n présentant un excès d'électrons et l'autre dopée p présentant un déficit en électrons. La mise en contact des deux parties (lors de la phase de réalisation) va générer la diffusion des électrons en excès du matériau n dans le matériau p . Ceci va engendrer la création d'une zone appelée zone de charge d'espace au niveau de la jonction entre ces deux matériaux. (Fig. I-3-a).

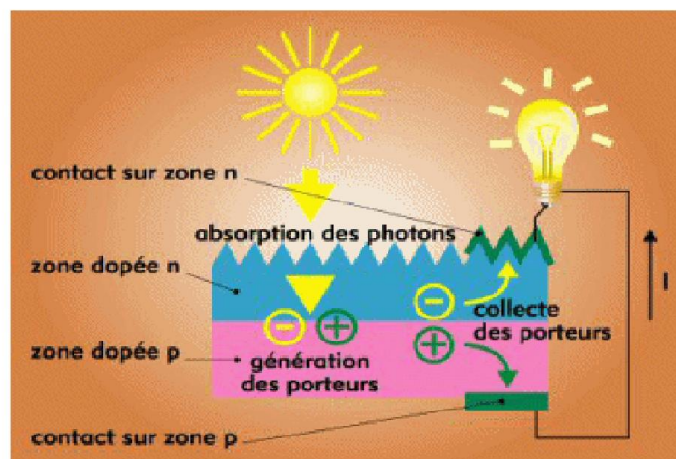
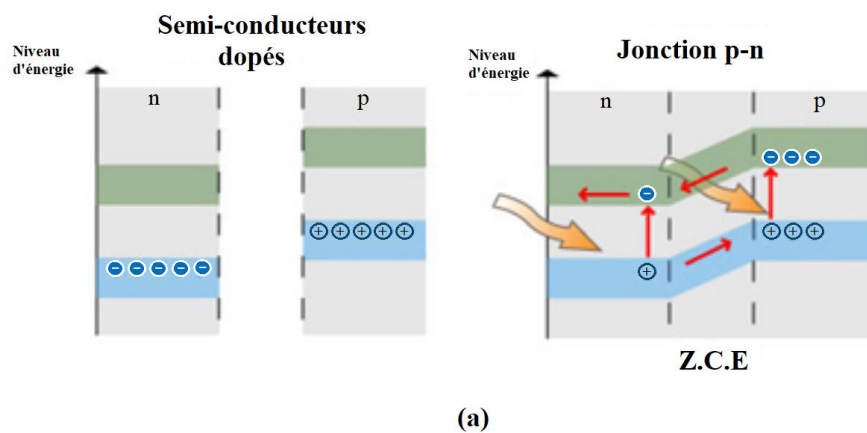


Fig. I- 3 (a) Jonction p/n et zone de déplétion. (b) Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.

Cette région (zone de déplétion) est caractérisée par une partie chargée positivement (du côté n) et l'autre chargée négativement (du côté p). Ceci va favoriser la création d'un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p . d'où la formation d'une jonction $p-n$.

L'ajout des contacts métalliques sur les zones n et p , permet la formation d'une diode. Lors de l'éclairement de cette dernière, le photon d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite va libérer un électrons en le faisant passer de la bande de valence vers la bande de conduction créant par la même occasion un trou. Une paire électron-trou est ainsi créée. De ce fait, si une charge est placée aux bornes de la diode (ou cellule solaire), les électrons de la zone n rejoindront les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule (fig. I-3-b). Ceci est en résumé le principe de la conversion photovoltaïque.

I - 1 - c Présentation des différents types de cellules photovoltaïques

Depuis la découverte de l'effet photovoltaïque en 1839 par le physicien français Antoine Becquerel, la recherche dans le domaine du photovoltaïque n'a cessé d'évoluer ayant pour but d'augmenter le rendement de conversion photoélectrique des dispositifs tout en abaissant leur coût de production. En fonction des développements technologiques recensés dans la littérature, on peut énumérer quatre générations de cellules photovoltaïques : [13]

I - 1 - c - 1 Première génération

Ce type de cellule est le plus utilisé dans le secteur commercial. Le matériau principalement utilisé est le silicium. Sa technologie peut être divisée en deux parties : les cellules en silicium monocristallin et celles en silicium polycristallin.

La technologie du monocristallin offre le meilleur rendement commercial (150 Wc/m²) et en laboratoire (avoisinant les 25% [14]). Cependant, son coût de production est très élevé comparé à la technologie du polycristallin ce qui limite son domaine d'application.

Les cellules commerciales à silicium polycristallin, quant à elles, présentent des rendements avoisinant les 16 % [15] ce qui leur permet d'occuper la plus grande part du marché mondial (plus de 60%).

Le coût de purification du silicium, étant très onéreux, il constitue un frein sérieux à la commercialisation grand public des cellules photovoltaïques. Pour réduire cet handicap, plusieurs programmes de recherche tentent de développer de nouveaux procédés de production le moins énergétique possible à partir du silicium polycristallin.

I - 1 - c - 2 Deuxième génération

Appelé aussi « thin films », ce genre de cellules est fabriqué à partir de matériaux tels que le silicium amorphe (a-Si), le diséléniure de cuivre indium (CIS) et le tellure de cadmium (CdTe). Le principe de production consiste à déposer directement le semi-conducteur sur le substrat ce qui permet d'éliminer l'étape de transformation du silicium en « wafers » (étape très éprouvante du point de vue énergétique). Ceci rend la technique moins chère que la première génération au dépend d'un rendement de conversion plus faible (6-7% en commercial et 14% en labo). Il est aussi à déplorer la toxicité de certains éléments utilisés dans ce genre de cellules tels que le Cadmium.

Parmi les avantages offerts par ce genre de cellules, on peut citer :

- Coût de fabrication Moins élevé.
- Moins polluant à la fabrication.
- Fonctionnent sous éclairage faible.
- Moins sensible à l'ombrage et aux élévations de température.
- Possibilité de créer des panneaux souples.
- Panneaux légers.

Cependant, en comparaison avec les cellules de la 1^{ère} génération, plusieurs inconvénients sont à déplorer à savoir :

- Rendement global plus faible.
- Rendement moindre sous éclairage direct.
- Diminution de performance avec le temps plus importante.
- Toxicité de certains matériaux utilisés

I - 1 - c - 3 Troisième génération

Caractérisés par leurs rendements élevés, les cellules de la 3^{ème} génération ont adopté plusieurs concepts innovants à savoir :

- Les Cellules Pérovskites à caractère hybride (organique-inorganique). Elles présentent en plus de leur rendement élevé (supérieur à 20 % [15]), un faible coût de production. Leur instabilité et leur faible résistance aux agents extérieurs (tels que l'eau et la température) constitue un sérieux handicap pour ce genre de cellules.

- Les cellules multi-jonctions constituées par la superposition de plusieurs cellules aux propriétés optiques différentes (permettant une absorption plus large du spectre solaire). Ce type de cellules est principalement commercialisé pour des applications spatiales avec des rendements sous concentration au-delà des 30 % [14].
- Les Cellules à concentration permettant d'utiliser des photons à basse énergie (qui ne sont habituellement pas absorbés par la cellule).

I - 1 - c - 4 Quatrième génération

Elles sont constituées par les cellules photovoltaïques organiques. Ces dernières ont la particularité d'avoir au moins la couche active constituée de molécules organiques. Le principe de fonctionnement de ces cellules est différent de celui des cellules inorganiques et leur rendement de conversion est faible comparé aux autres générations. Cependant, leur développement constitue une tentative de réduction du coût de l'électricité photovoltaïque. En effet, cette génération présente l'avantage d'être moins chère à produire (coût de réalisation estimé à moins de 1\$/W) en plus d'avoir des structures plus fines et flexibles.

Parmi les avantages offerts par ce genre de cellules on peut citer :

- Légèreté et Flexibilité des matériaux organiques tout en étant moins fragiles que leurs homologues inorganiques. Ces derniers devant être déposés sur des substrats plans et rigides.
- Facilité de fabrication et économie en énergie.
- Solubilité des matériaux organiques ce qui leur permet d'être imprimés sur des matériaux divers.
- La transparence permettant l'exploitation de ce genre de cellules dans un environnement de faible luminosité ainsi que leur insertion dans des éléments architecturaux tels que la menuiserie (fenêtres, porte...) ou sur des éléments (toitures, parois...).

Cependant, plusieurs inconvénients sont à déplorer dans ce genre de cellules. On peut citer :

- Absorption limitée : l'énergie du Gap dans les polymères semi-conducteurs étant généralement supérieure à 2eV, la longueur d'onde d'absorption maximale est de 620 nm ce qui limite l'absorption du rayonnement solaire à un maximum de 30%.

- Rendement de conversion limité vu le processus de conversion complexe qui est contrôlé par plusieurs facteurs tels que la dissociation des excitons à l'interface donneur/accepteur et le transport des charges créées.
- Instabilité dans le temps : les matériaux organiques utilisés en l'occurrence les polymères ont tendance à se dégrader au contact avec l'oxygène O_2 et l'eau H_2O , ce qui amène à une dégradation à l'air libre en quelques heures. La solution idéale étant de procéder à une encapsulation de la cellule réalisée au risque de perdre l'un des avantages principaux qui est la flexibilité.

I - 2 Paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque

Dans cette section, les paramètres électriques caractérisant la cellule photovoltaïque seront abordés. A savoir la caractéristique courant/tension, le rendement quantique externe et le schéma électrique équivalent. En effet, ces paramètres donnent une idée globale sur les paramètres électriques des différentes couches constituant la cellule ainsi que ses propriétés intrinsèques. Aussi, ils permettent d'estimer sa performance.

I - 2 - a Caractéristique densité de courant/tension $J(V)$

Elle constitue le moyen le plus pratique pour caractériser les paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque permettant de calculer son rendement externe de conversion photoélectrique. La [fig.I-4](#) illustre un exemple de la caractéristique $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque.

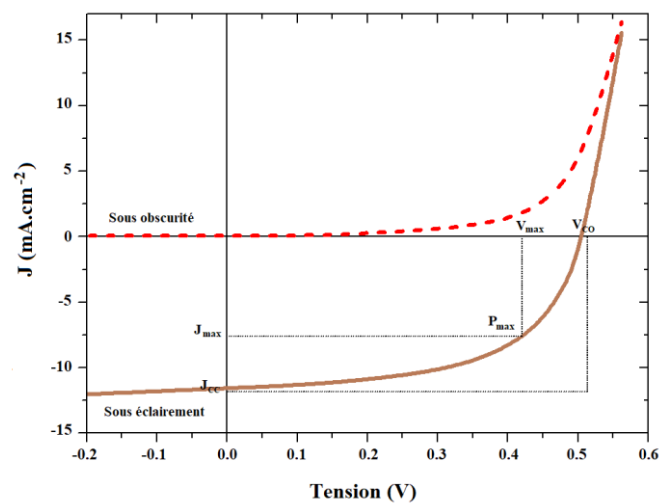


Fig. I- 4 Caractéristique $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque [12]

La courbe en pointillés représente la mesure sous obscurité. A partir de cette dernière, les propriétés intrinsèques du matériau sont déterminées. La courbe en trait plein représente, quant à elle, la densité de courant en fonction de la polarisation dans le régime illuminé. Sous illumination, la cellule délivre du courant. On peut alors déduire de la courbe courant-tension obtenue les paramètres suivants :

I - 2 - a - 1 Densité de courant de court -circuit (J_{cc})

Elle représente le courant I_{cc} , délivré par la cellule, divisé par sa surface. Elle est exprimée en mA/cm². Elle correspond à l'absorption de l'éclairement par la couche active sans application de tension aux bornes de la cellule.

J_{cc} dépend principalement du gap énergétique, de la densité de charges photogénérées et de leur mobilité dans le matériau de la couche active [16,17,18]. Elle est donnée par l'équation I-2.

$$J_{cc} = ne\mu E/S \quad (\text{I- 2})$$

Où :

- n est la densité de porteurs de charges (positives et négatives)
- e est la charge élémentaire
- μ est la mobilité
- E est le champ électrique interne
- S est la surface de la cellule

I - 2 - a - 2 Tension en circuit ouvert (V_{co})

Elle représente la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule. Elle est fortement influencée par les interfaces formées entre les matériaux constituant la couche photoactive et les électrodes [16].

I - 2 - a - 3 Facteur de forme (FF)

Il représente le rapport entre la puissance maximale P_{max} pouvant être délivrée par la cellule et le produit ($J_{cc} \times V_{co}$) (fig. I-4). Il est exprimé par l'équation I-3.

$$FF = \frac{P_{max}}{(J_{cc} \times V_{co})} = \frac{(J_{max} \times V_{max})}{(J_{cc} \times V_{co})} \quad (I- 3)$$

I - 2 - a - 4 Rendement de conversion photovoltaïque η %

Il représente le rapport entre la puissance pouvant être délivrée par la cellule $P_{max} = (J_{max} \times V_{max})$ et la puissance lumineuse incidente P_{inc} [W.m⁻²].

η % est donné par l'équation I-4 [16,19] :

$$\eta\% = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = FF \times V_{co} \times \frac{J_{cc}}{P_{inc}} \quad (I- 4)$$

I - 2 - b Rendement quantique externe

Le rendement quantique externe (*EQE*) est le paramètre qui permet d'évaluer le mieux l'efficacité de la cellule [20]. En effet, il correspond au rapport entre le nombre des électrons collectés dans les conditions de court-circuit et le nombre des photons incidents. Il est donné par l'équation I-5 :

$$EQE = \frac{hc}{e} \times \frac{J_{cc}}{P \times \lambda} = 1.24 \times \frac{J_{cc}}{P \times \lambda} \quad (I- 5)$$

Où :

- P est l'éclairement reçu par unité de surface de la cellule (W/ cm²).
- c est la vitesse de la lumière (µm/s).
- h est la constante de Planck.
- λ est la longueur d'onde monochromatique.

De l'équation I-5 on peut calculer la densité de courant J_{cc} pour chaque longueur d'onde. La densité de courant J_{cc} totale de la cellule est obtenue en intégrant sur toutes les longueurs d'ondes d'où l'équation I-6 :

$$J_{cc} = \int P_{inc(photons/cm^2/nm)} \lambda(nm) \left(\frac{EQE}{1240} \left[\frac{1}{watt \times nm} \right] \right) d\lambda(nm) \quad (I- 6)$$

I - 2 - c Circuit électrique équivalent

Il permet de représenter tous les paramètres électriques dans une cellule solaire sur un même schéma électrique représentatif. [21].

Dans l'obscurité, la diode suit le comportement d'une diode passive. Le courant qui circule dans la cellule est exprimé par l'équation I-7 :

$$I_d = I_s \left[\exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (\text{I-7})$$

Où :

- I_s est le courant de saturation sous polarisation inverse,
- $V = V_{\text{appliquée}} - V_{bi}$ (V_{bi} barrière de potentiel interne).
- n est le facteur d'idéalité compris entre 0 et 1.

Selon la tension appliquée (supérieure ou inférieure à une tension seuil), la diode peut être passante ou bloquée.

Cependant, et sous éclaircissement, la cellule solaire classique est représentée par le circuit électrique équivalent illustré dans la fig. I-5.

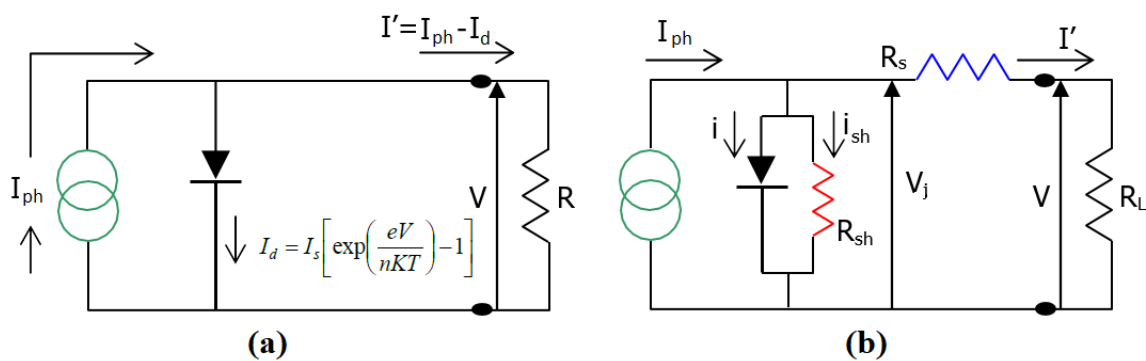


Fig. I-5 Circuit équivalent d'une (a) Cellule solaire dans le cas idéal, (b) Cellule solaire dans le cas réel (prenant compte de la résistance de série R_s et la résistance shunt R_{sh}).

Sous illumination incidente, la cellule est considérée comme une source de courant. Les pertes dues aux résistances série R_s (résistivité des électrodes et interfaces électrode/semi-conducteur) et shunt R_{sh} (résistivité des matériaux en volume) de la cellule sont schématisées sur la fig. I-5-b. Il est à noter que :

- R_s dépend principalement des résistances de contact et de la résistance de la couche active. Elle est déterminée au point V_{co} . Elle correspond à l'inverse de la pente de la courbe $I-V$ au point $(V > V_{co}, 0)$ (fig. I-4).
- R_{sh} représente physiquement le courant de fuite. Elle est déterminée au point J_{cc} . Elle correspond à l'inverse de la pente de la courbe $I-V$ au point $(0, J_{cc})$ (fig. I-4).

La tension V est donnée par l'équation I-8 [22].

$$V = V_j - R_s \dot{I} \quad (\text{I- 8})$$

Où V_j est la tension à travers la jonction. En utilisant la loi des nœuds, le courant débité par une telle cellule est donné par l'équation I-9.

$$\dot{I} = I_{ph} - i - I_{sh} = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{qV_j}{nKT}\right) - 1 \right] - \frac{V_j}{R_{sh}} \quad (\text{I- 9})$$

$$\dot{I} = I_{ph} - i - I_{sh} = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{q(V + R_s \dot{I})}{nKT}\right) - 1 \right] - \frac{V + R_s \dot{I}}{R_{sh}} \quad (\text{I- 10})$$

Dans un cas idéal : $R_s \approx 0$ et $R_{sh} \rightarrow \infty$. En supposant que $R_s \ll R_{sh}$, l'équation I-10 est simplifiée et devient celle du circuit équivalent d'une cellule idéale sans perte [22] (l'équation I-11):

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

I - 3 Propriétés des cellules photovoltaïques organiques

Comme il a été mentionné un peu plus haut, les cellules PVO suscitent un intérêt particulier au cours des deux dernières décennies. Ceci est dû principalement à la panoplie d'avantages offerts par cette nouvelle génération. Ce qui pousse à étudier ce genre de cellules afin de définir la nature et les propriétés électriques des semi-conducteurs organiques utilisés tout en assimilant le principe de fonctionnement et les différentes structures présentées dans la littérature.

I - 3 - a Présentation des semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques sont des matériaux composés de molécules à base de carbone dont les propriétés électriques sont similaires à leurs homologues inorganiques à savoir une conduction par les électrons et les trous ainsi que la présence d'une bande interdite.

Cependant, la nature ou le type du semi-conducteur organique est principalement déterminée par son affinité électronique. Ainsi, les semi-conducteurs de type p (donneurs d'électrons) sont caractérisés par une faible affinité électronique et une valeur élevée de la mobilité des trous (μ_p) par rapport à celle des électrons (μ_n). Par contre, les semi-conducteurs

de type n (accepteurs d'électrons) sont caractérisés par une forte affinité électronique et une valeur élevée de la mobilité des électrons (μ_n) par rapport à celle des trous (μ_p). Selon leur type, les matériaux semi-conducteurs organiques sont classés en deux catégories : les polymères conjugués (principalement utilisés tant qu' donneurs d'électrons) et les petites molécules (principalement utilisées tant qu'accepteurs d'électrons).

I - 3 - a - 1 Polymères conjugués

Par définition, le polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères.

Cependant, l'effet de la conduction électrique dans un polymère semi-conducteur est principalement dû à l'effet de conjugaison présent dans sa structure. En effet, c'est l'alternance de liaisons simples et doubles dans la macromolécule qui assure le phénomène de conduction de charges dans ce genre de semi-conducteurs.

Comme cité plus haut, les polymères conjugués sont des donneurs d'électrons en majorité. Ils sont divisés en trois familles principales (voir [fig. I-6](#)) :

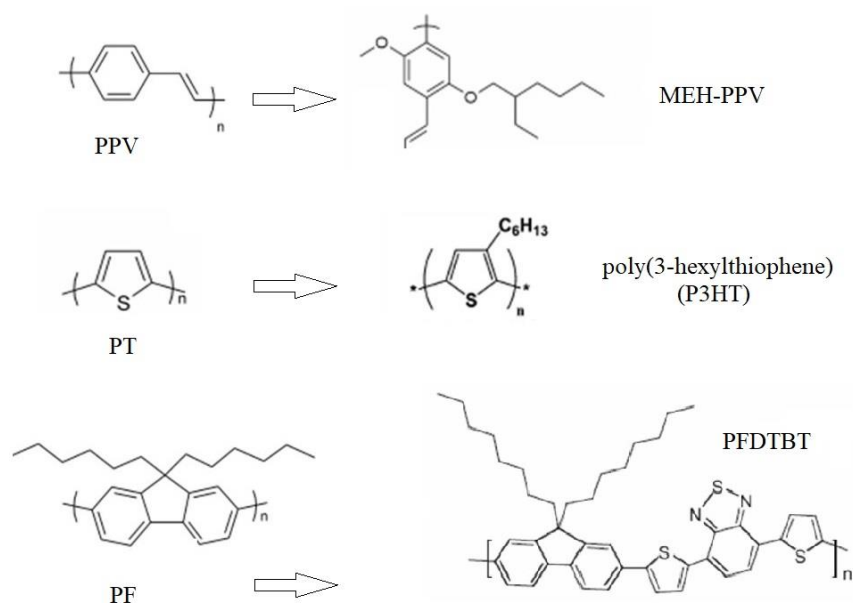


Fig. I-6 Exemples de polymères conjugués couramment utilisés dans le photovoltaïque organique (à gauche les familles et à droite les dérivés)

- Les poly(p-phenylene vinylene) (PPV) : parmi les dérivés les plus connus, on peut citer : le poly[2- methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) et le poly[2-methoxy- 5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1-4-phenylene vinylene] (MDMO-PPV).
- Les polythiophènes (PT) obtenus par la polymérisation des thiophènes. Les dérivés les

plus connus sont le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et le poly(α -sexithiophène).

- Les polyfluorènes parmi lesquels le poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene) -alt-5,5-(4,8,7,8-di-2-thienyl-2,8,18,38-benzothiadiazole)] (PFDTBT) est un dérivé.

Il est utile de mentionner que les polymères conjugués peuvent être dopés (dopage de type p) pour accentuer leur faculté de donneurs d'électrons. Le dopage consiste à enlever des électrons (par oxydation) au squelette carboné de la structure du semi-conducteur.

I - 3 - a - 2 Petites molécules

Ces matériaux sont caractérisés par leur faible masse moléculaire qui ne dépasse pas quelques milliers d'unités de masse atomique. Ils sont généralement déposés par évaporation thermique.

Cependant, parmi la variété des matériaux organiques à petites molécule, quelques-uns seulement sont utilisés dans le domaine du photovoltaïque organique tant qu'accepteurs d'électrons. Ceci peut s'expliquer par le fait que le semi-conducteur organique de type n choisi doit répondre au cahier de charge imposé par la cellule photovoltaïque organique à savoir :

- Une mobilité élevée des électrons.
- Une affinité électronique (χ_A) plus élevée que celle du semi-conducteur organique donneur : $\chi_{\text{accepteur}} > \chi_{\text{donneur}}$.
- Une affinité électronique (χ_A) très proche du travail de sortie de la cathode (W_{cathode}).

Parmi les rares semi-conducteurs à petites molécule qui répondent favorablement à ce cahier de charge, la molécule C₆₀ appelée fullerène avec son dérivé soluble appelé PCBM constituent les deux grands standards des semi-conducteurs organiques de type n utilisés dans le photovoltaïque organique.

Il faut rappeler que le fullerène est un matériau organique composé de 60 atomes de carbone dont la forme sphérique est proche de celle d'un ballon de football (fig. I-7). Il a été découvert par H. Kroto, R. Smalley et R. Curl ce qui leur a valu le prix nobel de chimie en 1996. Ce matériau présente une affinité électronique très élevée en plus d'une bonne mobilité de charges et une bonne longueur de diffusion excitonique.

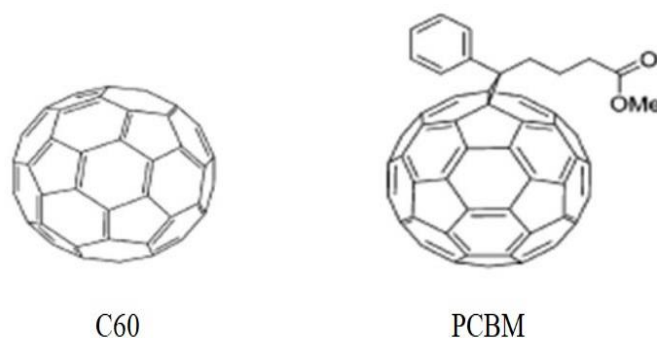
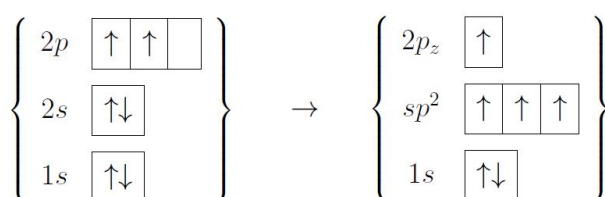


Fig. I-7 Exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées tant qu'accepteurs dans les cellules photovoltaïques organiques

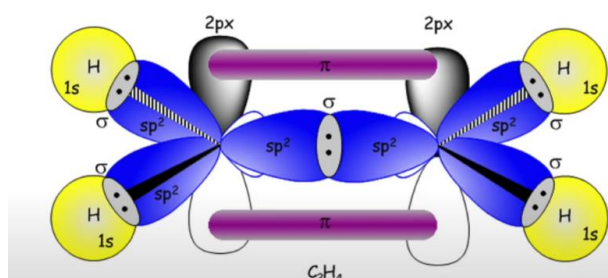
De ce qui a été mentionné plus haut, on peut conclure que les cellules PVO étudiés dans la littérature sont dans la plupart du type Polymère conjugué / Fullerène.

I - 3 - b Electrons π et aspect semi-conducteur dans les matériaux organiques

Le phénomène de conduction électrique dans les semi-conducteurs organiques est différent de celui présent dans leurs homologues inorganiques. Pour bien expliquer le phénomène, prenons l'exemple de la molécule de l'éthylène ([fig. I-8](#)).



(a)



(b)

Fig. I-8 (a) Hybridation SP2 des orbitales dans la molécule d'éthylène. (b) Recouvrement des orbitales 2p dans la molécule de polyéthylène

L'éthylène est une molécule plane constituée de deux carbones hybridés sp^2 . Si on revient à la configuration électronique initiale du carbone, on peut constater qu'elle est donnée par : $1s^2 2s^2 2p^2$. Cependant, lors de la formation de la molécule d'éthylène, trois orbitales

hybrides sp^2 sont obtenues, contenant chacune un électron. Ces orbitales sont situées dans le plan de la molécule et forment trois liaisons σ faisant entre elles des angles voisins de 120° . Ces liaisons définissent la structure de la molécule (fig. I-8-a). Il reste sur chaque carbone une orbitale $2p$ non hybridée, orientée perpendiculairement au plan de la molécule ($2p_z$). Ces deux orbitales p_z forment la liaison π de part et d'autre du plan de la molécule obtenant, alors une orbitale π (liante) et une orbitale π^* (anti-liante) (fig. I-8-b).

Les fonctions d'onde et la configuration électronique de l'orbitale atomique liante et anti-liante occupées par les électrons dans la molécule de polyéthylène sont schématisées sur la fig. I-9.

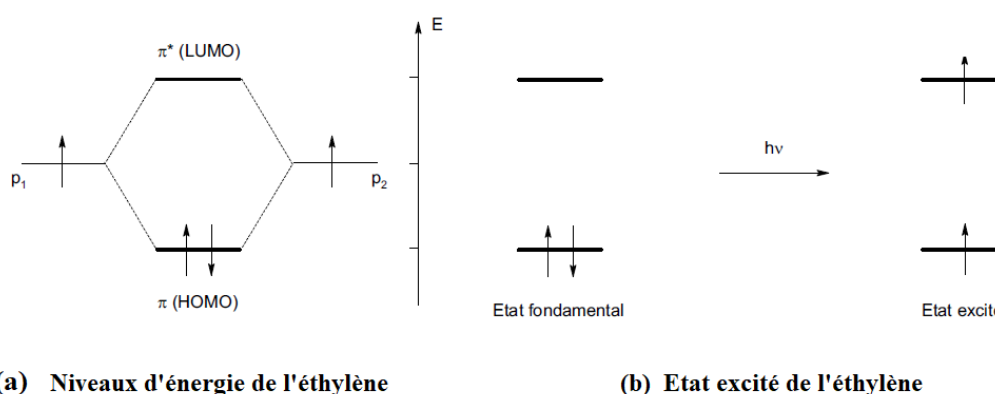


Fig. I-9 Configuration électronique de l'état fondamental et de l'état excité et de la fonction d'onde des orbitales HOMO et LUMO de la molécule d'éthylène

L'orbitale moléculaire π représente l'état le plus stable, elle sera peuplée par les deux électrons partagés par les deux atomes de carbone et l'orbitale moléculaire π^* (représentant l'état excité) sera vide (fig. I-9-a). La fig. I-9-b montre l'état excité de la molécule d'éthylène. On peut voir qu'après l'absorption d'une énergie suffisante, il y a passage d'un électron du niveau HOMO au niveau LUMO.

En passant au cas d'une chaîne de polymère constituée de N atomes de carbone, on peut dire que suite au recouvrement des orbitales $2p_z$, il y aura formation de N orbitales moléculaires. D'après le principe d'exclusion de Pauli, seules les $N/2$ orbitales moléculaires les plus basses seront occupées. Il y aura de ce fait, formation d'une bande d'énergie de conduction constituée par les états de plus haute énergie et une bande de valence constituée par les états de basse énergie.

L'orbitale moléculaire (OM) la plus basse des états de haute énergie est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Elle traduit le caractère électro-accepteur

(électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons.

L'orbitale moléculaire la plus haute des états de basse énergie est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Elle traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons.

Le gap entre l'énergie de la HOMO et celui de la LUMO correspond à la largeur de la bande interdite. Ceci explique la propriété semi-conductrice des matériaux organiques conjugués.

Longueur de conjugaison et largeur de bande interdite : La fig. I- 10 représente l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la longueur de conjugaison. Comme mentionné plus haut, c'est l'alternance des liaisons simple et double qui assure les propriétés électroniques des polymères conjugués.

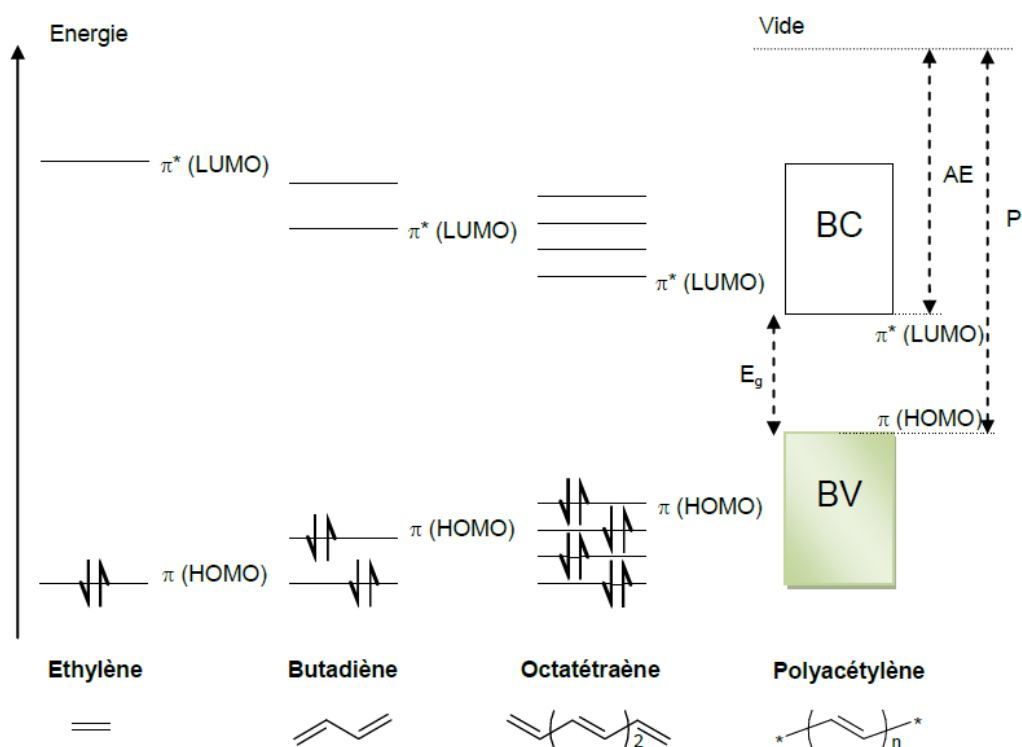


Fig. I- 10 Diagramme schématisé de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la longueur de conjugaison, AE : affinité électronique, PI : potentiel d'ionisation [23].

En effet, c'est la liaison π qui est responsable de la conduction des électrons le long de la chaîne du polymère conjugué. Les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du système π -conjugué. Cependant, le gap entre la LUMO et la HOMO est contrôlé par la longueur de

conjugaison du polymère. En effet, plus grande est la longueur de conjugaison, plus la séparation entre niveaux d'énergie sera faible et plus la longueur d'onde d'absorption sera importante (fig. I.10).

Il faut noter que la longueur de conjugaison est déterminée par le nombre de cycles coplanaires du polymère [23]. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale, avec un écart important entre les niveaux π et π^* (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible). Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue, comme le montre la fig. I-10 jusqu'à devenir indiscernable.

I - 3 - c Etapes de la conversion photovoltaïque dans les cellules photovoltaïques organiques

Le processus de la conversion photovoltaïque dans ce type de cellules est vraiment différent de celui caractérisant les cellules inorganiques (décrit dans la partie I-1-b). Il est résumé dans la fig. I-11.

La première étape étant l'absorption des photons, elle sera suivie par la création ou génération d'excitons (paires électron-trou fortement liées). Ces derniers vont diffuser à l'interface donneur/accepteur (3^{ème} étape) où aura lieu (si satisfaction de certaines conditions énergétiques) la dissociation en charges électriques (4^{ème} étape) puis le transport de ces charges électriques vers leurs électrodes respectives (5^{ème} et dernière étape).

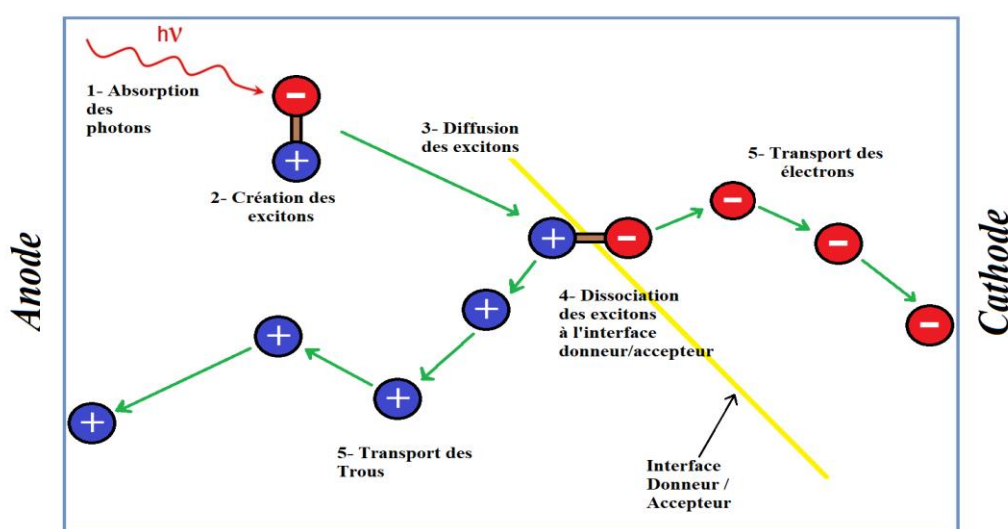


Fig. I- 11 Les 5 étapes de la conversion photovoltaïque dans les semi-conducteurs organiques

Dans ce qui suit, il sera question d'expliquer chaque étape tout en définissant son rendement de conversion spécifique désigné par $\eta_{\text{étape}}$.

I - 3 - c - 1 Absorption des photons dans la couche photoactive (η_A)

Cette étape est contrôlée par deux paramètres principaux à savoir le coefficient d'absorption α de la couche active ainsi que la valeur du gap de cette dernière.

(a) Coefficient d'absorption α

Pouvant atteindre des valeurs proches de 10^5 cm^{-1} , le coefficient d'absorption α influe directement sur la profondeur de pénétration de la lumière incidente dans la couche active organique. En effet, des épaisseurs de l'ordre de quelques centaines de nanomètres sont suffisantes pour absorber entièrement la lumière incidente. Cependant, les épaisseurs optimisées des couches actives sont encore trop faibles pour absorber la totalité de l'énergie incidente. Ceci est principalement attribué aux faibles valeurs des propriétés électriques des semi-conducteurs organiques utilisées à savoir des mobilités des charges de l'ordre de $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et des longueurs de diffusion des excitons ne dépassant pas la vingtaine de nanomètres.

(b) Valeur du gap E_g

Ce paramètre influe directement sur la largeur du spectre absorbé. En effet, la plupart des semi-conducteurs organiques ont une largeur de bande interdite supérieure à 1,8 eV ne permettant pas d'absorber au-delà de 620 nm. Ceci correspond à seulement 30 % du spectre solaire incident AM_{1.5}.

On notera η_A comme étant le rendement de conversion photoélectrique associé à cette étape. Il exprime le rapport entre le nombre de photons absorbés par rapport à celui des photons incidents.

I - 3 - c - 2 Génération des excitons (η_{exc})

Dans un semi-conducteur organique, l'absorption des photons va engendrer la création de paires électron-trou fortement liées appelées excitons. Ils sont à caractère mobile et sont électriquement neutres.

Le rendement de conversion photoélectrique associé à cette étape sera noté η_{exc} . Il est défini comme étant le rapport entre le nombre d'excitons photogénérés par rapport au nombre

de photons absorbés. Dans la plupart des études, cette étape est négligée. Son rendement est supposé égal à 1.

I - 3 - c - 3 Diffusion des excitons (η_{diff})

Les excitons issus de la deuxième étape vont devoir diffuser vers l'interface donneur/accepteur pour qu'ils puissent se dissocier. Cependant, la durée de vie des excitons étant limitée à quelques nanosecondes, la distance entre l'interface donneur/accepteur et les excitons photogénérés devra être la moins importante possible permettant ainsi aux excitons de diffuser jusqu'à l'interface sans se recombiner.

On définit, alors la longueur de diffusion L_{diff} comme étant la distance à partir de laquelle la majorité des excitons se seront recombinés. A titre d'exemple la longueur de diffusion des excitons dans le MEH-PPV est évaluée à 20 nm [24]. La longueur de diffusion des excitons dans le P3HT est de $5.4 \pm 0.7 \text{ nm}$, dans le C-PCPDTBT, elle est de $10.6 \pm 0.6 \text{ nm}$ et dans le Si-PCPDTBT, elle est égale à $10.5 \pm 1 \text{ nm}$ [25].

Le rendement de conversion photo-électrique associé à cette étape sera noté η_{diff} . Il correspond au rapport entre le nombre de paires électron-trous arrivées au niveau de l'interface donneur/accepteur et le nombre d'excitons photogénérés.

I - 3 - c - 4 Dissociation des excitons par transfert de charge ($\eta_{\text{T C}}$)

Vu le caractère neutre de l'exciton, il faudra qu'il se dissocie pour extraire les charges électriques et contribuer à la création du photocourant. Cependant, dans un semi-conducteur organique, la dissociation d'un exciton n'est possible que si ce dernier atteint une interface donneur/accepteur.

On notera que le transfert de charge à l'interface est possible si :

- Le potentiel d'ionisation (I_D) du donneur est moins élevé que le potentiel d'ionisation de l'accepteur (I_A).
- L'affinité électronique du donneur χ_D est moins élevée que celle de l'accepteur (χ_A).

Dans ces conditions, il suffira que l'exciton ait une énergie suffisamment supérieure à l'énergie de transfert de charge pour que la dissociation se réalise.

L'énergie de l'exciton étant égale à l'énergie de gap moins l'énergie de liaison des excitons ($E_{\text{exc}} = E_g - E_{\text{liaison}}$) et l'énergie de transfert de charge (E_{TC}) égale au potentiel d'ionisation

du donneur moins l'affinité électronique de l'accepteur [20,26,27,28], la condition de dissociation est exprimée par les équations I-12 et I-13 :

$$E_{exc} > E_{TC} \quad (I-12)$$

$$E_g - E_{liaison} > I_D - \chi_A \quad (I-13)$$

La fig. I-12 illustre très clairement Les conditions de dissociation des excitons par transfert de charges.

La différence des niveaux d'énergie entre les deux matériaux organiques crée un champ électrique fort qui permet de dissocier les excitons et de former des paires de polarons appelées aussi charges libres qui vont tenter de transiter jusqu'aux électrodes.

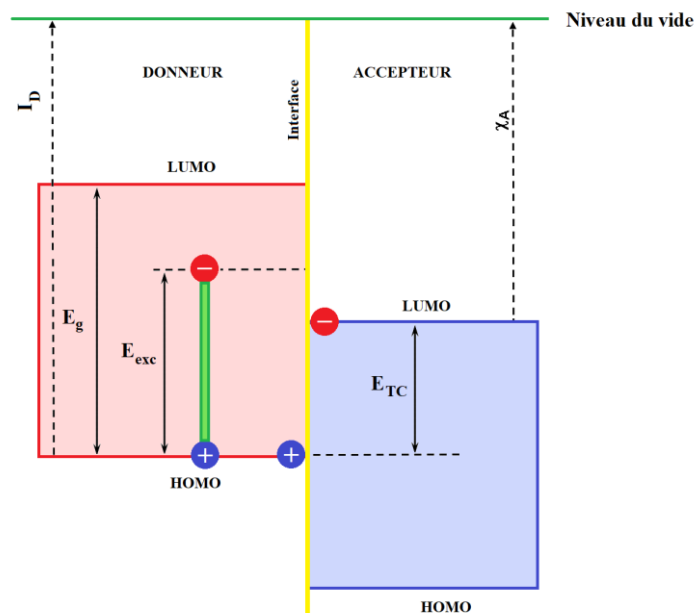


Fig. I-12 Conditions de dissociation des excitons par transfert de charges à l'interface donneur/accepteur.

Le rendement de conversion photoélectrique associé à cette étape sera noté η_{TC} . Il exprime le rapport entre le nombre d'excitons arrivés à l'interface donneur/accepteur et le nombre d'excitons réellement dissociés par transfert de charges à cette interface.

I - 3 - c - 5 Transport des charges (η_{cc})

Une fois dissociées, les charges électriques créées devront traverser les couches organiques pour atteindre les électrodes. Le transport de charges est régi par le mécanisme de saut des porteurs de charges entre les molécules. Ce dernier est favorable à l'augmentation de la température.

Pour expliquer le mécanisme de déplacement des charges électriques vers les électrodes à travers les chaînes de polymères conjugués, la notion Polaron devra être introduite. En effet, suite à la photoabsorption par le polymère conjugué, il y a création d'un exciton. Cet ensemble, fortement lié, électriquement neutre et à caractère mobile, entraîne la déformation locale de la chaîne lors du déplacement des charges. Cette association déformation du réseau/porteur de charge est appelée polaron.

Donc, le polaron peut être assimilé à une charge positive ou négative ($\pm e$) unique, associée à une déformation locale de la chaîne polymère (fig. I-13). Il est localisé sur un nombre fini de cycles. Egalement, la force d'interaction de la paire de polarons s'étend sur quelques unités seulement [29].

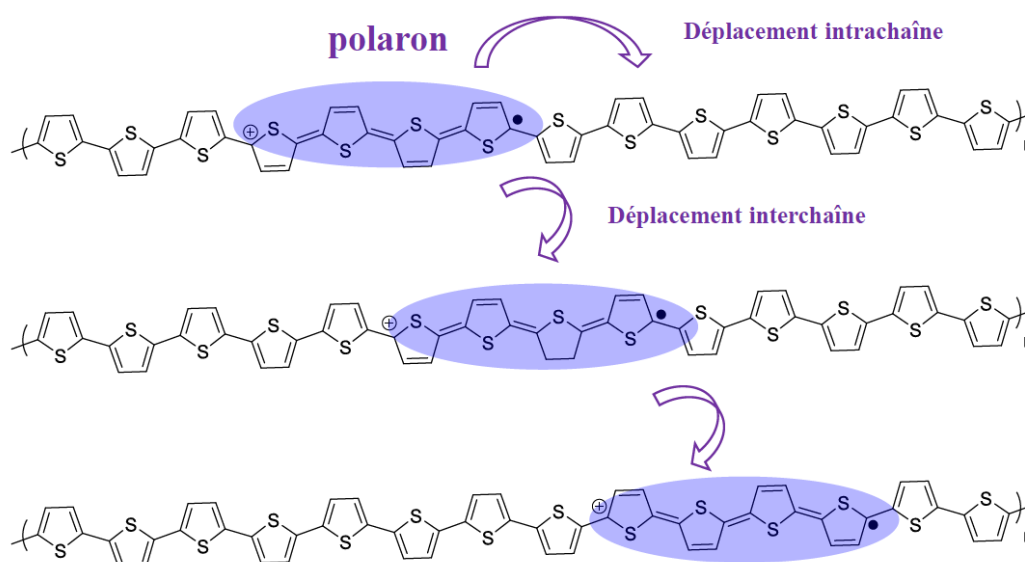


Fig. I-13 Mécanismes de déplacement des charges électriques dans un polymère organique (ici le polythiophène). Notion polaron [29].

La fig. I-13 schématise les mécanismes de transport des charges électriques dans un polymère organique. On peut constater que le transport intrachaîne du polaron introduit une conduction unidimensionnelle alors que le transport interchaîne qui est majoritaire, permet d'avoir une conduction tridimensionnelle et donc une meilleure mobilité des charges. Cette conduction est assurée par le recouvrement des orbitales p_z des chaînes voisines [29].

Un des principaux paramètres caractérisant le phénomène de conduction de charge est la longueur de conduction des charges (L_{cc}) qui est définie comme étant la distance à partir de laquelle la majorité des charges électriques se seront recombinaées. L'épaisseur maximale de conduction des charges est égale à :

$$L_{cc} = \mu V \tau \quad (\text{I- 14})$$

Où τ (s) est la durée de vie des charges électriques, μ ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est la mobilité des charges électriques et V (V) est la polarisation appliquée.

La mobilité des charges électriques (μ) dépend de la morphologie des couches organiques et de la présence de défauts structuraux ou d'impuretés.

Il est constaté que la mobilité des porteurs de charges est plus faible dans les longues chaînes de polymères que dans les petites molécules. Par exemple la mobilité des électrons dans le PCBM est de $3.10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ celle des trous dans le P3HT est de $2.10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [30]. Cependant, il est à signaler que dans une cellule PVO à mélange interpénétré P3HT :PCBM recuite à 148°C , la mobilité des électrons est de $5.10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et la mobilité des trous est de $3.6.10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [31].

Enfin, arrivés aux électrodes respectives, les porteurs de charges passent dans le circuit externe. Le rendement de conversion photoélectrique associé à cette étape sera noté η_{cc} . Il correspond au rapport entre le nombre de charge dissociées à l'interface donneur/accepteur et le nombre de charges collectées au niveaux des électrodes.

On peut résumer les étapes de la conversion photovoltaïque comme suit :

- Absorption des photons dans la couche photoactive η_A
- Création des excitons η_{exc}
- Diffusion des excitons η_{diff}
- Dissociation des excitons par transfert de charges η_{TC}
- Transport de ces charges électriques vers leurs électrodes respectives η_{cc}

I - 3 - c - 6 Rendement quantique externe (η_{QE})

Le rendement quantique externe (η_{QE}) correspond au nombre de charges collectées aux électrodes divisé par le nombre de photons incidents. Il est aussi égal au produit du rendement de chaque étape de la conversion photovoltaïque. Il est donné par l'équation I-15 :

$$\eta_{QE} = \eta_A \times \eta_{exc} \times \eta_{diff} \times \eta_{TC} \times \eta_{cc} = \eta_A \times \eta_{QI} \quad (\text{I- 15})$$

η_{QI} étant le rendement quantique interne égal au nombre de charges collectées aux électrodes divisé par le nombre de photons absorbés, soit :

$$\eta_{QI} = \eta_{exc} \times \eta_{diff} \times \eta_{TC} \times \eta_{cc} \quad (I- 16)$$

Enfin, le courant de court-circuit J_{cc} est donné par la relation suivante :

$$J_{cc} = \int \eta_{QI}(\lambda) G_0(\lambda) d\lambda \quad (I- 17)$$

Avec $G_0(\lambda)$ égal au nombre de photons incidents absorbés dans la couche photoactive par unité de temps, de surface et de longueur d'onde.

I - 3 - d Différentes structures des cellules photovoltaïques organiques

Les cellules PVO ont subi, depuis leur création une évolution significative au niveau de la nature et la morphologie des semi-conducteurs organique utilisés. Dans ce qui suit, la structure générale d'une cellule PVO est présentée ainsi que les différentes structures étudiées dans la littérature. Ceci, en mettant l'accent sur l'évolution de la nature de la couche active utilisée démarrant de la monocouche, passant par la bicouche et arrivant à la couche active à base de mélange interpénétré.

I - 3 - d - 1 Structure générale

La cellule photovoltaïque de base peut être définie comme étant un empilement constitué d'une ou plusieurs couches actives prises en sandwich entre deux électrodes.

La [fig. I-14](#) schématise la structure de base d'un empilement constituant une cellule organique. Chaque couche de l'empilement est soigneusement choisie en vérifiant certains critères. Le but étant de mener à bien le processus de la conversion photovoltaïque de la cellule.

En effet, l'absorption utile de la lumière incidente devant être effectuée au niveau de la couche organique active, on choisit généralement une électrode (anode) transparente. Elle est constituée d'une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO). Ce dernier est l'oxyde le plus utilisé en tant qu'anode dans des dispositifs optoélectroniques en raison de sa faible résistivité ($10^{-4} \Omega.cm$) et de sa forte transmission dans le visible (autour de 85%). En plus, il présente un travail de sortie relativement grand (-4,7 eV).

Après l'anode en ITO, une couche de poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), dopé avec du poly(styrenesulfonate) (PSS) est déposée. Son rôle consiste à améliorer la rugosité de surface de la cellule, injecter les charges et isoler la couche photoactive organique de l'oxyde [\[32,33\]](#).

Vient ensuite le dépôt des couches photoactives organiques. C'est au sein de ces dernières que se déroulera les différentes étapes de la conversion photovoltaïque. En détaillera par la suite les différents types de couches actives utilisées.

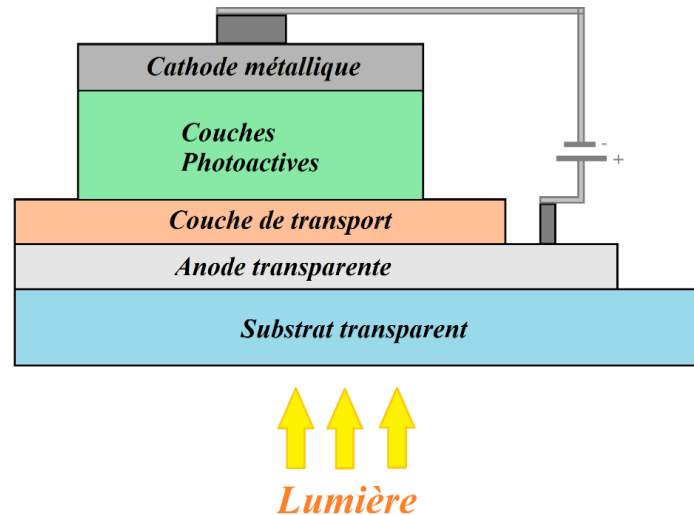


Fig. I- 14 Schéma d'un empilement constituant une cellule organique

Une fine couche interfaciale est déposée juste après les couches active. Son rôle étant de réduire la dissociation des excitons à l'interface semi-conducteurs organique / cathode.

Une électrode métallique épaisse est ajoutée à la fin de l'empilement. Son rôle principal consiste à véhiculer les charges électriques vers le circuit à charge. Cependant, elle contribue en plus à réfléchir les rayons lumineux transmis dans l'empilement et de les faire traverser une seconde fois à travers la couche active organique. Ceci engendrera l'amélioration de la performance de la cellule PVO (fig. I-14).

Plusieurs architectures de cellules PVO ont vu le jour dans le but d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques passant de la cellule monocouche et arrivant à la cellule à réseau interpénétrée.

I - 3 - d - 2 La structure Schottky (Métal-Isolant-Métal)

C'est une structure à monocouche conçue à partir d'une couche organique (à base de polymère conjugué ou de petite molécule) intercalée entre deux électrodes métalliques possédant différents travaux de sortie (fig. I-15). Cette structure constitue la première génération de dispositifs photovoltaïques organiques [20,32,34,35].

Dans ce type de cellules, le choix des métaux est déterminant. Le but étant de réaliser un contact ohmique d'un côté et rectifiant de l'autre. C'est la différence entre les travaux de

sortie des deux électrodes qui contrôlera les propriétés photovoltaïques de la cellule. Cette différence de potentiel est appelée barrière de Schottky.

Sous éclairage, le champ électrique résultant de la différence entre les travaux de sortie des deux électrodes va contribuer au transport des charges libres (créées suite à la dissociation des excitons photogénérés) vers leurs électrodes respectives. En effet, les électrons vont passer vers l'électrode possédant le plus faible travail de sortie (cathode), et les trous vont passer vers l'électrode possédant le travail de sortie le plus élevé (anode). La structure réagit donc comme une cellule solaire.

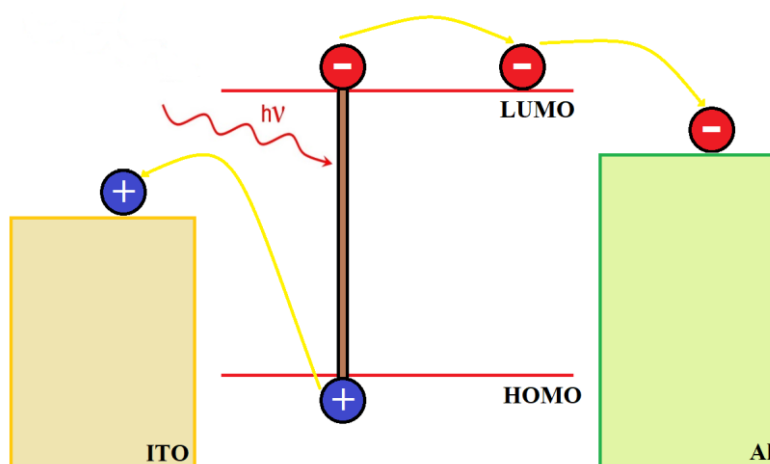


Fig. I-15 Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Composé organiques (donneur ou accepteur)/Al d'une cellule de type Schottky

Les propriétés photovoltaïques obtenues avec une telle configuration sont, cependant, très faibles. En effet, seuls les excitons générés dans une petite région (moins de 20 nm) proche des contacts actifs peuvent contribuer à la production du photocourant.

I - 3 - d - 3 La Cellule bicouche

C'est une cellule PVO dont la couche active est formée par une jonction planaire séparant deux semi-conducteurs organiques, l'un de type p (polymère conjugué) et l'autre de type n (fullerène). La structure d'une couche active à jonction planaire est illustrée dans la [fig. I-16](#).

Le phénomène de dissociation des excitons est réalisé à l'interface donneur/accepteur par transfert de charges [20,35] (voir la partie I-3-b-4).

Aussi, les performances d'une telle structure sont limitées par les longueurs de diffusion (L_{diff}) et de conduction (L_{cc}) dans les deux couches de la jonction planaire.

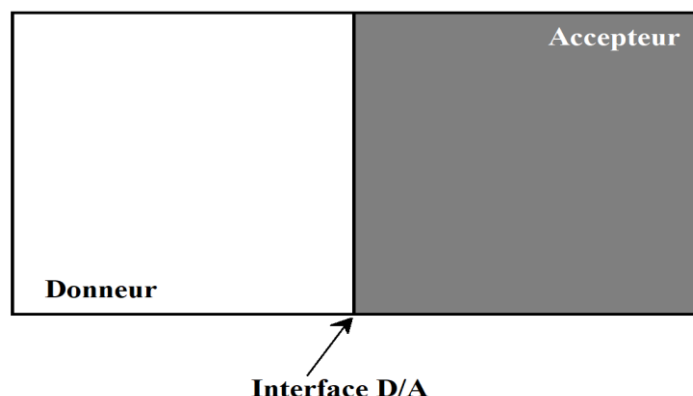


Fig. I- 16 Schéma d'une hétérojonction planaire (bicouche)

En supposant que « e » est l'épaisseur de la couche de donneur ou d'accepteur, plusieurs cas de figures peuvent se présenter. Parmi lesquels on peut citer :

- Le cas le plus courant où $L_{diff} < e < L_{cc}$. De ce fait, peu d'excitons photogénérés arrivent au niveau de l'interface Donneur/Accepteur et se dissocient. C'est le cas de la plupart des semi-conducteurs organiques.
- Le cas idéal où $e < L_{diff}$ et $e < L_{cc}$. De ce fait, la majorité des excitons photogénérés se dissocient et les charges créées sont pratiquement toutes collectées aux électrodes.

La cellule PVO bicouche est caractérisée par sa largeur de la zone d'absorption utile qui est limitée à la longueur de diffusion des excitons dans les deux semi-conducteurs de type n et p :

$$L_{ZAU}^{Bicouche} = L_{Diff}^{Donneur} + L_{Diff}^{Accepteur} \quad (I- 18)$$

La largeur de cette zone n'excédant pas la vingtaine de nanomètres [12], elle reste insuffisante pour absorber le flux incident de lumière.

La structure énergétique de la cellule PVO bicouche est schématisée sur la fig. I-17. Les électrodes sont choisies de telle sorte à obtenir des contacts ohmiques avec les films organiques.

Plusieurs cellules bicouches ont été étudiées dans la littérature. Parmi lesquelles, on peut citer celle réalisées à partir de dérivés du phtalocyanine. En effet, la cellule à base de phtalocyanine de cuivre (CuPc) entant que donneur avec le perylène (PTCBI) entant

qu'accepteur, dont la structure est donnée par : ITO/CuPc/PTCBI/Ag, a obtenu un rendement de conversion de 0.95% [12].

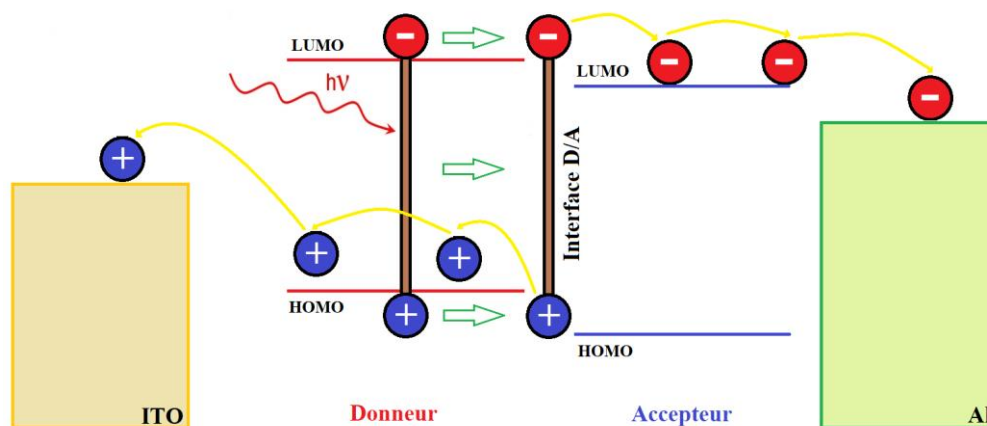


Fig. I- 17 Représentation des niveaux d'énergie d'une cellule bicouche de structure : contact ITO/Donneur/accepteur/Al.

Ce rendement a été amélioré à 2.4% par P. Peumans et al. [36] en introduisant des sous-couches de PEDOT: PSS et de BCP entre cette bicouche active (CuPc/PTCBI) et les électrodes d'ITO et d'Al. La substitution du perylène par le fullerène C₆₀ a amélioré encore plus ce rendement. En effet, Ces cellules dont la structure est donnée par : ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C₆₀/BcP/Al ont délivré un rendement de conversion de 3.6 % sous illumination 150 mW/cm² [37].

Cependant, les performances proposées par ce genre de cellules restent faibles en raison de la faible longueur de diffusion des excitons conduisant à leur recombinaison avant d'atteindre l'interface donneur/accepteur [38] en plus de la faible mobilité des charges dans les matériaux organiques composant la jonction.

Pour remédier à ces inconvénients, les chercheurs se sont penché vers d'autres structures dans le but de diminuer la longueur de diffusion des excitons et multiplier les sites à interface donneur/accepteur (D/A) afin d'améliorer le rendement de la cellule. Ces efforts ont porté leur fruit en réalisant la cellule PVO à hétérojonction en volume (à mélange interpénétré). Cette structure propose d'augmenter les interfaces D/A dans tout le volume de la couche interpénétrée. De ce fait, les distances à parcourir par les excitons pour atteindre une interface D/A deviennent courtes engendrant l'amélioration de la dissociation des excitons.

I - 3 - d - 4 Cellule composée d'un mélange interpénétré

La couche active organique à mélange interpénétré peut être définie comme étant la mixture en volume de deux semi-conducteurs de types opposés (par exemple polymère conjugué : fullerène) plus ou moins imbriqués l'un dans l'autre [12]. Le but étant d'augmenter le nombre d'interfaces donneur/accepteur [20,35,39].

La [fig. I-18](#) illustre le schéma à deux dimensions d'un mélange interpénétré donneur/accepteur. On voit bien les domaines de type p noyés dans la matrice du semi-conducteur accepteur de type n.

Cependant, la condition nécessaire pour que tous les excitons photogénérés dans l'une des phases puissent diffuser jusqu'à une interface donneur/accepteur et se dissocier quelle que soit la position de création est que la largeur « L » des domaines de phase constituant le mélange interpénétré soit inférieure au double de la longueur de diffusion des excitons : $L < 2 \times L_{diff}$ [12].

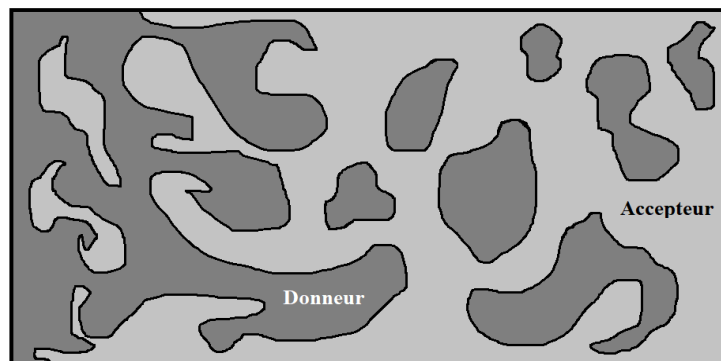


Fig. I- 18 Schéma d'une hétérojonction de volume (mélange interpénétré).

Il est à noter, cependant, que le transport de charges dans les hétérojonctions de volume est principalement assuré via des chemins de percolation à travers les phases. Ces chemins devront donc avoir des dimensions du même ordre de grandeur que la taille des domaines de phase à savoir quelques dizaines de nanomètre. De ce fait, la maîtrise de la morphologie des mélanges interpénétrés est une condition sine qua non à la réussite de ce genre de structure. En effet, une structure non maîtrisée verra augmenter les recombinaisons de charges suite à la rupture d'un chemin de percolation [40,41].

La [fig. I-19](#) présente le diagramme de bandes de la cellule : ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM (mélange interpénétré) /LiF/ Al. La couche de mélange interpénétré P3HT:PCBM est représentée par deux niveaux HOMO et deux niveaux LUMO correspondant au donneur et à

l'accepteur. Il est à remarquer que la condition de dissociation de l'exciton par transfert de charge (section I-3-c-4) : $E_{exc} > E_{TC}$ est vérifiée sur toute l'épaisseur de la couche active, ce qui garantit la possibilité du transfert de charges quel que soit l'endroit de création de l'exciton. Ceci constitue un avantage réel comparé au cas de la cellule bicouche [fig. I-17](#) où l'exciton photogénéré devra diffuser jusqu'à l'interface planeaire D/A avant de se dissocier par transfert de charge. En effet, la diffusion étant limitée par la longueur de diffusion des excitons L_{diff} , le risque de la recombinaison des excitons créés loin de l'interface planeaire est très important.

La cellule PVO à mélange interpénétré dont la structure est donnée par : ITO/Donneur (polymère conjugué) : accepteur (dérivé de fullerène)/Al est largement étudiée dans la littérature. En effet, la structure ITO/PEDOT :PSS/MEH-PPV :PCBM (1:5)/LiF/Al élaborée par S. Alem et al. [\[42\]](#) a pu délivrer un rendement de 2.9 % sous illumination AM 1.5.

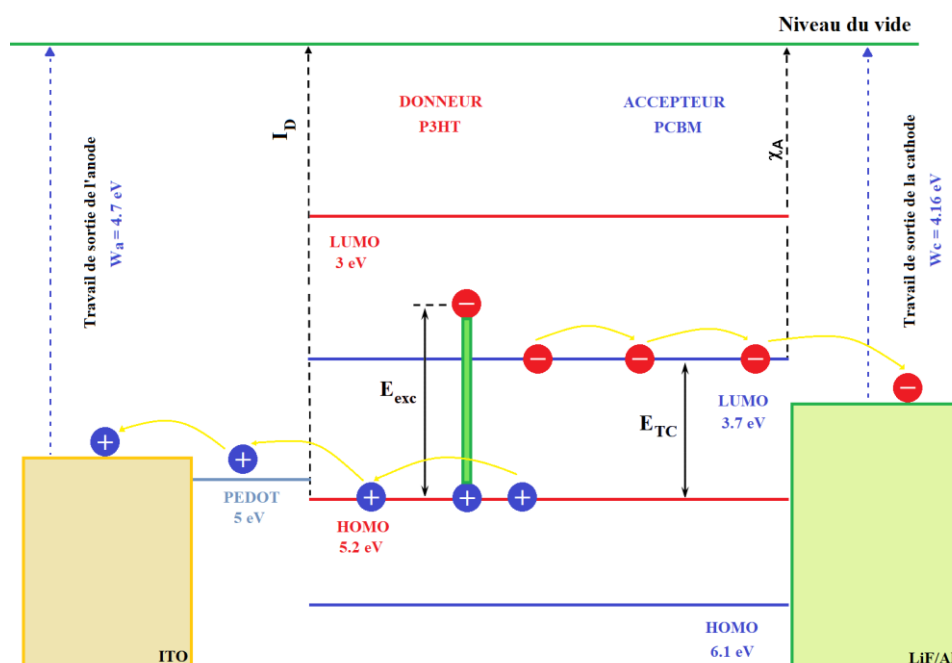


Fig. I-19 Diagramme de bandes de la cellule : ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM (mélange interpénétré) /LiF/ Al.

Le remplacement des dérivés de PPV par du polythiophène P3HT dans le mélange interpénétré a permis d'augmenter le rendement de conversion à 3.5 % [\[43\]](#) (avec un rapport massique de 1 :2 entre P3HTet PCBM). La diminution de la concentration du PCBM dans le mélange interpénétré P3HT:PCBM dans un rapport massique de 1 :0.8 a permis d'augmenter encore plus le rendement de conversion à une valeur de 5 % [\[44\]](#).

En résumé, on peut dire que les études réalisées dans le domaine du photovoltaïque organique démontrent la possibilité de maîtriser les paramètres photovoltaïques de la cellule en contrôlant, d'une part les structures moléculaires des matériaux organiques utilisés pour but

d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques et en optimisant la géométrie des cellules et la morphologie des couches actives d'autre part.

Aussi, Il est à noter que vu les divers avantages offerts par la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT : PCBM, le choix de ce travail s'est porté sur l'optimisation optique de cette cellule en tenant compte des aspects géométriques, morphologiques et technologiques contrôlant sa performance.

I - 4 Réalisation et caractérisation des cellules PVO

Dans cette section, les techniques expérimentales utilisées lors de l'élaboration et la caractérisation des cellules PVO seront présentées. Il sera question de parler des techniques de dépôt de couches minces et des électrodes de la cellule ainsi que les méthodes de caractérisation structurale, optique et électrique.

I - 4 - a Techniques d'élaboration de la cellule PVO

Avant de détailler les différentes étapes de réalisation d'une cellule PVO, les principales techniques utilisées pour le dépôt de couches minces seront passées en revue.

I - 4 - a - 1 Dépôt des couches minces

La méthode de dépôt des couches minces est définie selon le degré de solubilité du matériau organique utilisé dans des solvants usuels. En effet, pour les produits organiques qui ne sont pas solubles, la méthode de l'évaporation thermique est la plus adaptée. Cependant, le dépôt à la tournette « Spin coating » est plutôt choisie pour les produits facilement solubles.

(a) Dépôt par évaporation sous vide

Le matériau organique à déposer est chauffé (par effet joule) à une température permettant d'atteindre une pression de vapeur largement supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte de dépôt. La vapeur du matériau va venir se condenser sur le substrat. L'évaporation est généralement réalisée à un vide secondaire de l'ordre de 10^{-4} Pa. Le schéma de principe d'un bâti d'évaporation est donné sur la [fig. I-20](#).

L'atome ou la molécule évaporée quitte la surface et se déplace ensuite en ligne droite sans subir de collisions avec les atomes ou molécules du gaz résiduel vu la pression suffisamment basse dans l'enceinte.

La condensation du matériau se fera simultanément sur le substrat et sur une balance de quartz permettant de contrôler l'épaisseur de la couche à déposer ainsi que sa vitesse de dépôt.

Il est à noter que l'évaporation des matériaux organiques nécessite une rampe de montée en température lente (entre 0,1 et 0,5nm/s), comparativement aux métaux. En effet, Une vitesse trop faible engendrera l'infiltration d'impuretés dans le film. Cependant, une vitesse trop rapide induira des défauts structuraux.

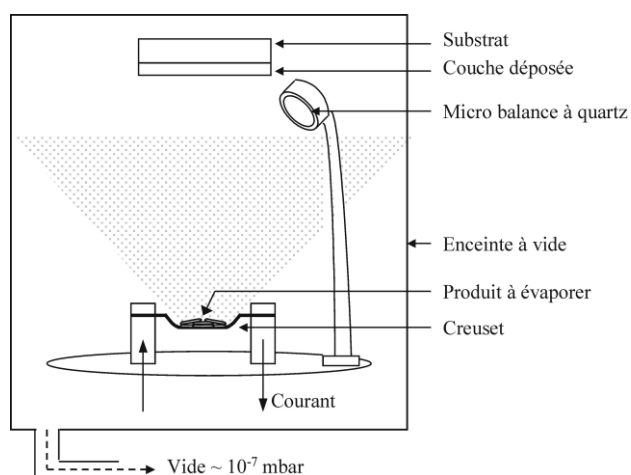


Fig. I- 20 Schéma du bâti d'évaporation sous vide [45].

(b) Dépôt par Spin-Coating (Tournette).

Comme mentionné plus haut, cette technique est adaptée au matériaux organiques solubles. Ces derniers se présentent sous forme de poudres solubles dans certains solvants organiques. Parmi les solvants généralement utilisés, on peut citer l'ortho-dichlorobenzène, le chlorobenzène ou le chloroforme.

Le dépôt à la tournette (spin-coating) est réalisé par centrifugation. La technique peut être décomposée en trois grandes phases (fig. I-21).

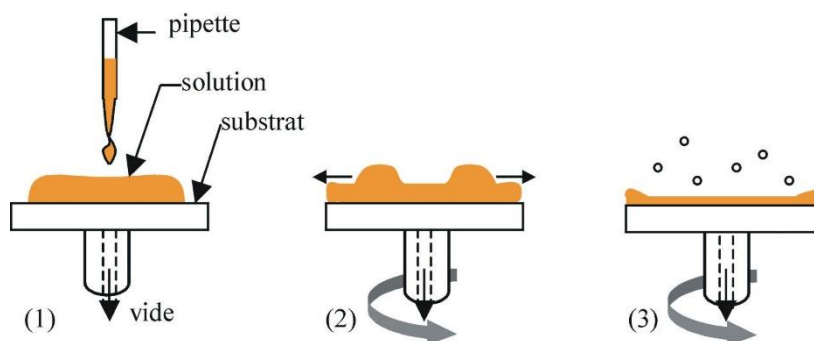


Fig. I- 21 Les différentes phases de dépôt à la tournette : (1) dépôt de la solution sur le substrat. (2) accélération du substrat et expulsion du fluide. (3) évaporation du solvant à vitesse constante [45].

- 1- Premièrement, le matériau organique en solution est déposé sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une pipette. Le substrat étant fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. Une vérification de la dissolution totale du matériau et de l'absence de bulles d'air dans la solution avant le dépôt est nécessaire. Aussi, la solution devra couvrir toute la surface du substrat.
- 2- Ensuite, le substrat est mis en rotation selon une accélération et une vitesse de rotation finale désirée assurant une répartition uniforme de la solution organique sur toute la surface du substrat. Cette phase est décisive pour atteindre l'épaisseur voulue du film. Ce paramètre dépend principalement de l'accélération, de la vitesse de rotation du substrat ainsi que de la concentration de la solution organique.
- 3- Enfin, après atteinte de l'épaisseur voulue, le substrat est mis en rotation à vitesse constante. Ceci permettra l'évaporation du solvant.

A la fin du dépôt, un étuvage de l'échantillon à 150 °C pendant quelques minutes permet d'éliminer les traces de solvant résiduel. Cette technique à l'avantage de ne pas modifier la structure du matériau à déposer, par contre elle exige un matériau suffisamment pur (>97%).

I - 4 - a - 2 Etapes de réalisation de la cellule PVO

La structure fondamentale d'une cellule photovoltaïque à base de réseaux interpénétrés est présentée sur la [fig. I-22](#). Elle est constituée d'une couche active organique, formée par un donneur et un accepteur, prise en sandwich entre l'anode transparente (ITO) et la cathode métallique (Al). Une couche PEDOT :PSS est mise entre l'anode et la couche active. Elle a pour rôle de faciliter l'injection des charges et de supprimer le contact direct entre l'oxyde et la couche photoactive organique qui peut être nocif.

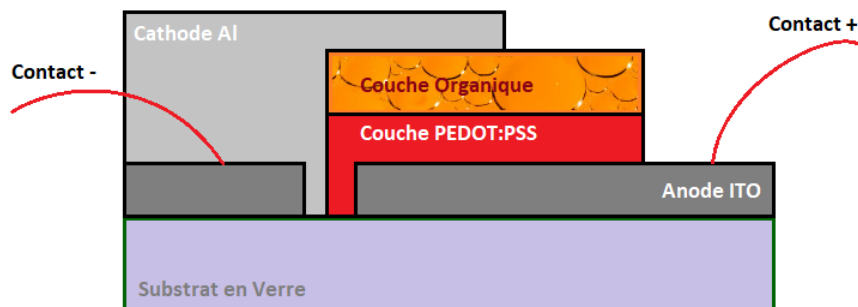


Fig. I- 22 Structure d'une cellule photovoltaïque à base d'un réseau interpénétré

Dans ce qui suit, les procédés de fabrication des différentes couches constituant la cellule PVO de base seront énumérés à savoir l'anode ITO, la couche HTL (PEDOT :PSS), la

couche organique active (en l'occurrence le P3HT :PCBM à réseau interpénétré) et la cathode métallique en Al.

(a) **L'anode ITO**

L'ITO est l'un des meilleurs oxydes transparents conducteurs. Il présente une transmittance d'environ 89 % à 550 nm, une résistivité de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et un travail de sortie relativement grand (-4,7 eV). Ce matériau est utilisé comme anode dans la cellule PVO. Les étapes de réalisation de l'anode sont énumérées comme suit :

Au début, une couche de verre de 1 mm d'épaisseur recouvertes d'ITO d'une épaisseur de 180nm est prédécoupée en un substrat carré d'une dizaine de millimètres de côté.

Ensuite, la couche ITO est gravée de façon à obtenir deux bandes d'ITO séparées par une bande de verre de 2 mm de largeur (fig. I-23). La petite bande d'ITO de 1 mm de largeur est réalisée pour permettre l'obtention d'une bonne adhérence de la cathode Al et ainsi réaliser de bons contacts électriques pour la caractérisation des cellules. L'opération de gravure de l'ITO est réalisée selon les étapes suivantes :

- 1- Couverture par un ruban adhésif de la surface qui ne doit pas être gravée. Des tests préalables sont à réaliser pour vérifier la résistance du ruban adhésif à l'acide utilisé.
- 2- Trempage de l'échantillon dans une solution acide (par exemple l'acide chlorhydrique) pendant 5 à 10 secondes à chaud (70 °C) [46].
- 3- Vérification avec un ohmmètre de l'isolation des bandes d'ITO. Ce dernier contrôle l'attaque de l'acide chlorhydrique sur l'ITO. En effet, l'indication d'une résistance infinie est synonyme d'une partie complètement gravée.
- 4- Rinçage de l'échantillon à l'eau.
- 5- Retrait du ruban adhésif et élimination des traces de colle avec un papier absorbant trempé dans de l'acétone en frottant délicatement la surface de l'ITO.

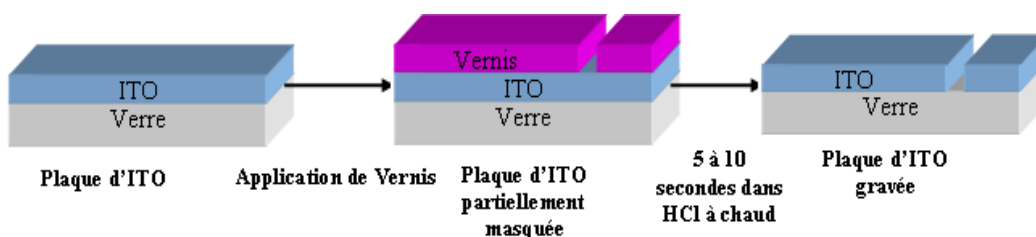


Fig. I- 23 Etapes de gravure de l'ITO [46].

(b) Dépôt de la couche PEDOT : PSS

Une couche de polymère conjugué PEDOT:PSS (poly (éthylènedioxythiophène) : poly (styrene sulfonate)) est ensuite déposée par spin-coating à partir d'une solution aqueuse. Ayant une épaisseur de l'ordre de 30 nm, elle est déposée sur la plaque d'ITO après l'étape de gravure. Le dépôt de la couche de PEDOT:PSS par spin-coating se fait, généralement en 4 étapes :

- 1- Filtration du PEDOT:PSS par seringue. La solution filtrée est mise à l'abri de la lumière.
- 2- Dépôt à l'air libre à l'aide d'une pipette d'une large goutte de PEDOT:PSS sur le substrat préalablement nettoyé de telle sorte à couvrir presque entièrement la surface. Il faut aussi éviter les bulles d'air et déposer rapidement le PEDOT:PSS .
- 3- Mise en rotation du substrat, couvert de PEDOT:PSS, suivant une accélération en rpm/s, une vitesse en rpm et un temps de centrifugation en secondes (ces données sont prédéfinies par le fabricant et réajustées dans le laboratoire). A titre d'exemple, pour avoir une couche de PEDOT:PSS de 30 nm d'épaisseur uniformément répartie sur toute la surface du substrat, le fabricant recommande dans sa prescription une accélération de 500 rpm/s, une vitesse de 800 rpm pendant 50 secondes.
- 4- Les échantillons recouverts de PEDOT:PSS sont recuits sur une plaque chauffante réglée en température dans la boîte à gants pendant 1 heure à 120°C pour faire disparaître l'eau résiduelle du PEDOT. En effet, l'eau provoque une gravure de l'ITO due à l'environnement acide du PSS et favorise donc la diffusion de l'Indium [46].

(c) Dépôt de la couche active P3HT :PCBM à mélange interpénétré

Le mélange interpénétré P3HT (polymère donneur) : PCBM (dérivé du Fullerène) de la couche active doit être d'une homogénéité exemplaire. Pour cette raison, le conditionnement de la solution organique à déposer par centrifugation constitue une étape cruciale, d'autant plus que le PCBM a tendance à s'agréger dans les solutions, même à faibles concentrations. Le protocole de préparation des mélanges en solution peut être résumé comme suit :

- Les deux produits (P3HT et PCBM) sont mis en solution dans le chlorobenzène séparément de telle sorte à avoir :
 - Une solution 1 de X mg/ml de P3HT dans le chlorobenzène : elle est obtenue par ajout du matériau organique dans le solvant, puis agitation magnétique et chauffage à 80° C pendant 30 mn.

- Une solution 2 de Y mg/ml de PCBM dans le chlorobenzène : elle est obtenue par ajout du matériau organique dans le solvant, puis agitation par bain ultrasons (pour palier au phénomène d'agrégation) pendant 30 mn, puis agitation magnétique et chauffage à 50° C pendant 10 mn.
- Les deux solutions sont alors mélangées puis filtrées (filtre de 0.2 µm) à l'air libre.

Le mélange est ensuite transféré dans la boîte à gants pour procéder immédiatement à l'étape de dépôt par centrifugation à la tournette sur les substrats verre/ITO/PEDOT-PSS. Les échantillons sont ensuite laissés au repos pendant une nuit dans la boîte à gants avant de procéder au dépôt de la cathode le lendemain [46].

(d) Dépôt de la cathode par évaporation sous vide

Le choix de l'utilisation d'une électrode en aluminium comme cathode est justifié par le fait que son travail de sortie est inférieur à celui de l'ITO. Ce métal est déposé sur le film organique par évaporation sous un vide de 10^{-7} mbar à travers un masque déterminant la surface active. La vitesse moyenne de dépôt est 0.4 nm/s. L'épaisseur de la cathode est comprise entre 70 nm et 100 nm.

(e) Post traitement de la cellule PVO

Des traitements après production sont à appliquer afin d'améliorer les performances globales des cellules PVO. Ils sont en général de nature thermique (recuit), électrique (application d'un champ électrique externe) ou une combinaison des deux. Pour les cellules réalisées avec des solutions de P3HT:CBM solubilisées dans le chlorobenzène, des recuits de 10 minutes à 100 °C sont nécessaires pour obtenir une bonne morphologie et atteindre de bonnes performances en termes de rendements de conversion. Une augmentation de la durée des recuits pour ces cellules peut conduire à une dégradation [46].

I - 4 - b Procédés et Dispositifs de caractérisation

Les procédés de caractérisation constituent une étape incontournable dans le processus d'élaboration d'une cellule PVO. En effet, ces procédés permettent de visualiser l'impact de chaque étape du processus de fabrication sur la morphologie et les propriétés électriques et optiques des différents constituants de la cellule. Le but étant d'optimiser les paramètres technologiques pour chaque étape du processus.

Dans ce qui suit, les techniques les plus utilisées couvrant les volets Spectroscopique (absorption), Structural (mesure d'épaisseur, analyse de surface par microscopie à force atomique etc.), électrique (caractéristique courant-tension) et électrochimique (mesure des LUMO et HOMO) seront énumérées.

I - 4 - b - 1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Cette technique renseigne sur la morphologie et la texture des couches minces étudiées. Elle permet d'accéder à l'épaisseur des couches d'une façon relativement précise. Ayant un caractère non destructif, elle permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante.

Le MEB est constitué d'une source d'électrons focalisée sur un diaphragme par un jeu de lentilles "condenseur". Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<15 à 200 \AA), L'ensemble est maintenu sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} (fig. I-24-a).

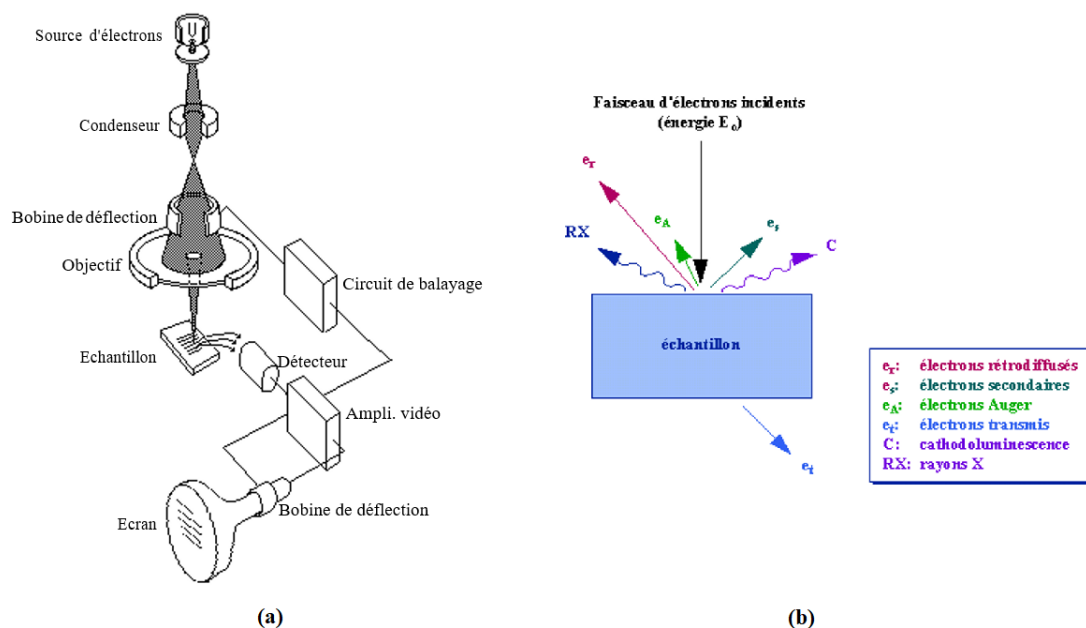


Fig. I- 24 (a) Schéma d'un microscope électronique à balayage (MEB). (b) Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [46].

Le faisceau est contrôlé par l'intermédiaire d'un jeu de bobines de déflexion permettant de balayer l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement (Fig. I-24-b) :

- Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie.

- Emission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon.
- Emission de rayons X, en concurrence avec les électrons Auger.
- Emission de photons UV-visible.
- Ecoulement d'un courant vers la masse.

Ces signaux donnent une idée précise sur l'état de surface et en profondeur de l'échantillon exploré. Ils vont servir à former une image. En effet, le détecteur de base du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. Ces proportions dépendent de l'énergie primaire, de la distance échantillon- objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire, du matériau observé.

I - 4 - b - 2 Microscopie par force atomique (AFM) :

L'AFM est principalement utilisé pour l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique.

Principe de la mesure : Les microscopes AFM sont composés d'un micro-levier, d'une diode laser, d'un détecteur constitué de deux ou quatre photodiodes et d'une céramique piézoélectrique qui permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions (fig. I-25).

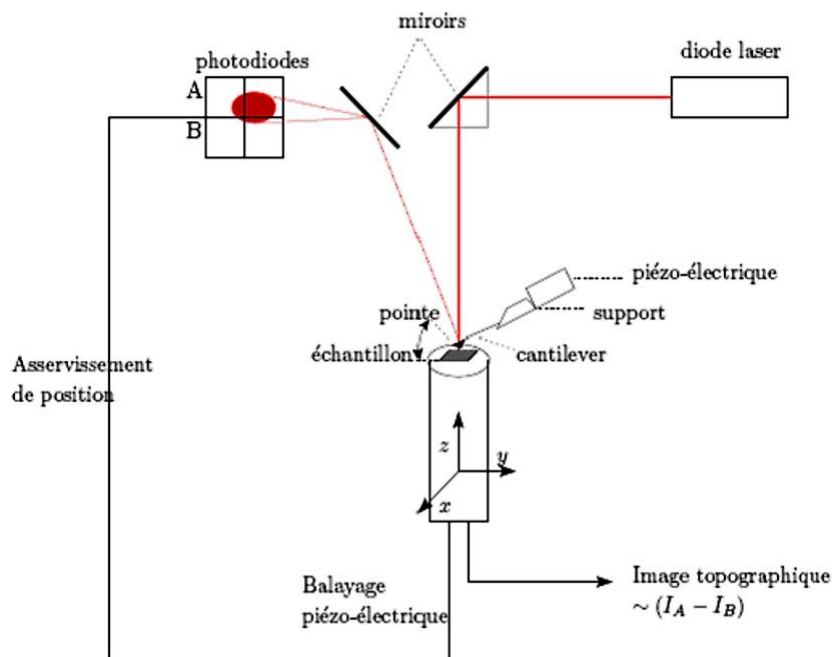


Fig. I- 25 Principe de fonctionnement du Microscope à Force Atomique (AFM) [46].

A l'extrémité du micro-levier se trouve une pointe, généralement en nitrure de silicium. L'image topographique de la surface est obtenue en enregistrant la déflexion du micro-levier en fonction de la position horizontale donnée par le système de balayage piézoélectrique. Un rayon laser est dirigé sur le dos de la pointe, où il se réfléchit vers le détecteur. Le rayon laser est initialement positionné au centre du photo-détecteur [47].

Les interactions entre la pointe et l'échantillon induisent un déplacement vertical du micro-levier et en conséquence une déflexion du rayon laser. Cette déflexion génère une différence de courant dans les photo-détecteurs qui pilotent une boucle d'asservissement modulant la tension de balayage verticale appliquée au piézoélectrique. Le couple différence de courant et tension appliquée au piézoélectrique permet alors la réalisation d'images [47].

Deux modes d'utilisation principaux existent :

- Le mode contact : où la pointe est constamment en contact avec l'échantillon : les frottements entre la pointe et l'échantillon permettent une évaluation du coefficient de friction d'un matériau ainsi que la distinction entre les matériaux dans le cas d'une structure à interface.
- Le mode non contact : où la pointe oscille au-dessus de l'échantillon à distance constante. Ceci permet de mesurer les variations de l'amplitude de vibration de la pointe au-dessus de la surface en fonction de sa topologie. Ce mode (à caractère non destructif) est généralement utilisé pour la caractérisation de surface des matériaux organiques.

I - 4 - b - 3 Analyse structurale par Diffraction des Rayons X :

La technique de diffraction de rayon X identifie la structure cristalline, l'orientation des cristallites ainsi que le degré de cristallisation des couches minces étudiées. Elle donne aussi des informations concernant la texture des couches minces et de la taille des cristallites (fig. I-26). La diffraction résultante permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction en se basant sur le principe de la loi de Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (\text{I- 19})$$

Où :

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement incident (On a utilisée $\lambda=0.15406$ nm)

d_{hkl} : distance inter-réticulaire

θ : angle d'incidence

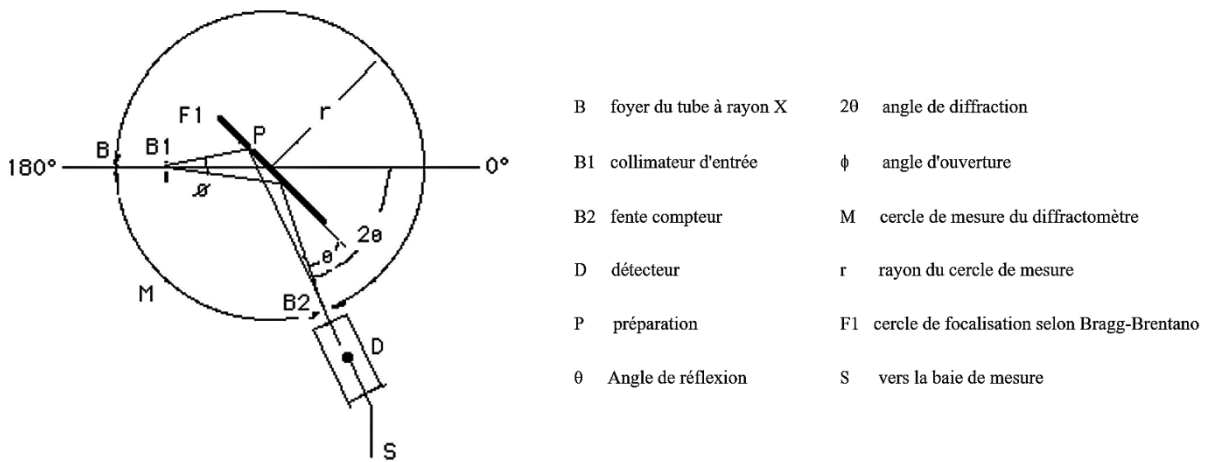


Fig. I- 26 Schéma d'un diffractomètre à RX [48]

I - 4 - b - 4 Mesure de l'épaisseur et profil des couches minces.

L'information de l'épaisseur des couches organiques est indispensable pour la détermination expérimentale de certaines propriétés (résistivité électrique, absorption optique, etc.). Il existe deux principaux types de mesures :

- Les mesures in-situ : elles sont effectuées au cours de l'élaboration des couches à l'intérieur de l'enceinte. On utilise pour cela une balance à quartz piézo-électrique. Placée dans un circuit résonnant, la fréquence d'oscillation du quartz va diminuer avec l'augmentation de la masse du système vibrant ; cette modification de masse étant liée à l'épaisseur déposée, cette dernière peut donc être calculée.
- Les mesures ex-situ : qui sont effectuées une fois l'élaboration terminée. Pour effectuer ce type de mesure on utilise le profilomètre ou palpeur mécanique (fig. I-27).

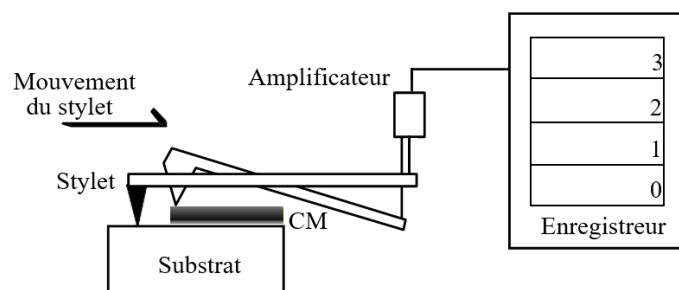


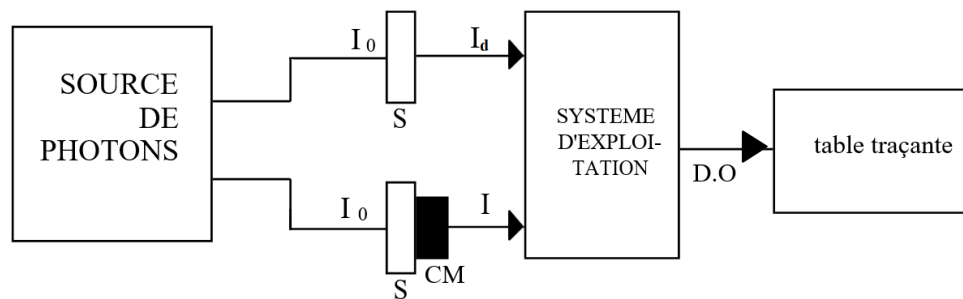
Fig. I- 27 Profilomètre à stylet [49]

Ce dernier permet des mesures d'épaisseur plus précises et fournit également le profil de la surface parcourue par le stylet.

I - 4 - b - 5 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption et de transmission sont obtenus au moyen d'un spectromètre UV-Visible. Ce dernier permet de mesurer la quantité de lumière absorbée par l'échantillon et le gap optique d'une molécule. L'appareil couvre la gamme UV, visible (185-1010 nm).

Principe de la mesure : La fig. I-28 représente le schéma simplifié de la mesure de la densité optique. Un faisceau de lumière d'intensité I_0 tombe sur une lame mince d'épaisseur d subissant des réflexions multiples aux interfaces.



S : substrat, CM : couche mince.

Fig. I- 28 Mesure de l'absorption optique (schéma simplifié) [49]

Vu que la couche mince (CM) est déposée sur un substrat, l'intensité I transmise par l'ensemble « couche mince substrat » est comparée à l'intensité I_d transmise uniquement par le substrat témoin (S) ce qui permet d'éliminer l'influence de ce dernier et de ne tracer que les spectres issus de la couche active [49].

L'appareil est sensé tracer les spectres d'absorption et de transmission qui sont utilisés pour déterminer la quantité de lumière absorbée par les couches actives, ou pour déterminer la transmission des différentes électrodes.

L'absorption (A), la transmission (T) et la réflexion (R) sont reliées par :

$$A + T + R = 1 \quad (\text{I- 20})$$

La densité optique ou absorbance (DO), mesurée par l'appareil, est définie par [46]

:

$$DO = \text{Log}(I_0/I) \text{ et } I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (\text{I- 21})$$

Où I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I l'intensité transmise par l'échantillon, α le coefficient d'absorption [cm^{-1}] du composé organique et d l'épaisseur traversée par le faisceau lumineux.

Dans l'hypothèse $R = 0$ (si on néglige les pertes de Fresnel), on peut exprimer A par rapport à la DO du film ou par rapport au coefficient d'absorption du matériau par :

$$A = 1 - 10^{-DO} = 1 - e^{-\alpha d} \quad (\text{I- 22})$$

En combinant les équations précédentes et en connaissant d , on peut déterminer le coefficient d'absorption du matériau α [46] :

$$\alpha = \frac{2.3DO}{d} \quad (\text{I- 23})$$

I - 4 - b - 6 Caractéristiques courant-tension I-V

La [fig. I-29](#) représente le schéma de montage permettant de mesurer les caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire.

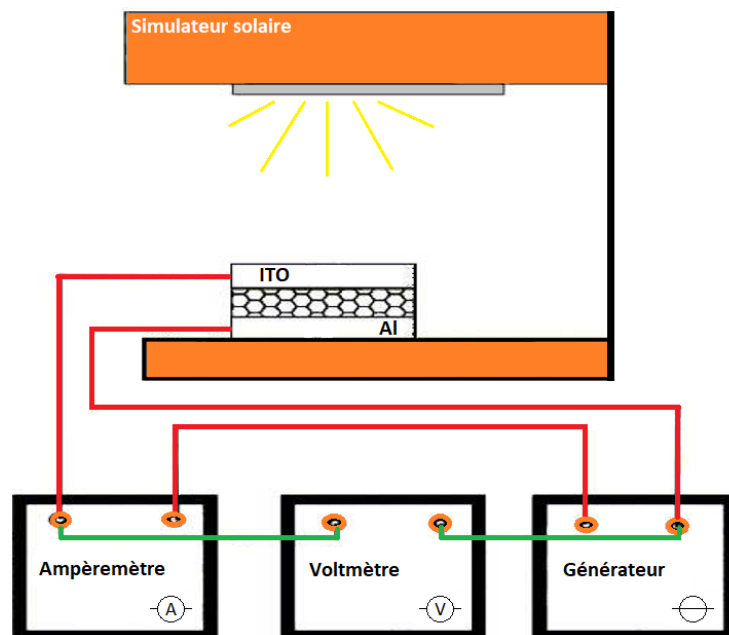


Fig. I- 29 Schéma de mesure des caractéristiques courant-tension [49].

Les caractéristiques courant-tension sont généralement mesurées à l'aide d'un multimètre piloté par ordinateur avec un programme de gestion de données tel que LabView. Ce dernier permet le choix des valeurs maximale et minimale de la tension appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension et le pas d'incrément. Il donne aussi accès aux

paramètres photovoltaïques (V_{co} , J_{cc} , FF , R_s et R_{sh}) par un ajustement polynomial des points de mesure (I,V) [49]. Les caractéristiques I-V sont réalisées dans l'obscurité et sous éclairage polychromatique. Pour les mesures sous éclairage, la cellule est attaquée par un simulateur solaire équipé d'une lampe aux halogénures métalliques.

I - 4 - b - 7 Mesure HOMO-LUMO par électrochimie (voltamétrie cyclique) :

La voltamétrie cyclique est utilisée pour déterminer le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique des matériaux organiques étudiés. Cette méthode s'appuie sur la mesure des potentiels d'oxydation et de réduction des matériaux que l'on souhaite caractériser (fig. I-30).

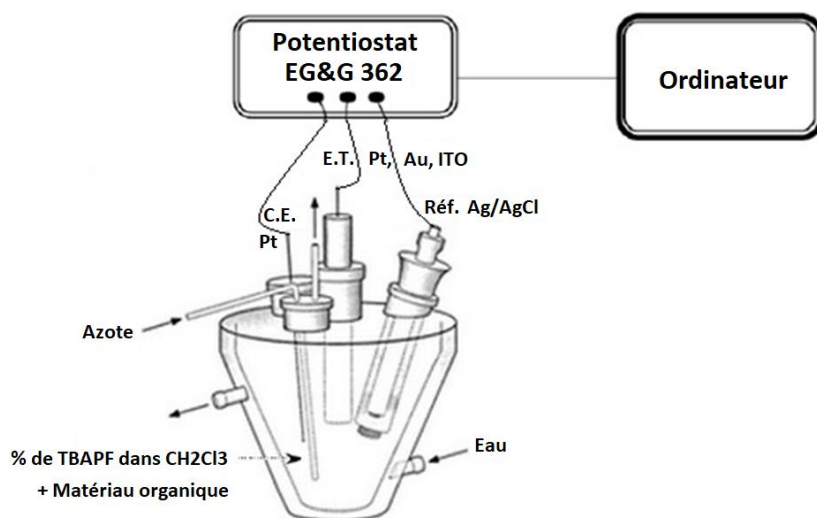


Fig. I- 30 Configuration de la cellule électrochimique [47]

Le processus d'oxydation correspond à l'extraction d'une charge de l'orbitale moléculaire HOMO tandis que celui de réduction correspond à l'addition d'un électron à l'orbitale moléculaire LUMO.

Principe expérimental : on opère dans un électrolyte où sont plongées trois électrodes connectées à un circuit extérieur. Celles-ci sont : l'électrode de travail E_T , la contre-électrode E_C composées de fils de platine et l'électrode de référence E_R , constituée du couple argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl) placés dans une solution saturée en chlorure de potassium (KCl). Les différences de potentiel entre les électrodes sont contrôlées par un appareil électronique d'asservissement, appelé potentiostat (type EG&G 362 dans le cas de la fig. I-30).

Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction mesurés vont servir à estimer de E_{HOMO} et E_{LUMO} :

$$E_{HOMO} = (E_{ox} + 4.4)eV \quad (I- 24)$$

$$E_{LUMO} = (E_{red} + 4.4)eV$$

Avec :

E_{ox} : Potentiel d'oxydation

E_{red} : Potentiel de réduction

I - 5 Etat de l'art des cellules photovoltaïques organiques

L'intérêt de cette partie se focalise sur l'évolution du rendement de conversion photoélectrique des cellules photovoltaïques organiques dans la littérature. Dans ce qui suit, un bilan des étapes les plus marquantes dans l'évolution de ce paramètre important est dressé.

- En 1978, A.K. Ghosh [50] réalise une cellule photovoltaïque organique à base de matériau à petites molécule appelé la mérocyanine (utilisée comme matériau donneur). Il atteint le meilleur rendement de conversion de l'année à savoir 0.7%.
- En 1986, Tang et al [51] réalisent la première cellule photovoltaïque organique de rendement égal à 1 % pour un spectre solaire incident AM0. La cellule étant une hétérojonction organique (cellule bicouche) composée de CuPc et d'un dérivé du pélyrène.
- En 1995, Hummelen et al [40] utilisent le 6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) dans des mélanges interpénétrés déposés à la tournette. Cet exploit leur a permis d'atteindre un rendement de conversion photoélectrique record de 1.45 % avec un mélange interpénétré de MEH-PPV:PCBM (1:4) . Ceci marquera le début de l'ère des cellules photovoltaïques organiques à base de mélange interpénétrés de type polymère conjugué : fullerène. [12].
- En 2000, le prix nobel est décerné à A. Heeger pour sa découverte du mécanisme de transfert photo-induit d'électrons entre un polymère conjugué et le C60 [52].
- L'année 2003 est marquée par l'utilisation du polymère conjugué poly(3-hexyl-thiophene) (P3HT) entant que matériau donneur dans les mélanges interpénétrés avec le fullerène PCBM. En effet, les chercheurs de Linz Institute for Organic Solar Cells en Autriche montrent que le rendement de cellules composées d'un mélange interpénétré P3HT :PCBM dépasse les rendements des cellules composées MEH-PPV :PCBM. Ceci va marquer le début de l'ère du P3HT entant que polymère conjugué donneur dans les mélanges interpénétrés.
- De 2003 à 2007 plusieurs recherches sur le mélange interpénétré P3HT:PCBM visant à optimiser sa morphologie, sa géométrie et ses paramètres technologiques (tels que la

température de recuit) ont mené à l'augmentation du rendement de conversion de 3.5% [43] à 6% [53] .

- En 2007 aussi, une équipe de recherche de l'université de Californie a atteint un rendement de conversion de 6,7% en réalisant une cellule photovoltaïque organique à tandem composée de deux couches de mélanges interpénétrés dont les spectres d'absorption sont complémentaires [54].
- En 2009, Hou et al [55] obtiennent un rendement de 7,73% en réalisant une cellule à base de P11 :PC₇₁BM (1: 1,5). Le polymère P11 a été synthétisé en introduisant un atome de fluor dans le thiéno [3,4-b] thiophène substitué par l'alkyl cétone comme accepteur et l'unité benzodithiophène comme donneur.
- En 2011, Huang et al [56] réalisent un rendement de 9.35% avec une cellule à hétérojonction en volume (inversée) à base de polymère PTB7-Th et de l'oxyde de zinc dopé au dérivé de fullerène. Le polymère PTB7-Th a été synthétisé en incorporant un atome de fluor sur l'unité thiéno [3,4-b] thiophène.
- En 2016, Zhao et al [57] dépassent la barre des 10% avec un rendement de conversion de 11.7 % en réalisant une cellule organique à base de PffBT4T-C₉C₁₃:PC₇₁BM. La technique adoptée consiste au traitement à base de solvant hydrocarboné TMB–PN en plus d'un traitement thermique approprié favorisant une forte agrégation du polymère PffBT4T-C₉C₁₃ (donneur). La méthode de production conduit à une amélioration significative de la morphologie et des performances des cellules solaires organiques.
- En 2017, Zhao et al [58] réalisent une cellule à hétérojonction en volume à base d'un nouveau polymère (donneur) nommé PBDB-T-SF et un nouveau matériau accepteur à petites molécules nommé IT-4F (non-fullerène). Cette cellule offre un rendement de 13,1%, pour une épaisseur de la couche active PBDB-T-SF : IT-4F comprise entre 100 nm et 200 nm. Ce qui annonce un avenir prometteur des cellules organiques non-fullerène. Dans la même année, Xiao et al [59] présentent une cellule organique de type ternaire (Polymère : fullerène : non-fullerène). Ces cellules combinent les avantages des accepteurs fullerènes (haute mobilité électronique) et des accepteurs non fullerènes (forte absorption dans le visible et proche de l'infrarouge). La structure de la cellule est donnée par: ITO / ZnO / D: A1: A2 / MoO₃ / Ag, où D est le polymère PTB7-Th, A1 est le non-fullerène COi8DFIC et A2 est le fullerène PC₇₁BM. Le rapport D / A1 / A2 (w / w / w) est de 1: 1,05: 0,45. La cellule ternaire donne un rendement de 14,08%, avec un V_{co} de 0,70 V, un J_{cc} de 28,20 mA cm⁻² et un FF de 71,0%.

- En 2018, Zhang et al [60] présentent une cellule PVO de type polymère : non-fullerène dont le polymère est le PBDB-T-2Cl et le non-fullerène est le IT-4F. La structure de la cellule est donnée par : ITO (oxyde d'indium et d'étain) / ZnO / couche active / MoO₃ / Al. Elle garantit une absorption lumineuse améliorée et des niveaux d'énergie bien adaptés. La cellule offre un rendement de conversion de 14%. Dans la même année (en septembre), un record de rendement de conversion est établi par Meng et al [61] d'une valeur de 17,29%. Ceci en réalisant une structure photovoltaïque organique à tandem monolithique à deux terminaux. La structure étant formée de deux cellules organiques dont les structures sont les suivantes : la cellule du haut : ITO / ZnO / PFN-Br / PBDB-T: F-M / M-PEDOT / Ag et la cellule du bas : ITO / ZnO / PTB7-Th:O6T-4F:PC71BM / MoO₃ / Ag. Il est à remarquer que les couches actives des deux cellules sont du genre polymère/non-fullerène pour celle du haut et polymère/non-fullerène/fullerène pour celle du bas. Cette configuration permet de placer la cellule qui absorbe les longues longueurs d'ondes à l'arrière de la structure tandem et celle qui absorbe les courtes longueurs d'onde à l'avant.
- En 2019, plusieurs recherches ont vu le jour proposant des rendements élevés et même record parmi lesquelles on peut citer le travail de Firdaus et al [62]. Ces derniers ont mis en évidence l'importance d'utiliser de nouveaux matériaux organiques à petites molécules non-fullerène tant que matériaux accepteurs dans les couches actives à hétérojonction en volume. En effet, à l'aide des modélisations optique et électrique, l'optimisation de la structure organique à tandem à base des hétérojonctions en volume PBDB-T: IDTTA comme couche active de la cellule du haut et PTB7-Th: IEICO-4F, comme couche active de la cellule du bas a été effectuée. La réalisation de la structure à tandem optimisée a donné un rendement de conversion de 15% avec une V_{co} de 1,66 V et un courant J_{cc} de 13,6 mA / cm².

Dans le même contexte visant à mettre en avant les avantages de l'utilisation de nouveaux matériaux à petites molécules non-fullerène tant que matériau accepteur dans les couches actives organiques à mélange interpénétré, Yuan et al [63] atteindront un rendement de 15.7% en réalisant une cellule photovoltaïque organique simple à base de couche active à mélange interpénétré PM6:Y6 (1:1.2) dont la structure est donnée par : ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/PDINO/Al. Toujours en 2019, plusieurs études ont franchi le cap des 16% de rendement de conversion. Parmi lesquelles on peut citer Fan et al (16.02%) [64] et Cui et al (16.5%) [65]. Le point commun entre ces deux études est toujours l'utilisation de nouveaux matériaux à petites molécules non-fullerène tant que matériau

accepteur dans les mélanges interpénétrés (Cet axe de recherche étant d'actualité ces dernières années). A savoir le BTPTT-4F [Fan et al] et le BTP-4Cl [Cui et al]. Enfin, l'étude de Lin et al [66] présente l'un des records de rendements en 2019 avec une valeur de 17%. Cette étude a entrepris la même démarche suivie par les recherches déjà citées à savoir l'utilisation de matériaux à hétérojonction en volume ternaire de type Polymère/non-fullerène/fullerène. Ces cellules combinent les avantages des accepteurs fullerènes (haute mobilité électronique) et des accepteurs non fullerènes (forte absorption dans le visible et proche de l'infrarouge). Cependant, l'innovation dans cette étude réside dans le remplacement de la couche HTL standard PEDOT :PSS par une nouvelle couche à base de WS₂ (disulfures de métaux de transition bidimensionnels). La couche WS₂ présente une très bonne uniformité par rapport à l'ITO. La cellule proposée dans l'étude est celle à base de l'hétérojonction en volume ternaire PBDB-T-2F:Y6: PC₇₁BM avec WS₂ comme HTL. Elle offre un rendement de 17%, avec un *FF* de 78%, une *V_{co}* de 0,84 V et un *J_{cc}* de 26 mA / cm².

- En 2020, les records continuent à fondre. En effet, Ma et al [67] ont atteint un rendement de 17% en réalisant une cellule photovoltaïque organique simple à base d'hétérojonction en volume de type Polymère/non-fullerène. Le matériau accepteur étant le Y6 qui a fait ses preuves dans des études antérieures et le polymère donneur étant le PM7 qui présente la particularité d'avoir un *E_{HOMO}* profond ce qui va augmenter le gap entre *E_{LUMO-donneur}* et *E_{HOMO-accepteur}* améliorant ainsi la tension *V_{co}* de la cellule. Ceci explique le rendement de conversion élevé. Aussi, Liu et al [68] proposent un rendement de conversion de 18.22% (record détenu jusqu'à mars 2020). Ceci en réalisant une cellule photovoltaïque à base d'hétérojonction en volume de type polymère/petite molécule non-fullerène. Sa structure est donnée par : ITO/PEDOT:PSS/D18:Y6 (1 :1.6) /PDIN/Ag où D18 est un copolymère de la famille DTBT. Il présente une valeur élevée de la mobilité de trous égale à $1.59 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La cellule D18 :Y6 donne un rendement égale à 18.22% avec une tension *V_{co}* =0.859 V, un courant *J_{cc}*=27.70 mA.cm⁻² et un *FF*=76.6%. Avec ses caractéristiques optiques , le D18 a de fortes chances de trouver une application intéressante dans les cellules solaires ternaires et les cellules solaires tandem.

Conclusion

Dans ce chapitre, il a été question de présenter en résumé les notions élémentaires concernant le photovoltaïque organique.

En effet, après avoir passé en revue les notions de base concernant le photovoltaïque en général telles que le principe de conversion photovoltaïque ainsi que les différents paramètres électriques caractérisant le fonctionnement d'une cellule solaire et permettant d'estimer sa performance, une présentation générale des semi-conducteurs organiques ; leurs nature et propriétés électriques et optiques a été introduite.

Ensuite, le principe de conversion photovoltaïque organique a été présenté en énumérant ses différentes étapes allant de l'absorption photonique, passant par l'étape de dissociation des excitons à l'interface donneur/accepteur et se terminant par la collecte des charges électriques à travers les électrodes respectives.

Par ailleurs, les principales structures de cellules PVO présentes dans la littérature ont été présentées. Parmi ces dernières, celle des hétérojonctions interpénétrées en volume, telle que la cellule PVO interpénétrée à base de P3HT :PCBM , constituent le meilleur choix vu la multiplication des interfaces D/A dans tout le volume de la couche active ce qui permet la dissociation de tous excitons créés quel que soit l'endroit où ils sont créés. Un bilan des avantages et des inconvénients de tous ces structures étudiées est dressé.

Ensuite, et par soucis de bien cerner le sujet, un résumé couvrant les techniques de réalisation et de caractérisation les plus utilisées dans le domaine des cellules PVO a été proposé. En effet, les techniques de dépôt de couches minces (évaporation sous vide et dépôt par spin-coating) ainsi que les procédés et dispositifs de caractérisation couvrant les volets Spectroscopique (absorption), Structural (mesure d'épaisseur, analyse de surface par microscopie à force atomique (AFM), Microscope électronique à balayage (MEB) etc.), électrique (caractéristique courant-tension) et électrochimique (mesure des LUMO et HOMO) ont été présentés.

Enfin, un état de l'art de l'évolution des rendements de conversion photoélectrique des cellules PVO est dressé.

Il faudra rappeler, à la fin que la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT : PCBM sera au centre de nos intérêts dans cette thèse. En effet, l'optimisation des performances

de cette cellule sera étudiée en tenant compte de l'influence des paramètres technologiques contrôlant la morphologie de la cellule (tels que l'épaisseur de la couche active, le traitement de recuit et le rapport de masse du mélange interpénétré). Aussi, la mise en tandem de cette cellule avec une autre cellule PVO sera étudiée pour mettre en avant l'aspect très important que représente ce genre de structures dans l'amélioration du rendement optique des cellules PVO.

Chapitre II :

Outils théoriques destinés à la modélisation Optique des cellules PVO

II Outils théoriques destinés à la modélisation optique des cellules PVO

Dans ce chapitre il sera question de présenter les outils théoriques qui seront utilisés pour modéliser les propriétés optiques des cellules photovoltaïques organiques. Le but étant d'optimiser leur performance.

Pour ce faire, un bref rappel des notions élémentaires concernant la nature de l'onde électromagnétique lumineuse et ses états de polarisation sera présenté. Ensuite, les étapes de calcul menant à l'obtention de la matrice caractéristique d'un empilement de couches minces en utilisant le formalisme de la matrice de transfert seront expliquées. Le but étant de pouvoir modéliser les propriétés optiques d'un empilement à partir des indices de réfraction complexe des différentes couches ainsi que leurs épaisseurs et de calculer les grandeurs spécifiques à la conversion photovoltaïques telles que le profil du champs électromagnétique, la répartition de la puissance dissipée, le taux de génération des excitons et la valeur de la densité du courant de court-circuit J_{cc} .

II - 1 Rappels théoriques

II - 1 - a Nature vectorielle des ondes lumineuses

La lumière est une onde (ou champ) électromagnétique, dont la longueur d'onde pour la lumière visible est comprise dans le domaine :

$$400 \text{ nm} \leq \lambda_0 \leq 750 \text{ nm}$$

Le champ électromagnétique peut se décomposer sur une base d'ondes planes progressives sinusoïdales, correspondant à la propagation couplée d'un champ électrique et d'un champ magnétique, perpendiculaires entre eux et perpendiculaires à la direction de propagation de l'énergie lumineuse. Les champs électrique et magnétique sont contenus dans le plan d'onde, plan perpendiculaire à la direction de propagation du champ électromagnétique.

Remarque : \vec{k} étant le vecteur de la direction de propagation de l'onde, la théorie de l'électromagnétisme (équations de Maxwell) impose que : $\vec{H} \perp \vec{k}$ et $\vec{H} \perp \vec{E}$, le trièdre $(\vec{E}, \vec{H}, \vec{k})$ étant direct.

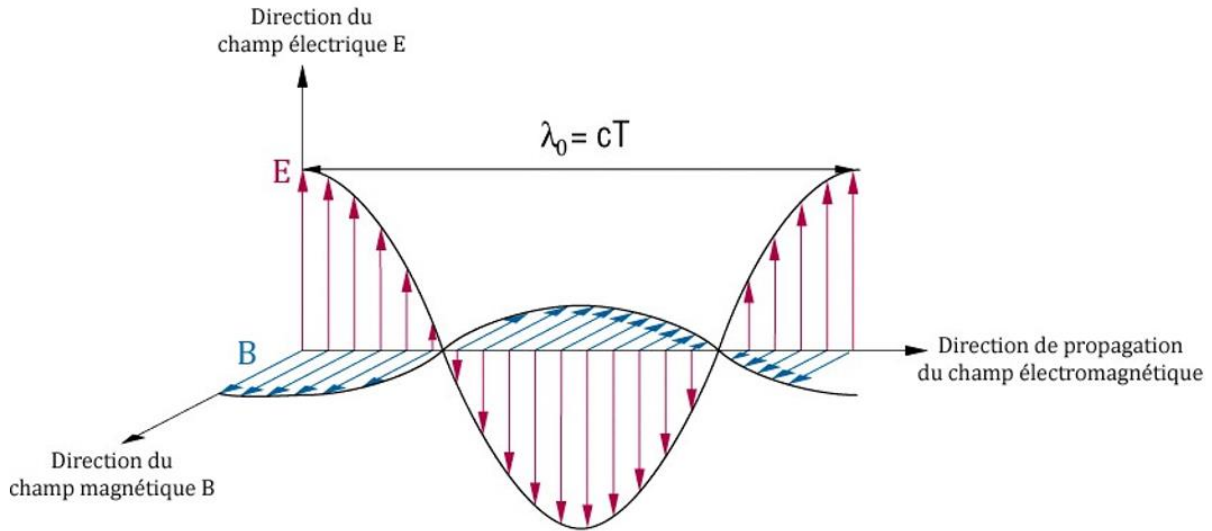


Fig. II- 1 Représentation de l'onde électromagnétique

II - 1 - b Description d'une onde électromagnétique plane harmonique

Le champ électrique d'une onde plane harmonique en un point M au cours du temps est décrit par la relation suivante :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \overline{OM} - \varphi) \quad (\text{II-1})$$

Où :

- \vec{E}_0 est l'amplitude du champ électrique.
- ω est la pulsation, elle est reliée à la fréquence ν ($\nu = \omega/2\pi$).
- \vec{k} est le vecteur de propagation (vecteur d'onde), il est parallèle à la direction de propagation de l'onde et de norme $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$.

Le champ \vec{E} est transversal. Il vibre dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation. k est généralement confondu avec l'un des axes du référentiel, par exemple Oz. Dans ce cas, \vec{E} s'écrit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - k_z z - \varphi) \quad (\text{II- 2})$$

Le terme k_z avec le signe $-$ traduit une propagation le long de l'axe Oz vers les z croissants. L'intensité lumineuse est mesurée par E_0^2 .

II - 1 - c Les différents états de polarisation de la lumière

L'état de polarisation d'une onde électromagnétique est défini à partir du champ électrique \vec{E} associé à cette onde. Si on représente \vec{E} dans le plan d'onde (plan transversal, perpendiculaire à \vec{k}) par des flèches à des instants successifs, plusieurs cas peuvent se présenter:

II - 1 - c - 1 \vec{E} n'a pas de direction privilégiée

L'onde est dite non polarisée, on parle également de lumière naturelle. L'extrémité de \vec{E} se déplace de manière aléatoire dans le plan transversal (fig. II-2). Ce cas correspond par exemple à la lumière émise par le soleil et arrivant au sommet de l'atmosphère.

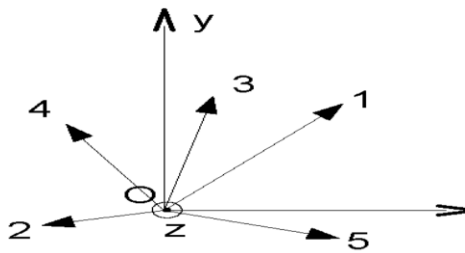


Fig. II- 2 Représentation d'une onde lumineuse non polarisée.

II - 1 - c - 2 \vec{E} reste le long d'une direction unique

On parle de vibration rectiligne ou polarisation rectiligne. La lumière est complètement polarisée. Soient, dans le cas d'une onde se propageant selon Oz, les composantes E_x et E_y du vecteur \vec{E} dans le plan xOy :

$$\begin{aligned} E_x &= E_{0x} \cos(\omega t - k_z z - \varphi_x) \\ E_y &= E_{0y} \cos(\omega t - k_z z - \varphi_y) \end{aligned} \quad (\text{II- 3})$$

Dans le cas d'une polarisation rectiligne, on a :

$$\varphi_x - \varphi_y = \pm n\pi \text{ avec } n \text{ entier } \geq 0.$$

Les deux composantes E_x et E_y vibrent en phase (elles s'annulent et passent par leurs extrema en même temps). Le rapport E_y/E_x est indépendant du temps (voir fig. II-3). On appelle direction de polarisation l'angle θ que fait E avec l'axe Ox , défini par :

$$\tan(\theta) = \frac{E_y}{E_x} = \frac{E_{0y}}{E_{0x}}$$

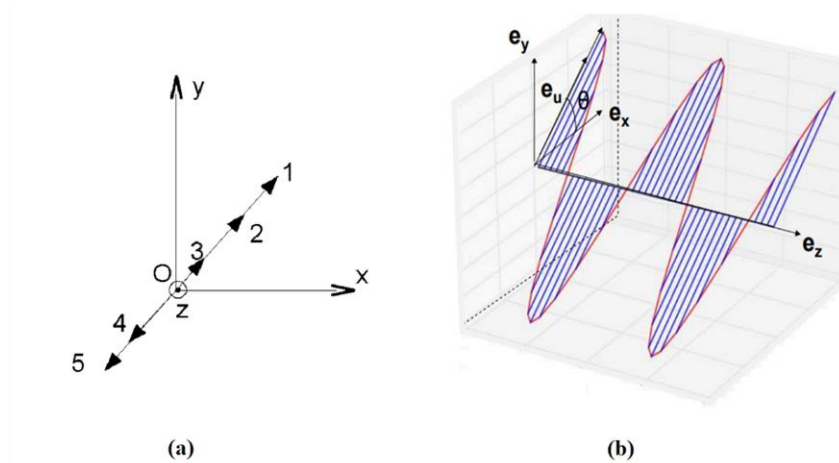


Fig. II- 3 Polarisation rectiligne de l'onde. (a) représentation transversale. (b) représentation dans l'espace et schématisation de la direction de polarisation θ

II - 1 - c - 3 \vec{E} décrit une ellipse

On parle de polarisation elliptique (fig. II-4). Dans ce cas, la différence $\Delta\varphi = \varphi_x - \varphi_y$ n'est pas nulle et la polarisation de l'ellipse dans le plan xOy dépend de $\Delta\varphi$. Si $\Delta\varphi = \pm (\pi/2 + n\pi)$ avec n entier ≥ 0 , cette ellipse admet Ox et Oy comme axes de symétrie. Elle s'inscrit dans un rectangle de dimension $2 \times E_{0x}$ et $2 \times E_{0y}$ (fig. II-4-a).

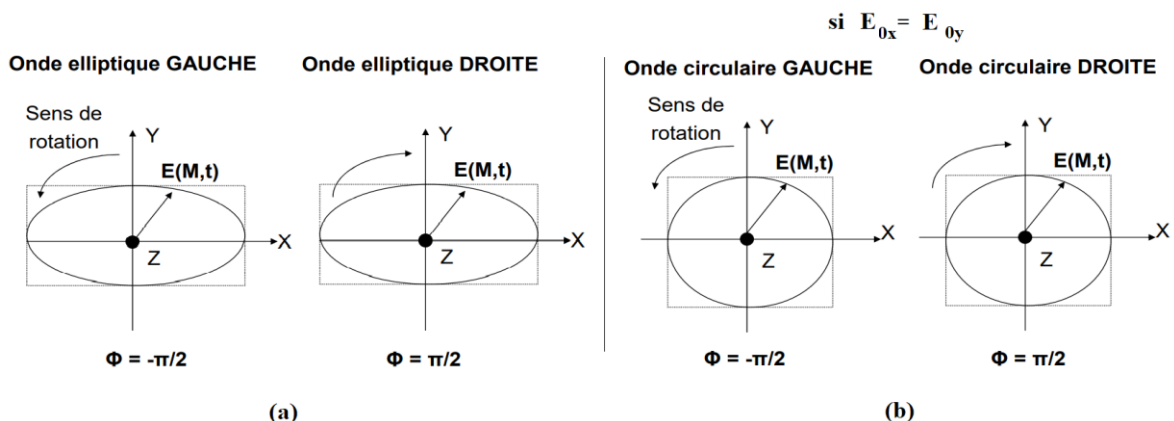


Fig. II- 4 Polarisation de l'onde lumineuse. (a) Onde elliptique. (b) Onde circulaire

Si $E_{0x} = E_{0y}$, l'ellipse devient un cercle et on a alors une polarisation circulaire (fig. II-4-b). Il est à signaler que dans le cas où le déphasage est positif l'onde est dite droite et si le déphasage est négatif l'onde est dite gauche.

II - 1 - c - 4 Ondes TE et TM

Par convention, une onde électromagnétique aura une polarisation transverse électrique (TE ou s) si \vec{E} est perpendiculaire au plan d'incidence et aura une polarisation transverse magnétique (TM ou p) si \vec{E} est parallèle au plan d'incidence. La fig. II-5 représente le trièdre direct $(\vec{E}, \vec{H}, \vec{k})$ pour l'onde TE (transverse électrique TE ou polarisée "s"). On remarque bien que le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence tandis que le champ magnétique lui est parallèle.

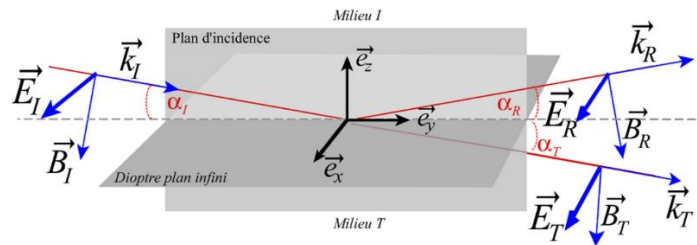


Fig. II-5 Représentation de l'onde transverse électrique. Polarisée « S »

II - 2 Matrice caractéristique d'un empilement de couches minces (Formalisme de la matrice de transfert)

En considérant la théorie électromagnétique de la lumière, de nombreuses approches sont possibles pour but d'obtenir les coefficients de réflexion et de transmission du champ électromagnétique dans un milieu stratifié. L'une des approches les plus élégantes pour les structures à multicouches consiste à utiliser la méthode de la matrice de transfert. En effet, elle est très utilisée dans la littérature [69,70,71]. Cependant, les suppositions à prendre en compte lors de l'utilisation d'une telle approche sont les suivantes [69] :

- Les couches de la structure sont supposées être isotropes et homogènes.
- Les interfaces entre les couches sont supposées planes et parallèles de telle sorte à pouvoir les décrire par des matrices 2×2 du fait que les équations régissant la propagation du champ électrique sont linéaires.
- La composante tangentielle du champ électrique est continue.

Considérons une onde plane incidente du côté gauche sur une structure multicouche ayant m couches entre un milieu incident transparent semi-infini et un substrat semi-infini comme schématisé sur la fig. II-3. Chaque couche j ($j=1,2, \dots, m$) a une épaisseur d_j et ses propriétés optiques sont décrites par un indice de réfraction complexe $\tilde{n}_j = n_j + ik_j$ qui est fonction de la longueur d'onde (énergie) de la lumière incidente.

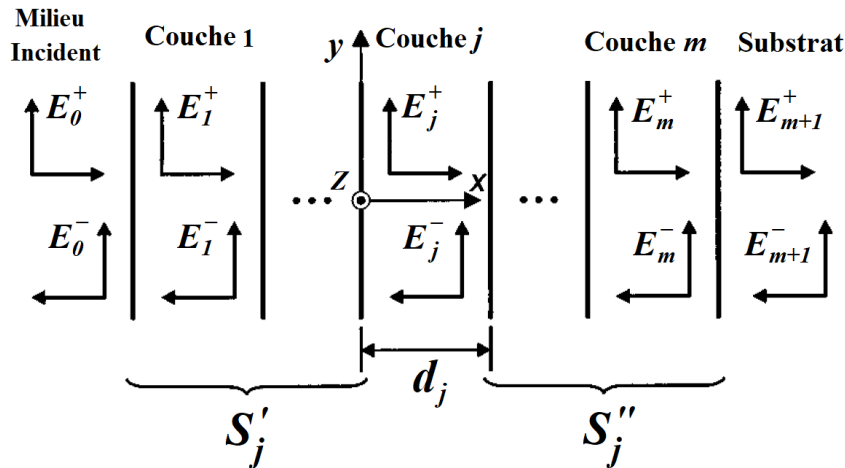


Fig. II- 6 schématisation du système de matrices de transfert partielles appliqué à un empilement de couches minces attaqué par une onde plane

Le champ électrique optique à tout moment dans le système peut être divisé en deux composantes correspondant au champ électrique total résultant; une composante se propageant dans la direction des x positifs et une autre dans la direction des x négatifs, qui, à une position x dans la couche j , sont notées $E_j^+(x)$ et $E_j^-(x)$, respectivement [69]. Une matrice d'interface (matrice de réfraction) décrit ensuite chaque interface dans la structure.

$$I_{jk} = \frac{1}{t_{jk}} \begin{bmatrix} 1 & r_{jk} \\ r_{jk} & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II- 4})$$

où r_{jk} et t_{jk} sont les coefficients de réflexion complexe de Fresnel et de transmission à l'interface jk . Pour une lumière avec un champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence (polarisé S ou ondes TE) ces deux coefficients sont donnés par :

$$r_{jk} = \frac{q_j - q_k}{q_j + q_k} \quad (\text{II-5a})$$

$$t_{jk} = \frac{2q_j}{q_j + q_k} \quad (\text{II-5b})$$

Et pour une lumière avec un champ électrique parallèle au plan d'incidence (polarisées P ou ondes TM) ils sont définis par :

$$r_{jk} = \frac{\tilde{n}_k^2 q_j - \tilde{n}_j^2 q_k}{\tilde{n}_k^2 q_j + \tilde{n}_j^2 q_k} \quad (\text{II-6a})$$

$$t_{jk} = \frac{2\tilde{n}_j \tilde{n}_k q_j}{q_j + q_k} \quad (\text{II-6b})$$

Où :

$$q_j = \tilde{n}_j \cos \phi_j = [\tilde{n}_j^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0]^{1/2} \quad (\text{II-7})$$

et n_0 est l'indice de réfraction du milieu transparent, ϕ_0 est l'angle d'incidence, et ϕ_j est l'angle de réfraction dans la couche j .

La matrice de couche (matrice de phase) décrivant la propagation à travers la couche j est décrite par :

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{-i\xi_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j d_j} \end{bmatrix} \quad (\text{II-8})$$

Où :

$$\xi_j = \frac{2\pi}{\lambda} q_j \quad (\text{II-9})$$

$\xi_j d_j$ est le déphasage induit par la traversée de l'onde d'une couche d'épaisseur d_j . En utilisant les équations (II-4) et (II-8) de la matrice d'interface et de la matrice de couche, la matrice de transfert du système total (matrice de diffusion) S , qui concerne le champ électrique côté milieu incident et côté substrat est donnée par :

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{bmatrix} \quad (\text{II-10})$$

S s'écrit suivant la forme :

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{v=1}^m I_{(v-1)v} L_v \right) \cdot I_{m(m+1)} \quad (\text{II-11})$$

Lorsque la lumière est incidente dans la direction des x positifs, il n'y a pas d'onde se propageant dans le sens négatif des x à l'intérieur du substrat, ce qui signifie que $E_{m+1}^- = 0$. Pour la structure de l'empilement total, les coefficients de réflexion complexe et de transmission résultants peuvent être exprimés, en utilisant les éléments matriciels de la matrice de transfert du système total de l'équation (II-11), comme suit :

$$r = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}} \quad (\text{II-12})$$

$$t = \frac{E_{m+1}^+}{E_0^+} = \frac{1}{S_{11}} \quad (\text{II-13})$$

Afin de calculer le champ électrique interne dans la couche j , le système de couches peut être divisé en deux sous-ensembles, séparés par la couche j [69,71], ce qui signifie que la matrice de transfert du système total peut être écrite comme suit :

$$S = S'_j L_j S''_j \quad (\text{II-14})$$

Les matrices de transfert de système partiel pour la couche j (Fig. 3) Sont définis :

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = S'_j \begin{bmatrix} E_j'^+ \\ E_j'^- \end{bmatrix}, \quad (\text{II-15})$$

$$S'_j = \begin{bmatrix} S'_{j11} & S'_{j12} \\ S'_{j21} & S'_{j22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{v=1}^{j-1} I_{(v-1)v} L_v \right) \cdot I_{(j-1)j}$$

où $E_j'^+$ et $E_j'^-$ se réfèrent à la frontière gauche $(j-1)j$ de la couche j et :

$$\begin{bmatrix} E_j''^+ \\ E_j''^- \end{bmatrix} = S''_j \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{bmatrix}, \quad (\text{II-16})$$

$$S''_j = \begin{bmatrix} S''_{j11} & S''_{j12} \\ S''_{j21} & S''_{j22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{v=j+1}^m I_{(v-1)v} L_v \right) \cdot I_{m(m+1)}$$

où $E_j''^+$ et $E_j''^-$ se réfèrent à la frontière droite $j(j+1)$ de la couche j .

Aussi pour les systèmes partiels S'_j et S''_j , il est possible de définir des coefficients de réflexion complexe et de transmission pour la couche j en fonction des éléments de la matrice :

$$r'_j = \frac{S'_{j21}}{S'_{j11}} \quad (\text{II-17})$$

$$t'_j = \frac{1}{S'_{j11}} \quad (\text{II-18})$$

$$r''_j = \frac{S''_{j21}}{S''_{j11}} \quad (\text{II-19})$$

$$t''_j = \frac{1}{S''_{j11}} \quad (\text{II-20})$$

En combinant les équations de (II-12) à (II-20), un coefficient de transfert interne reliant l'onde plane incidente au champs électrique interne (se propageant dans le sens des x positifs) dans la couche j à l'interface $(j - 1) j$ peut être dérivé comme suit :

$$t_j^+ = \frac{E_j^+}{E_0^+} = \frac{t_j'}{1 - r_{j-}' r_{j-}'' \cdot e^{i2\xi_j d_j}} \quad (\text{II-21})$$

$$\text{Où } r_{j-}' = -\frac{S_{j12}'}{S_{j11}'}.$$

De même, le coefficient de transfert interne qui relie l'onde plane incidente au champ électrique interne (se propageant dans la direction x négative) dans la couche j à l'interface $(j - 1) j$ peut également être dérivé comme suit :

$$t_j^- = \frac{E_j^-}{E_0^+} = \frac{t_j' r_{j-}'' \cdot e^{i2\xi_j d_j}}{1 - r_{j-}' r_{j-}'' \cdot e^{i2\xi_j d_j}} = t_j^+ r_{j-}'' \cdot e^{i2\xi_j d_j} \quad (\text{II-22})$$

En utilisant les équation (II-21) et (II-22), le champ électrique total dans un plan arbitraire dans la couche j à une distance x à droite de la frontière $(j - 1) j$ en fonction de l'onde plane incidente E_0^+ est donné par :

$$\begin{aligned} E_j(x) &= E_j^+(x) + E_j^-(x) \\ &= [t_j^+ e^{i\xi_j x} + t_j^- e^{-i\xi_j x}] E_0^+ \\ &= t_j^+ [e^{i\xi_j x} + r_{j-}'' e^{i\xi_j (2d_j - x)}] E_0^+ \end{aligned} \quad (\text{II-23})$$

Pour $0 \leq x \leq d_j$, l'expression du champ de l'équation (II-23) peut également être exprimé en fonction des éléments de matrices de transfert du système partiel comme suit [69,71] :

$$E_j(x) = \frac{S_{j11}'' \cdot e^{-i\xi_j (d_j - x)} + S_{j21}'' \cdot e^{i\xi_j (d_j - x)}}{S_{j11}' S_{j11}'' \cdot e^{-i\xi_j d_j} + S_{j12}' S_{j21}'' \cdot e^{i\xi_j d_j}} E_0^+ \quad (\text{II-24})$$

II - 3 Energie dissipée

Étant donné que le nombre d'états excités en une position donnée dans la structure dépend directement de l'énergie absorbée par le matériau, la dissipation d'énergie du champ électromagnétique dans le matériau est un élément très intéressant dans le cas des dispositifs photovoltaïques. La moyenne temporelle de l'énergie dissipée par seconde dans la couche j en

une position x à incidence normale est donné par (c : vitesse de la lumière; ϵ_0 : permittivité de l'espace libre) :

$$Q_j(x) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \alpha_j n_j |E_j(x)|^2 \quad (\text{II-25})$$

Cela signifie que l'énergie absorbée en une position x dans la structure de l'empilement est proportionnelle au produit du module au carré du champ électrique $|E_j(x)|^2$, à l'indice de réfraction n_j , et au coefficient d'absorption α_j à cette position x .

$$\alpha_j = \frac{4\pi k_j}{\lambda} \quad (\text{II-26})$$

Ainsi, le nombre d'états excités dans une couche est proportionnel au nombre de photons absorbés. Par conséquent, $|E|^2$ en fonction de x dans l'empilement représente directement la production d'états excités en chaque point. L'expansion de l'équation (II-25) en utilisant l'équation (II-23) donne (pour une lumière incidente à incidence normale) :

$$Q_j(x) = \alpha_j T_j I_0 \left[e^{-\alpha_j x} + \rho_j'^2 \cdot e^{-\alpha_j (2d_j - x)} + 2\rho_j'' \cdot e^{-\alpha_j d_j} \cdot \cos\left(\frac{4\pi n_j}{\lambda} (d_j - x) + \delta_j''\right) \right] \quad (\text{II-27})$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, $T_j = (n_j/n_0)|t_j^+|^2$ est la transmittance de l'intensité interne, et ρ_j'' et δ_j'' sont la valeur absolue et l'argument du coefficient de réflexion complexe pour le second sous-système donné par l'équation (II-19). Comme on peut le voir dans l'équation (II-27), la dissipation d'énergie dans la couche j d'une structure à empilement à chaque position x est décrite par trois termes [69] :

- Le premier terme à droite provient du champ électrique optique se propageant dans la direction x positive, (la même direction que celle de la propagation du champ électromagnétique incident).
- Le second provient du champ se propageant dans la direction négative des x .
- Le troisième terme est dû à l'interférence des deux ondes. Ce terme d'interférence devient particulièrement important pour les couches optiquement minces et lorsque la structure de l'empilement présente une interface hautement réfléchissante comme, par exemple, dans le cas des électrodes métalliques.

D'une autre part on peut remarquer que l'énergie dissipée est fonction de la position x et de la longueur d'onde à absorber $Q_j(x, \lambda)$. Donc, pour calculer l'énergie dissipée dans une couche j , il suffit d'intégrer l'énergie $Q_j(x, \lambda)$ sur l'épaisseur de la couche j . Pour cela on utilise la méthode numérique dite de Gauss-Legendre [72] qui permet d'obtenir des valeurs approchées acceptables avec un nombre de points assez réduit, pourvu que la fonction à intégrer ne présente pas de trop grandes variations, ce qui peut être admis dans notre cas.

Pour obtenir l'énergie dissipée dans une zone d'épaisseur $x = x_2 - x_1$, on intégrera $Q_j(x, \lambda)$ selon x . L'unité de $Q_j(\lambda)$ sera en $\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$. [72,12]

$$Q_j(\lambda) = \int_{x=x_1}^{x=x_2} Q_j(x, \lambda) dx \quad (\text{II-28})$$

Et pour obtenir l'énergie dissipée sur une plage de longueurs d'onde $\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ on intégrera $Q_j(x, \lambda)$ sur λ . L'unité de l'énergie dissipée $Q_j(x)$ est identique à celle de $Q_j(\lambda)$.

$$Q_j(x) = \int_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_2} Q_j(x, \lambda) d\lambda \quad (\text{II-29})$$

Enfin l'énergie dissipée dans une couche j d'intervalle $x = x_2 - x_1$ sur un domaine de longueurs d'onde $\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ est obtenue par double intégration de $Q_j(x, \lambda)$ sur λ et x . L'unité de l'énergie dissipée Q_j deviendra W.m^{-2} [72].

$$Q_i = \int_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_2} \int_{x=x_1}^{x=x_2} Q_j(x, \lambda) d\lambda dx \quad (\text{II-30})$$

II - 4 Taux de génération des excitons et courant J_{cc}

De la même manière, le taux d'absorption de photons $G(x, \lambda)$ dans les couches photoactives est calculé. Il est défini comme étant égal au rapport de l'énergie dissipée dans les couches photoactives par l'énergie des photons incidents. L'unité est en $\text{m}^{-4}.\text{s}^{-1}$.

$$G(x, \lambda) = \frac{Q(x, \lambda)}{h\nu} \quad (\text{II-31})$$

Et si on intègre $G(x, \lambda)$ sur λ selon la méthode de Gauss-Legendre on obtient le taux de génération G en fonction de x [72]. L'unité de $G(x)$ est en $\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$.

$$G_1(x) = \int_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_2} G(x, \lambda) d\lambda \quad (\text{II-32})$$

Il est à signaler que dans la plupart des références dans la littérature, le rendement de génération des excitons η_{exc} est supposé égale à 1 [12]. De ce fait $G_1(x)$ représente le taux de génération des excitons. Supposons, maintenant, un rendement quantique interne de la structure photovoltaïque étudiée égal à l'unité, c'est-à-dire que tous les excitons créés au niveau de la couche organique active vont diffuser, être dissociés et leurs charges électriques vont réussir à atteindre les électrodes pour participer à la conduction. Dans ce cas-là, le fait d'intégrer $G_1(x)$ trouvé dans l'équation (II-32) sur x (tel que x est compris dans l'intervalle $x = x_2 - x_1$ de la couche active) va permettre de calculer la densité de courant J_{cc} produite par la couche active. En effet, le résultat de cet intégral représente de nombre de charges créées dans la cellule par unité de temps. En multipliant ce résultat par la valeur de la charge de l'électron ($q = 1,602\ 176\ 487 \times 10^{-19}$ C) et en ajustant les unités de longueur (conversion du mètre au cm par exemple), la valeur de la densité de courant J_{cc} de la cellule pourra être obtenue comme suit :

$$J_{cc} = q \times \int_{x=x_1}^{x=x_2} G_1(x) dx \quad (II-33)$$

On peut remarquer que la clé du calcul de tous les grandeurs caractérisant le comportement optique d'un empilement de couches minces repose sur le fait de pouvoir calculer le champ électromagnétique en tout point de la structure. Il suffit, pour cela, de connaître pour chaque couche constituant l'empilement les constantes optiques à savoir l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sans oublier bien sûr l'épaisseur de la couche.

Il est à noter qu'en pratique, il faut définir avant les calculs : le pas de calcul, la largeur spectrale à prendre en considération, l'épaisseur de la zone de calcul, la géométrie et les donnée optiques de l'empilement. Le but de la simulation est de calculer en premier lieu la valeur spectrale du champ électrique en fonction de la profondeur. Généralement, on calcule la répartition du module au carré de la valeur normalisée du champ électrique donnée par $\left| \frac{E(x,\lambda)}{E_0(x,\lambda)} \right|^2$. La fig. II-7 représente un exemple de la répartition du module au carré du champ électrique en fonction de la longueur d'onde λ et de la profondeur de l'empilement dans une cellule photovoltaïque organique [12].

La structure de la cellule étudiée est : ITO (96 nm) / PEDOT (45 nm) / Poly-fluorène (10 nm)/C60 (28 nm) / Al (100 nm). La répartition du champ est gouvernée par les interférences lumineuses dans l'empilement de couches minces.

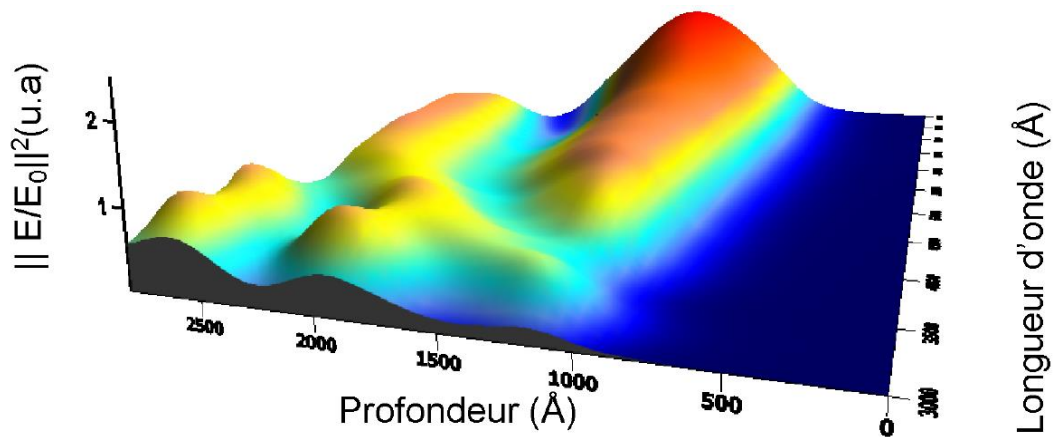


Fig. II- 7 Exemple du profil du module au carré normalisé du champ électromagnétique en fonction des longueurs d'onde (Å) et de la profondeur de l'empilement (Å). L'empilement de la cellule étudiée est : ITO (96 nm) / PEDOT (45 nm) / Poly-fluorène (10 nm)/C60 (28 nm) / Al (100 nm).

On observe clairement les oscillations du champ électromagnétique. Le fait de maximiser le champ dans la couche active permettra d'obtenir la meilleure absorption optique et donc le meilleur rendement [12].

Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de montrer les étapes de calcul du champ électrique dans un dispositif photovoltaïque organique. Ce dernier présente la particularité, en plus de la nature spécifique des matériaux utilisés, d'avoir des épaisseurs de couches de l'ordre de la centaine de nanomètre. Ce qui impose l'utilisation des fondements de la théorie des couches minces lors du calcul des propriétés optiques de la cellule.

Pour cette raison, il a été question, dans ce chapitre, de reprendre les principes de base du formalisme de la matrice de transfert pour but de calculer le champ électrique en fonction de la profondeur x dans l'empilement, des indices de réfraction complexes des matériaux constituant la cellule et des épaisseurs de ses couches.

A partir de cette formule, les grandeurs principales concernant les propriétés photovoltaïques de la cellule peuvent être calculés à savoir l'énergie dissipée Q , le taux de génération des excitons G et la densité du courant de court-circuit J_{cc} (en supposant un rendement quantique interne de la cellule égal à l'unité).

Il est à signaler, à la fin, que les fondements théoriques présentés dans ce chapitre constituent le support de base du modèle mathématique suivi dans les simulations réalisées dans cette thèse lors de l'optimisation optique des cellules photovoltaïques organiques étudiées.

La description du programme de simulation réalisé ainsi que la présentation et l'interprétations des résultats retrouvés seront bien détaillées dans les chapitres suivants.

Chapitre III :

Optimisation Optique de la Cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT :PCBM

III Optimisation optique de la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT :PCBM

En raison de sa performance remarquable, la cellule PVO conventionnelle composée de mélange interpénétré poly (3- hexylthiophène) / 6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (P3HT: PCBM) sera étudiée dans ce chapitre afin d'optimiser ses paramètres électriques en s'appuyant sur la modélisation optique.

En effet et comme il a été mentionné un peu plus haut, la modélisation optique des cellules PVO est un outil très important vu le caractère très mince des épaisseurs des couches constituant ce genre de cellules (souvent de l'ordre de la centaine de nanomètres). En effet, les réflexions et transmissions successives à l'interface de chaque couche vont ainsi créer des interférences optiques dans l'empilement. Ainsi, la distribution du champ électromagnétique à l'intérieur de la cellule PVO va dépendre fortement de l'épaisseur et des constantes optiques de chaque couche. Pour cela, le formalisme unidimensionnel de la matrice de transfert [69, 70] est appliqué pour modéliser la distribution du champ électromagnétique à l'intérieur de la cellule PVO. Le but étant d'ajuster les différentes épaisseurs de l'empilement afin de maximiser le champ électrique dans la couche active. A partir de la distribution du champ électromagnétique, le taux de génération des excitons est calculé. Ce dernier pourra être utilisé pour calculer le courant de court-circuit (J_{cc}) généré dans la cellule.

Dans ce chapitre, il a été choisi d'utiliser le formalisme unidimensionnel de la matrice de transfert pour optimiser optiquement la cellule PVO à mélange interpénétré P3HT :PCBM.

En premier lieu, une brève description du programme de simulation est présentée. Ensuite la procédure d'optimisation des épaisseurs de la cellule PVO à mélange interpénétré P3HT :PCBM est proposée. Elle est suivie par la présentation et l'analyse des résultats issus de la simulation pour aboutir enfin à la structure de la cellule PVO optimisée offrant les meilleures caractéristiques optiques.

III - 1 Description du programme de simulation

Le code Matlab développé à cet effet et utilisé dans toutes les simulations présentées dans ce travail est inspiré du logiciel Matlab (open source) du groupe McGehee [73]. Il utilise la méthode de la matrice de transfert pour calculer les interférences optiques et l'absorption dans l'empilement à multicouches [69,70, 9].

Le code Matlab accepte en entrée les noms des matériaux constituant la structure de la cellule ainsi que leurs épaisseurs respectives (en nm). Chaque nom fait référence aux données relatives aux propriétés optiques n et k du matériau. Ces valeurs sont stockées dans la base de données du logiciel. En utilisant ces données d'entrée, le code calcule, pour toutes les longueurs d'onde, les propriétés optiques de l'empilement, à savoir : matrices de transfert, intensité du champ électrique normalisée $|E|^2$, profil de l'énergie dissipée (Q), taux de génération (G) et densité de courant de court-circuit J_{cc} sous éclairage AM1.5 (tout en supposant un rendement quantique interne égal à 100%).

Ainsi, en faisant varier l'épaisseur des couches constituant l'empilement de la cellule PVO, le logiciel permet de retourner la configuration donnant les meilleures performances optiques de la cellule. Il permet également de suivre l'évolution des performances de la cellule PVO en faisant varier les paramètres technologiques contrôlant le processus de fabrication de la couche active (comme la température de recuit et le rapport massique du mélange interpénétré). Il est cependant nécessaire de connaître les paramètres optiques (n et k) de la couche active pour chaque valeur du paramètre technologique étudié (données disponibles dans la littérature). Par exemple, pour étudier l'influence de la température de recuit, les constantes optiques de la couche active devront être connues pour chaque valeur de température de recuit étudiée et devront être répertoriées comme étant celles d'un matériau séparé dans la base de données du logiciel. Le code Matlab développé permet aussi de calculer et d'optimiser le courant global de la cellule PVO tandem qui est limité au plus faible courant fourni par les deux cellules du tandem (du fait que les deux cellules sont connectées es en série). Ce critère est appelé « adaptation de courant » (en anglais « current matching ») de la structure. Ces différents aspects seront développés dans les chapitres suivants. Ce chapitre sera consacré uniquement à l'optimisation des épaisseurs des couches de l'empilement de la cellule PVO à base de mélange interpénétrée P3HT :PCBM.

III - 2 Optimisation de la géométrie de la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT : PCBM

III - 2 - a Structure de la cellule à optimiser

La structure à optimiser (fig. III-1) est un empilement de couches minces représentant la cellule PVO : verre / ITO / PEDOT: PSS / P3HT: PCBM / Ca / Al. Le P3HT: PCBM fait référence au poly (3-hexylthiophène): 6,6-phényl ester méthylique d'acide butyrique C61. Tandis que le PEDOT: PSS fait référence au poly (3,4-éthylène dioxythiophène) dopé avec du poly (sulfonate de styrène).

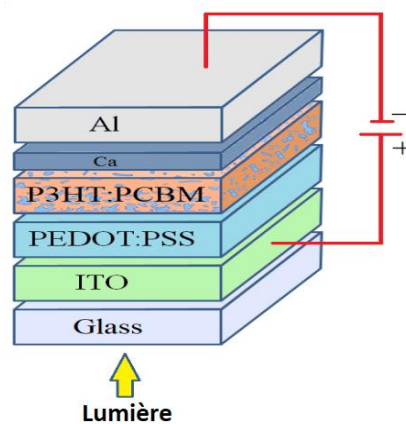


Fig. III- 1 Schéma d'un empilement constituant la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT: PCBM

Où:

- **L'anode ITO** : est une couche d'électrode transparente placée avant la couche organique.
- **La couche PEDOT:PSS** : a pour rôle d'améliorer la rugosité de surface, d'injecter les charges et supprimer le contact direct entre l'oxyde et la couche photoactive organique qui peut être nocif.
- **La couche à base de mélange interpénétré P3HT:PCBM** : est la couche photoactive organique. C'est un mélange en volume de deux semi-conducteurs intimement mélangés. Le matériau P3HT joue le rôle de semi-conducteur donneur et le PCBM est le semi-conducteur accepteur. La spécificité de cette structure est la multiplication en volume des interfaces donneur / accepteur manière à ce que tous les excitons diffusent vers une interface donneur / accepteur sans se recombiner et se dissocient quelle que soit la position de création de l'exciton.
- **La couche Ca** : est une fine couche interfaciale. Elle est déposée avant la couche cathodique. Son rôle est de réduire la dissociation des excitons à l'interface semi-conducteur organique / cathode Al.

- **La cathode Al** : est une électrode métallique épaisse à l'extrémité de l'empilement permettant de réfléchir les rayons lumineux transmis dans l'empilement pour recroiser une deuxième fois la couche active. Sans cette couche métallique, l'absorption serait réduite de plus de 30%.

Le code Matlab développé à cet effet, utilise les données des matériaux de l'empilement (l'indice complexe de réfraction) et calcule, pour toute longueur d'onde, les propriétés optiques de la structure, à savoir : matrices de transfert, $|E|^2$, Q , G et J_{cc} sous un éclairage AM1.5 (en supposant un rendement quantique interne égal à l'unité).

Le code Matlab prend en compte les hypothèses suivantes :

- Une incidence lumineuse normale.
- Une interférence optique négligée dans le substrat en verre. (Le substrat en verre est plus épais que la longueur de cohérence de la lumière).

Le but de la simulation est d'optimiser la géométrie de la cellule PVO afin d'obtenir les meilleures performances optiques. L'optimisation de l'épaisseur vise à placer le maximum de la distribution du champ électromagnétique au milieu de la couche photoactive [69]. Cette méthode augmente l'absorption optique dans la couche photoactive (P3HT:PCBM).

III - 2 - b Procédure

Pour mettre en évidence les caractéristiques optiques de la cellule PVO optimisée à mélange interpénétré P3HT: PCBM, il a été choisi d'adopter la procédure suivante:

- 1- Le calcul des caractéristiques optiques de la cellule PVO étudiée est effectué pour des valeurs arbitraires des épaisseurs de la couche photoactive et de la couche PEDOT:PSS. Cette cellule sera appelée «**cellule non optimisée**».
- 2- Les épaisseurs des deux couches sont ensuite variées, afin d'obtenir la meilleure densité de courant J_{cc} . Cette cellule sera appelée «**cellule optimisée**».
- 3- Les caractéristiques optiques des deux cellules sont ensuite comparées afin d'expliquer comment la couche active interagit avec le champ électromagnétique.
- 4- Les résultats obtenus sont enfin comparés avec ceux exposés dans la littérature.

III - 2 - b - 1 Cellule non optimisée

En premier lieu, les propriétés optiques de la cellule PVO : Verre / ITO / PEDOT: PSS (50 nm) / P3HT: PCBM (50 nm) / Ca (1nm) / Al sont calculés. Les valeurs des épaisseurs des

couches ITO et Al sont : 180 nm pour la couche ITO [6, 74], 100 nm pour la couche Al [6, 85], tandis que les épaisseurs mentionnées de la couche active P3HT:PCBM et la couche PEDOT:PSS sont choisies arbitrairement. La fig. III-2 montre la distribution de l'intensité du champ électrique normalisé $|E|^2/|E_0|^2$ dans l'empilement de la cellule. (E_0 étant l'amplitude de l'onde plane incidente). Les valeurs normalisées de $|E|^2 > 1$ indiquent les régions où le champ optique est amplifié en raison des effets d'interférence [70].

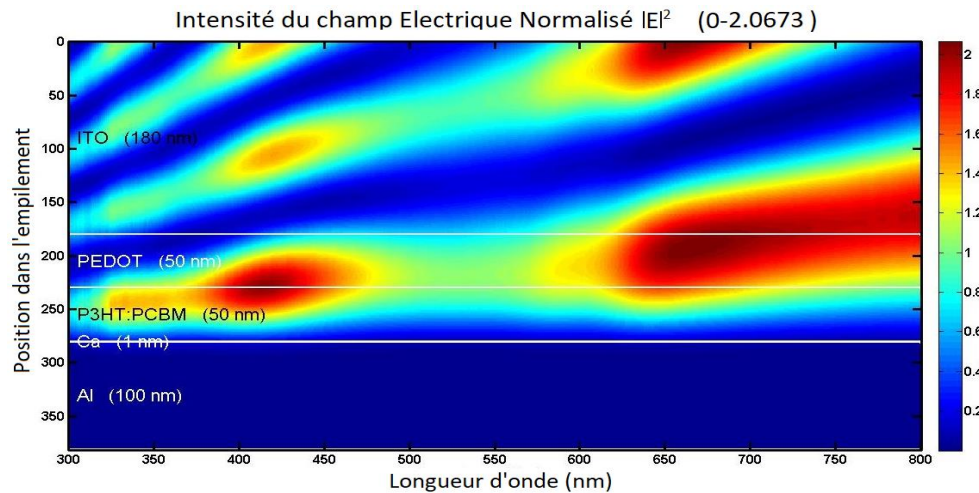


Fig. III- 2 Distribution du champ électrique normalisé $|E|^2$ en fonction de la profondeur et la longueur d'onde dans la cellule non optimisée.

On remarque que la distribution du champ E est décalée vers la région PEDOT: PSS et son interface avec la couche photoactive P3HT:PCBM. Pour mieux expliquer cette observation, l'intensité du champ E est calculée pour les deux longueurs d'onde spécifiques 500 nm et 600 nm (fig. III-3). 500 nm représente la valeur max d'absorption de la couche active P3HT:PCBM et 600 nm représente la valeur max de l'indice de réfraction de cette dernière.

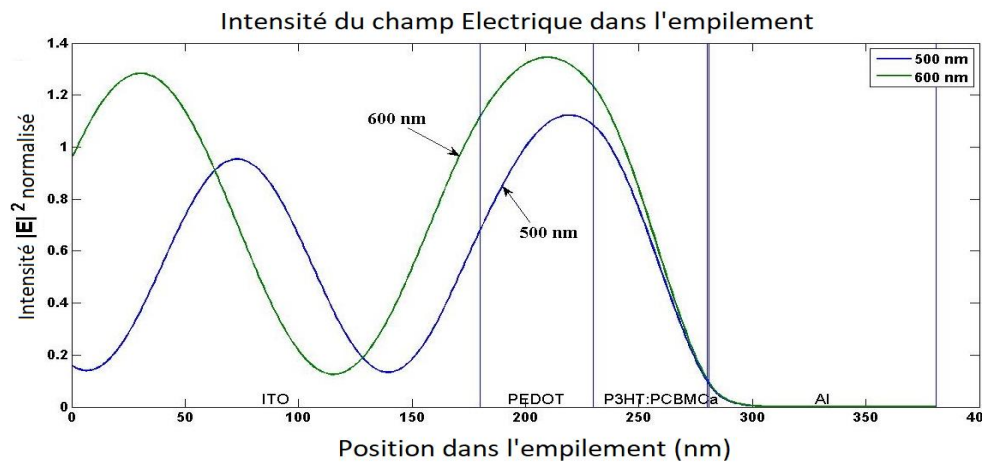


Fig. III- 3 Intensité du champ E pour des longueurs d'onde discrètes (cellule non optimisée).

Il est à noter que pour ces longueurs d'onde, le champ E est positionné dans la couche PEDOT:PSS . En plus, il présente des valeurs maximums $|E|^2$ supérieures à 1. Ceci est principalement dû à l'amplification du champ E par interférence avec l'onde du champ réfléchi par la cathode Al. Cette amplification du champ E peut être expliquée physiquement par le fait de la faible épaisseur (50 nm) de la couche active P3HT :PCBM qui n'arrive pas à bien absorber l'onde lumineuse. En effet, il n'y a pas assez de matière organique active pour absorber efficacement l'onde lumineuse et ce malgré le passage de cette dernière une deuxième fois par la couche active après sa réflexion par la cathode Al favorisant ainsi l'amplification de l'onde lumineuse au niveau de la couche PEDOT : PSS (voir fig. III-3). Ceci explique les résultats de la simulation rapportés sur les fig. III-4 et fig. III-5.

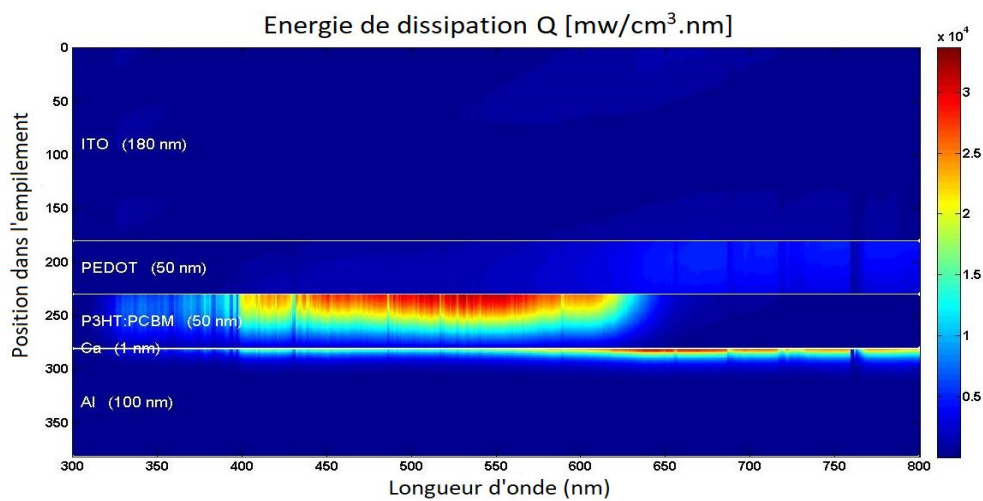


Fig. III- 4 Énergie dissipée Q dans l'empilement (cellule non optimisée).

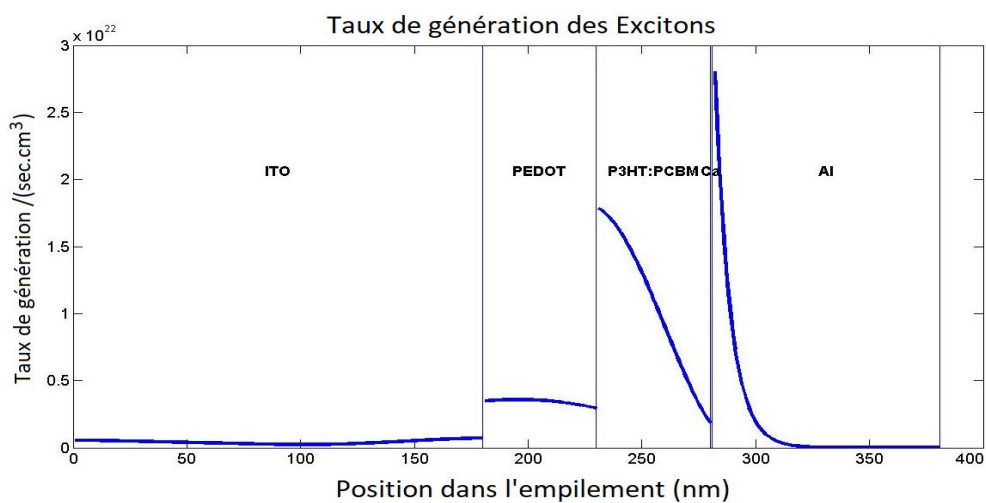


Fig. III- 5 Taux de génération des excitons (Cellule non optimisée)

En effet, la [fig. III-4](#) montre une énergie dissipée Q plutôt concentré à l'interface couche active/couche PEDOT :PSS et non confinée au milieu de la couche active ce qui ne favorise pas une bonne absorption de la lumière.

La [fig. III-5](#) montre un faible taux de génération d'excitons dans la couche active conduisant à une faible efficacité optique qui est principalement dû à la faible épaisseur de la couche active ne permettant pas de bien absorber l'onde lumineuse. L'absorption parasite des autres couches de l'empilement est également présentée (elle est relativement élevée au niveau de la cathode Al).

Ces résultats suivent la même tendance que ceux trouvés par Rad et al [9]. En effet, cette étude a montré que pour une épaisseur de la couche active égale à 70 nm (considérée comme épaisseur faible), le profil carré du module normalisé du champ électrique est plus orienté vers la couche PEDOT:PSS et non confiné dans la couche photoactive. Ce résultat suit la même logique que les résultats trouvés dans la [fig. III-2](#).

Les résultats de la simulation donnent les valeurs de l'énergie dissipée et de la densité du courant de court-circuit suivantes :

$$Q = 208 \text{ W.m}^{-2} \text{ et } J_{cc} = 8.42 \text{ mA/cm}^2.$$

III - 2 - b - 2 Cellule optimisée

Dans une deuxième étape, les épaisseurs des couches PEDOT: PSS et P3HT: PCBM sont variées comme suit :

- 20 nm < x < 200 nm pour la couche PEDOT: PSS
- 20 nm < x < 120 nm pour la couche P3HT: PCBM. La valeur minimale est fixée à 20 nm pour garantir l'homogénéité de la couche active et la valeur maximale définie à 120 nm pour garantir une épaisseur de la couche active inférieure à la longueur de conduction de charge L_{cc} .

Le but de cette simulation est de faire varier ces épaisseurs simultanément et de collecter les épaisseurs optimales offrant les meilleures valeurs de J_{cc} et Q . Après calcul, les épaisseurs optimisées sont données par :

$d_{PEDOT:PSS} = 27 \text{ nm}$ et $d_{Couche Active} = 91 \text{ nm}$, correspondant aux meilleurs valeurs de Q et J_{cc} :

$$Q = 304 \text{ W.m}^{-2} \text{ et } J_{cc} = 12.48 \text{ mA/cm}^2.$$

Les résultats sont proches de ceux trouvés dans la littérature. En effet, Nam et al. [7] ont calculé J_{cc} à partir de la simulation optique, en supposant que tous les photons absorbés contribuaient aux courant produit, avec une valeur maximale de 12.30 mA/cm^2 correspondant à une valeur d'épaisseur de la couche active de 80 nm.

Par ailleurs, plusieurs études [6, 8, 9] proposent un autre modèle qui combine entre la modélisation optique et celle électrique. Cette dernière prend en charge, en plus de la génération des excitons (résultat de la simulation optique), les processus de recombinaison, de dérive, de diffusion et de collecte des électrons et des trous. Ces modèles donnent des valeurs de densité courant de court-circuit $J_{cc} \leq 11 \text{ mA/cm}^2$. Ceci montre, d'une part, l'importance de la modélisation optique qui calcule le taux de génération des excitons et, d'autre part, la nécessité de la compléter par la modélisation électrique pour approcher encore plus la réalité.

En revenant à notre simulation et en utilisant les épaisseurs optimisées, les propriétés optiques de la structure sont calculées et présentées sur les fig. III-6,7,8 et 9.

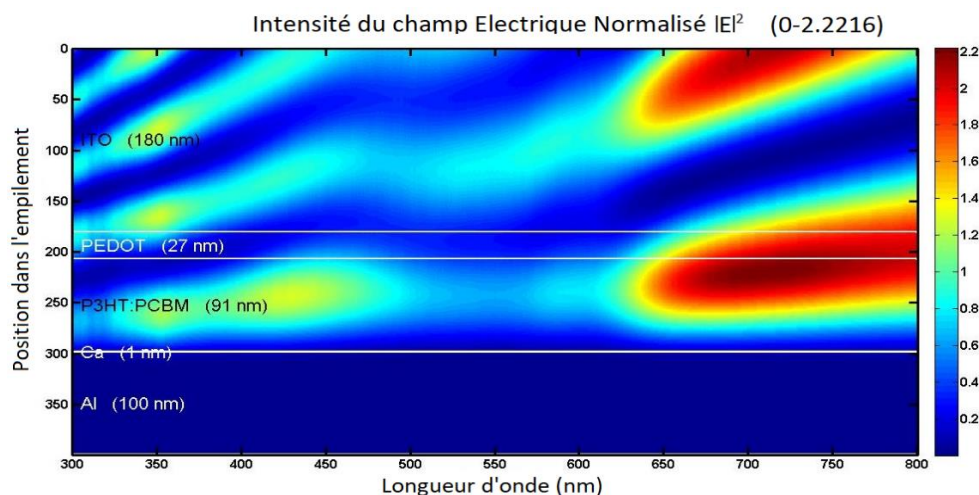


Fig. III- 6. Distribution du Champ électrique normalisé $|E|^2$ en fonction de la profondeur et de la longueur d'onde (cellule optimisée)

Les fig. III-6 et fig. III-7 montrent que le champ électrique est maximisé et bien réparti sur toute l'épaisseur de la couche active avec, également une bonne absorption dans cette région ($|E|^2 < 1$). Cela peut s'expliquer par une couche photoactive plus épaisse par rapport au cas de la cellule non optimisée ce qui permet une meilleure absorption de la lumière en plus d'une couche PEDOT: PSS plus fine ce qui permet une transmission lumineuse améliorée vers la couche photoactive.

Le fait d'avoir un maximum du champ E avec une valeur ($|E|^2 < 1$) montre bien qu'il n'y a pas d'interférence de l'onde lumineuse dû à la faible absorption de la couche active (phénomène observé dans le cas de la cellule non-optimisée).

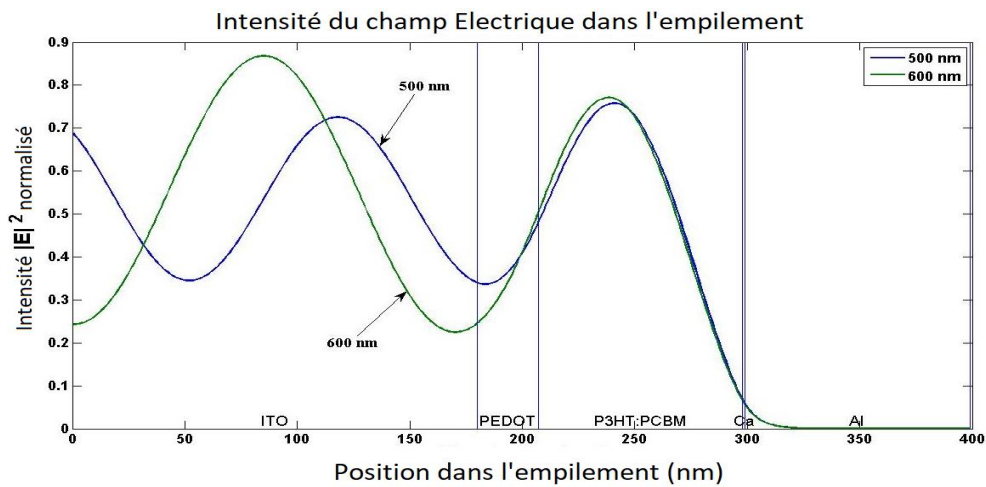


Fig. III- 7 Intensité du champ E pour les longueurs d'onde discrètes. (cellule optimisée).

La nette amélioration de l'absorption de l'onde lumineuse (fig. III-6 et fig. III-7) va augmenter le taux de génération des excitons conduisant à une nette amélioration des valeurs de J_{cc} et Q par rapport aux valeurs proposées par la cellule non optimisée. En effet, la fig. III- 8, montre que Q est maximisé et bien confiné dans la région de la couche photoactive confirmant l'amélioration de l'absorption lumineuse dans cette couche. Ceci explique l'augmentation de la valeur de la puissance dissipée Q dans la cellule optimisée.

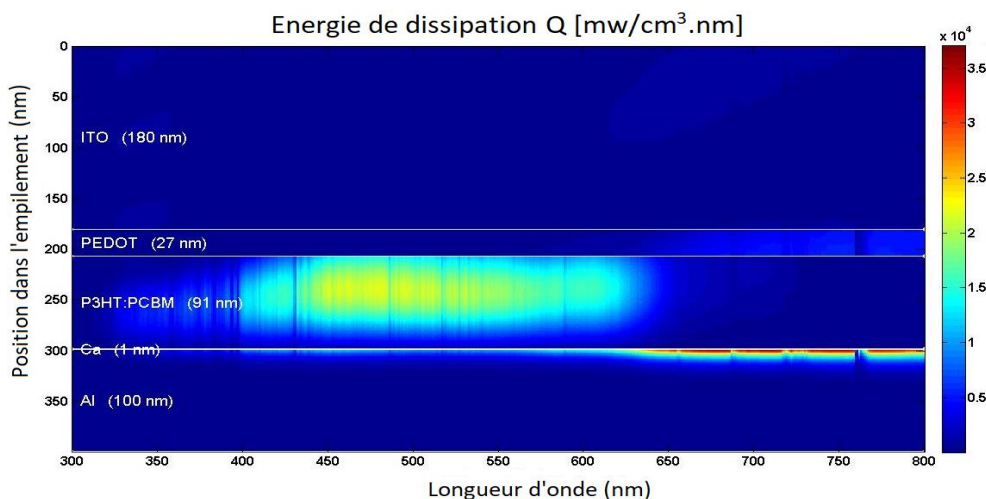


Fig. III- 8 Énergie dissipée Q dans l'empilement. (Cellule optimisée).

La fig. III-9 montre également une bonne distribution du taux de génération des excitons sur toute l'épaisseur de la couche active, conduisant à l'augmentation constatée de J_{cc} comparée à la cellule non optimisée.

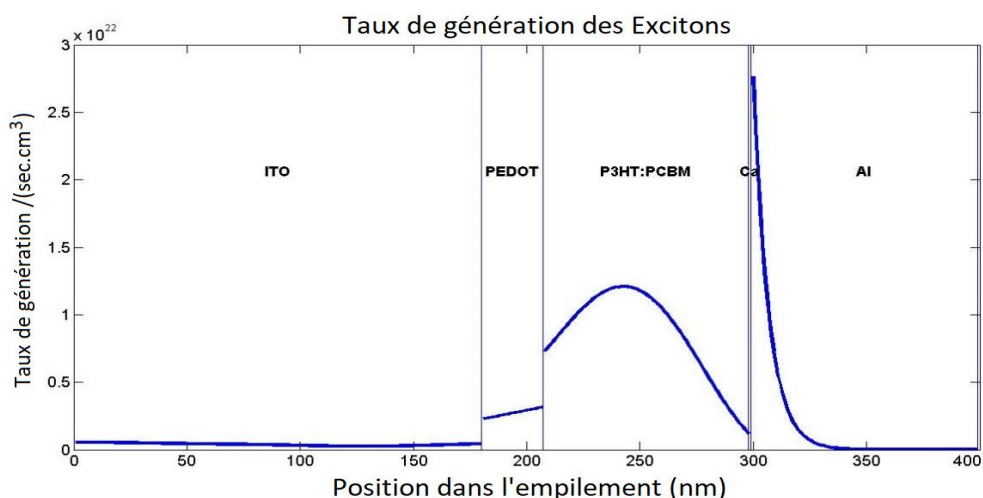


Fig. III- 9 Taux de génération des excitons. (Cellule optimisée).

Ces résultats suivent la même tendance que ceux présentés par Rad et al [9]. Ces derniers montrent que pour une épaisseur de la couche active égale à 120 nm correspondant à l'épaisseur optimisée, le profil du module normalisé du carré du champ électrique est maximisé et bien réparti sur toute l'épaisseur de la couche photoactive.

De plus, le profil du taux de génération des excitons montre une bonne distribution et présente un pic au milieu de la couche photoactive, ce qui permet aux électrons et trous créés de parcourir des distances égales vers leurs électrodes respectives.

Pour vérifier l'amélioration des propriétés optiques offertes par la cellule PVO optimisée, la fraction de la lumière absorbée dans les deux cellules (avant et après optimisation) et la réflexion totale dans les deux cellules sont illustrées sur les fig. III-10-a et fig. III-10-b respectivement.

En effet, une nette amélioration de la fraction de la lumière absorbée dans la couche active est observée, ce qui contribue à améliorer l'efficacité de l'absorption optique. La fraction de lumière absorbée est significativement plus élevée dans la cellule optimisée et la réflexion totale est plus faible.

Les résultats de simulation de la cellule PVO optimisée à base de mélange interpénétré P3HT:PCBM montrent que le champ électrique est bien réparti et absorbé sur toute l'épaisseur de la couche active. De plus, le taux de génération des excitons est bien réparti sur toute la profondeur de la couche active, ce qui conduit inévitablement à améliorer l'absorption optique dans cette dernière. Ces résultats sont confirmés par une bonne amélioration de la fraction de la lumière absorbée. Les résultats de la simulation sont très proches de ceux disponibles dans la littérature [7, 70, 76].

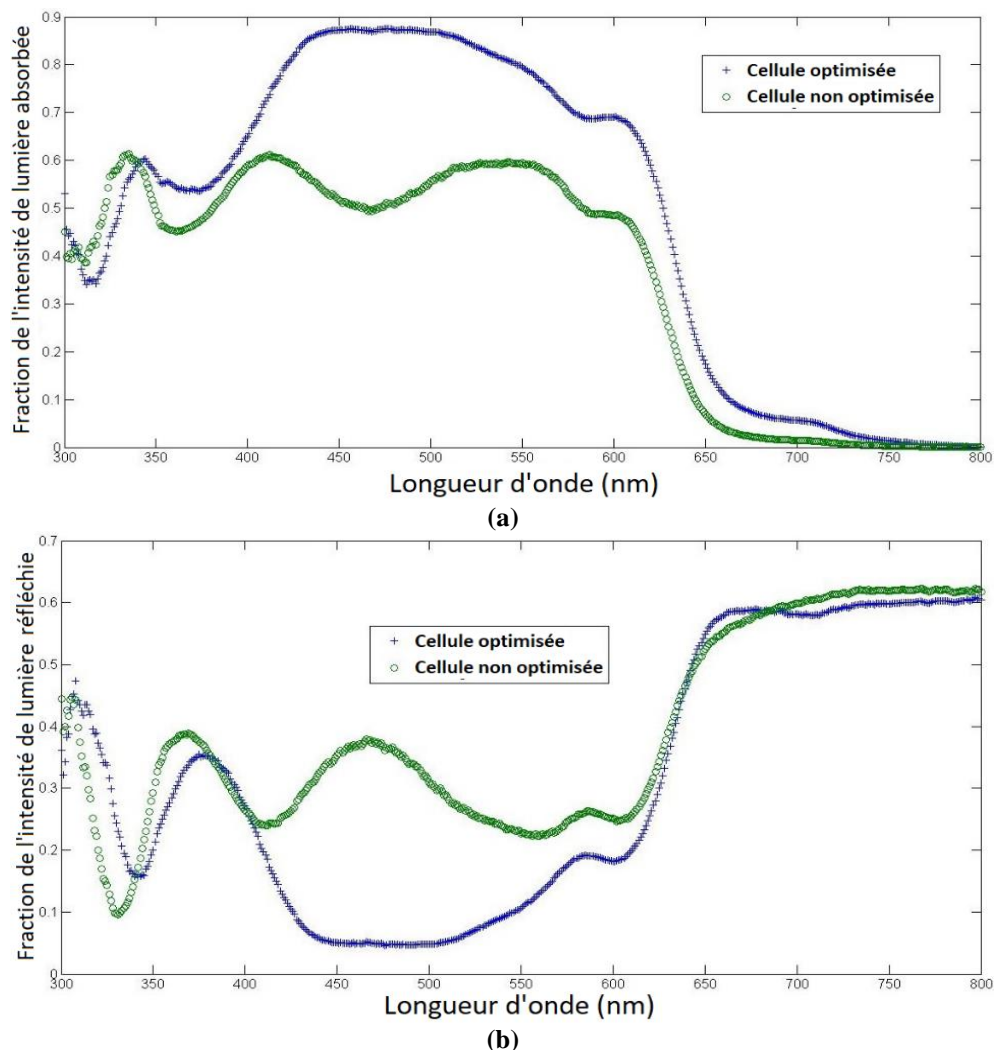


Fig. III- 10 Comparaison de la fraction de lumière (a) absorbée (b) réfléchie dans la couche photoactive entre la cellule PVO non optimisée et optimisée en fonction des longueurs d'ondes.

Conclusion

Dans ce chapitre, le formalisme unidimensionnel de la matrice de transfert a été utilisé pour optimiser les propriétés optiques de la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT :PCBM .

Pour ce faire, un programme Matlab, dont le principe est inspiré du programme développé par le groupe McGehee [73], a été réalisé. Il utilise la méthode de la matrice de transfert pour calculer les interférences optiques et l'absorption dans un empilement de couches minces. Le but des simulations dans ce chapitre est d'optimiser la géométrie des cellules PVO étudiées donnant les meilleures performances optiques.

L'optimisation de l'épaisseur de la couche active P3HT :PCBM consiste à placer le maximum de la distribution du champ électromagnétique au milieu de cette couche photoactive [70]. Ce qui permettra d'augmenter l'absorption optique dans ces couches maximisant ainsi la densité de courant de court-circuit J_{cc} produit par la cellule PVO.

Les résultats de la simulation pour la cellule optimisée ont montré un champ électrique bien distribué et absorbé sur toute l'épaisseur de la couche active. En plus, une amélioration significative de l'absorption de la lumière dans la cellule PVO après l'optimisation des épaisseurs est à signaler. Les résultats obtenus sont très proches de ceux disponibles dans la littérature [7, 70].

Il est à noter que la cellule PVO optimisée sera utilisée comme cellule de référence dans les chapitres suivants. En effet, le prochain chapitre (IV) prendra en charge l'étude de l'influence des paramètres technologiques contrôlant la morphologie de la couche active de la cellule PVO (tels que le traitement de recuit et le rapport de masse du mélange) sur les propriétés optiques de la cellule PVO afin d'optimiser sa performance. Aussi, dans le chapitre V, la cellule PVO à mélange interpénétré P3HT :PCBM optimisée sera placée dans une structure tandem avec une deuxième cellule à base de mélange interpénétré pBBTDPP2: PCBM afin d'élargir la plage de lumière absorbée par la structure à l'ensemble du spectre du visible et donc améliorer l'efficacité optique de la structure.

Il faut noter à la fin que les simulations et résultats retrouvés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une participation à la conférence intitulée : « *5th International Conference on Electrical Engineering - Boumerdes (ICEE-B)* » tenu à l'université de Boumerdes le 29 octobre 2017 [76].

Chapitre IV :

***Influence du rapport de masse et de
la température de recuit sur les
performances optiques de la cellule
PVO optimisée***

IV Influence du rapport de masse et de la température de recuit sur les performances de la cellule PVO optimisée

Comme énoncé dans le chapitre précédant, la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT:PCBM optimisée sera utilisée comme cellule de référence dans les prochaines simulations. Ceci pour étudier l'influence des paramètres technologiques contrôlant la morphologie de la couche active (tels que le rapport de masse du mélange interpénétré et le traitement de recuit) sur les propriétés optiques de la cellule PVO afin d'optimiser ses performances optiques.

IV - 1 Influence du rapport de masse du mélange interpénétré sur les performances de la cellule PVO P3HT: PCBM

La cellule PVO à mélange interpénétré P3HT: PCBM (1: 1) offre des performances supérieures en raison du grand nombre d'interfaces donneur / accepteur présents dans le volume de la couche active. En effet, la structure du mélange est composée de phases dont la largeur est inférieure au double de la longueur de diffusion des excitons. Ceci va garantir la diffusion de l'exciton, sans recombinaison, vers une interface donneur / accepteur et sa dissociation quelle que soit la position de sa création.

D'autre part, la variation de la composition des matériaux donneurs par rapport aux accepteurs dans une couche active à mélange interpénétré affecte fortement la séparation de phases et les sites photoactifs dans sa structure. Ainsi, la variation de la composition donneur / accepteur (rapport de masse) agit directement sur le nombre de porteurs de charge générés et le photocourant dans la cellule PVO [77].

De nombreux travaux ont été réalisés afin de trouver la valeur du rapport de masse optimale offrant les meilleures performances de la cellule PVO [77, 78, 79, 80]. Dans ce qui suit, il sera question d'étudier l'influence de la variation du rapport massique du mélange interpénétré de la couche active sur l'efficacité optique de la cellule PVO. Pour ce faire, la procédure suivante a été adoptée :

- Les nouvelles données représentant les valeurs de l'indice de réfraction complexe du mélange P3HT: PCBM pour les différents rapports de masse (1: 1, 1: 2, 2: 1, 2: 3 et 3: 2), qui seront pris en compte dans l'étude, sont ajoutées à la base de données du logiciel de simulation entant que matériaux distincts. Ces données, à savoir n et k: parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction complexe, ont été obtenues à partir de la littérature [81, 82] (voir fig. IV-1).
- L'intérêt de la simulation se focalise sur le calcul des propriétés optiques de la structure : verre / ITO (180 nm) / PEDOT (27 nm) / Couche active (91 nm) / Al (100 nm) (cellule optimisée présentée dans la section précédente) en utilisant comme couche active le matériau P3HT: PCBM à mélange interpénétré pour les différents rapports de masse de mélange indiqués ci-dessus.
- Le logiciel effectue une comparaison entre ces structures afin de mettre en évidence l'influence du rapport massique du mélange de la couche active sur les propriétés optiques de la cellule PVO.

Comme mentionné ci-dessus, les données du mélange interpénétré P3HT: PCBM (pour différents rapports de masse) ont été tirées de la littérature. La fig. IV -1-a présente l'indice de réfraction (simulé par [82]) et la fig. IV-1-b présente le coefficient d'extinction (extrait de la littérature [81]) pour divers rapports de masse de mélange (1: 1; 1: 2 ; 2: 1; 2: 3 et 3: 2). La fig. IV-1-b montre que l'augmentation de l'absorption du mélange P3HT: PCBM dans la plage d'ondes comprise entre 450 nm et 600 nm (région de l'absorption du P3HT) est proportionnelle à l'augmentation du rapport de masse du mélange. Cela peut être attribué au fait que l'ajout du P3HT augmente la valeur de l'absorbance du mélange [78, 80].

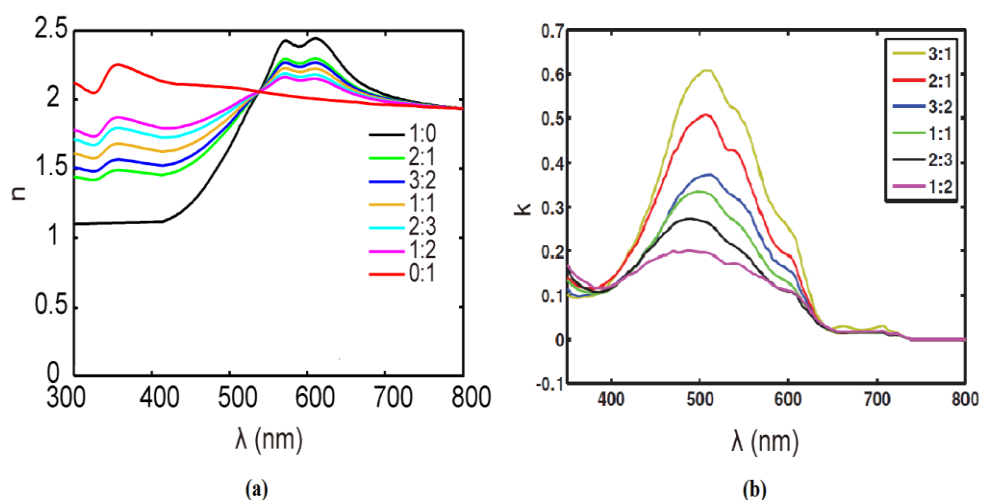


Fig. IV- 1 (a) L'indice de réfraction (simulé) et (b) Le coefficient d'extinction (extrait de la littérature) de la couche active à base de mélange P3HT: PCBM pour différents rapports de masse

IV - 1 - a Simulation

En premier lieu, le calcul de la distribution du champ électromagnétique dans la couche active pour une longueur d'onde distincte (500 nm) et ce pour plusieurs rapports de masse du mélange (à savoir 1: 1, 1: 2, 2: 1, 2: 3 et 3: 2) est effectué. Le but étant de montrer l'influence du rapport de masse sur la distribution du champ électromagnétique pour la longueur d'onde 500 nm correspondant au pic du coefficient d'absorption. De plus et pour la même longueur d'onde, le taux de génération des excitons dans la couche active est calculé, toujours pour les mêmes rapports de masse. La [fig. IV-2](#) présente la distribution du champ électrique normalisé $|E|^2$ en fonction de la profondeur de la couche active, pour une longueur d'onde de 500 nm et pour différents rapports de masse du mélange interpénétré.

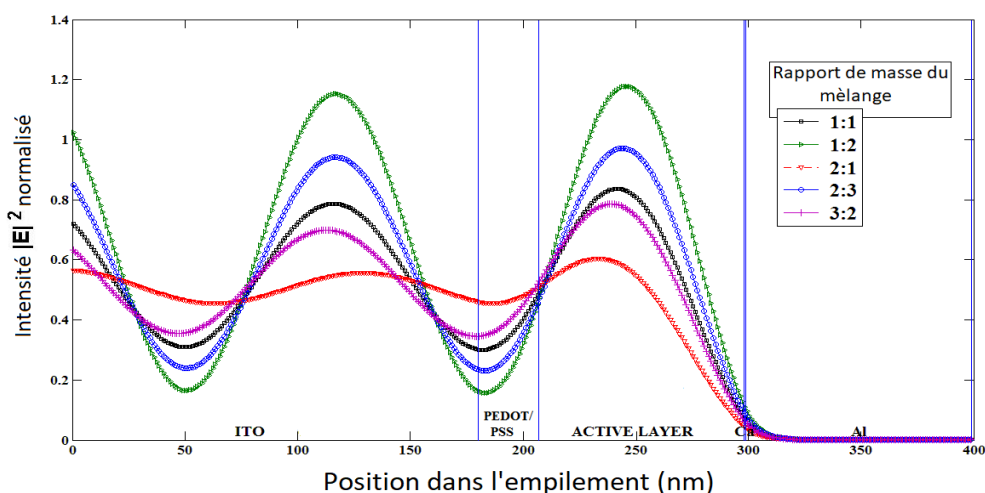


Fig. IV- 2 Distribution du champ électrique normalisé $|E|^2$ en fonction de la profondeur pour une longueur d'onde de 500 nm et différents rapports de masse du mélange interpénétré de la couche active

Les résultats de la simulation montrent que l'onde électromagnétique est absorbée différemment selon la valeur du rapport massique du P3HT par rapport au PCBM. En effet, en augmentant le rapport massique, le coefficient d'extinction augmente et l'indice de réfraction diminue ([tableau IV-1](#)).

	Rapport de masse du mélange				
	1:2	2:3	1:1	3:2	2:1
Indice de réfraction n	1.94202	1.91437	1.87504	1.82982	1.79777
$\Delta n = n_{\text{Couche Active}} - n_{\text{PEDOT}}$ avec: ($n_{\text{PEDOT}} = 1,51312$)	0.4289	0.40125	0.36192	0.3167	0.28465
Coefficient d'extinction k	0.19787	0.27138	0.33679	0.3718	0.50611

Tableau IV- 1 Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k en fonction du rapport massique de la couche active pour une longueur d'onde de 500 nm.

Cependant, plus Δn ($\Delta n = n_{\text{Couche active}} - n_{\text{PEDOT}}$) est important plus l'onde réfléchie est grande, conduisant à une amplification de l'onde incidente par interférence ($|E|^2$ atteignant des valeurs supérieures à 1). De même, moins la valeur du coefficient d'extinction est importante moins il y aura d'absorption d'ondes dans la couche active et plus l'onde réfléchie par la cathode Al est importante. Cela peut générer, aussi, une amplification de l'onde incidente par interférence.

IV - 1 - b Discussion

En référence aux résultats rapportés dans la [fig. IV-2](#) et dans le [tableau IV-1](#), on peut conclure les points suivants :

- La couche active P3HT: PCBM (2: 1) offre la meilleure transmission de la longueur d'onde 500 nm à travers la couche PEDOT :PSS (le plus bas $\Delta n = 0.288465$). Elle offre également le meilleur profil d'absorption (le coefficient d'extinction le plus élevé $k = 0.506108$) ([tableau IV-1](#)). Cette couche active offre les meilleures propriétés optiques (voir [fig. IV-2](#)).
- En revanche, la couche active P3HT: PCBM (1: 2) (avec les performances optiques les plus faibles) présente une amplitude de champ électrique normalisée $|E|^2$ supérieure à 1 (voir [fig. IV-2](#)). Cela est dû à un faible coefficient d'extinction donnant un faible taux d'absorption dans la couche active. Cela provoque la réflexion d'une grande partie de l'onde par la cathode Al. L'indice de réfraction élevé de cette couche active génère également une onde réfléchie importante à l'interface PEDOT / mélange (voir [tableau IV-1](#)). Ces deux causes conduisent à l'amplification de l'onde du champ électrique par effet d'interférence.

Afin de soutenir cette analyse, le taux de génération des excitons dans la couche active en fonction de la variation du rapport massique du mélange pour la même longueur d'onde (500 nm correspondant au pic d'absorption du P3HT: PCBM) est calculé. Les résultats de la simulation sont présentés sur la [fig. IV-3](#) et le [tableau IV-2](#).

Il est à remarquer, dans la [fig. IV-3](#) que toutes les distributions du taux de génération des excitons correspondant aux différents rapports massiques du mélange étudié sont étalées à l'intérieur de la couche active avec des pics placés au milieu de la couche. Il convient également de rappeler que plus le profil du taux de génération d'excitons est élevé, plus le nombre d'excitons générés dans la couche active est élevé et plus la valeur de J_{cc} est élevée. (Il suffit d'intégrer le profil du taux de génération sur toute l'épaisseur de la couche active pour trouver le nombre d'excitons générés dans cette couche). Les résultats montrent une proportion directe entre l'augmentation de la valeur du rapport massique de la couche active du mélange P3HT:

PCBM et l'amélioration des propriétés optiques de la cellule PVO. La couche active de rapport massique 2: 1 donne les meilleures propriétés optiques (fig. IV-3). Ceci est confirmé par la valeur de J_{cc} calculée (tableau IV-2).

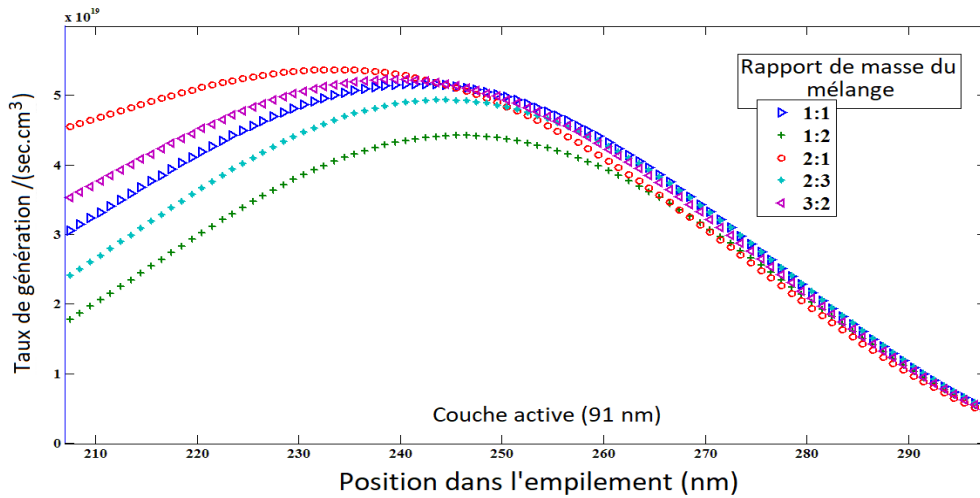


Fig. IV- 3 Taux de génération des excitons dans la couche active en fonction du rapport de masse du mélange pour une longueur d'onde de 500 nm.

Rapport de masse	1 :2	2 :3	1 :1	3 :2	2 :1
J_{cc} (mA/cm ²)	0.0441	0.0499	0.0530	0.0539	0.0556

Tableau IV- 2 J_{cc} calculé (sous un éclairage AM1.5 en supposant un rendement quantique interne de 100%) de la cellule PVO pour des rapports de masse de mélange distincts et pour $\lambda = 500$ nm.

Pour vérifier l'influence de l'augmentation du rapport de masse sur l'efficacité des cellules PVO, le taux de génération des excitons dans la couche active en fonction du rapport de masse sur l'ensemble du spectre du visible est calculé. Les résultats de la simulation sont représentés sur la fig. IV-4 et le tableau IV-3.

Les résultats de la simulation montrent que la couche active du mélange de rapport massique égal à 2: 1 (correspondant à la valeur la plus élevée du rapport de masse considérée dans notre étude) offre les meilleures propriétés optiques de la cellule PVO. Ce résultat est confirmé dans la littérature. En effet, Kadem et al. [78] ont présenté une étude comparative des cellules PVO basée sur le mélange interpénétré P3HT: PCBM pour différents rapports de masse du P3HT par rapport au PCBM (1: 1, 2: 1 et 3: 1). Les meilleures performances optiques ont été obtenues pour la valeur de rapport de masse la plus élevée (dans ce cas 3:1). De plus, Supriyanto et al. [80] ont démontré que la valeur de J_{cc} augmente à mesure que le proportion du polymère P3HT augmente. Cela est dû à la capacité d'absorption du P3HT dans la plage du visible. Cette absorbance influence le nombre de photons, qui sont absorbés par les cellules PVO.

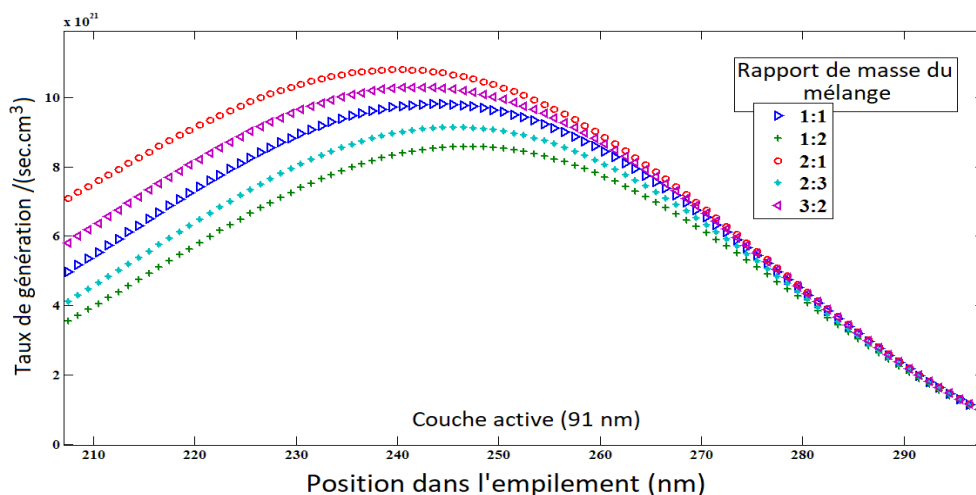


Fig. IV- 4 Taux de génération des excitons dans la couche active en fonction du rapport de masse du mélange dans toute la région visible.

Rapport de Masse	1 : 2	2 : 3	1 : 1	3 : 2	2 : 1
J_{cc} (mA/cm ²)	8.6143	9.2170	9.9605	10.5170	11.1451

Tableau IV- 3 J_{cc} calculé (100% d'efficacité quantique interne) pour des rapports de masse de mélange distincts dans la plage de lumière visible.

Enfin, les spectres d'absorption dans la couche active à mélange interpénétré en fonction du rapport massique dans toute la région du visible sont calculés (voir fig. IV-5).

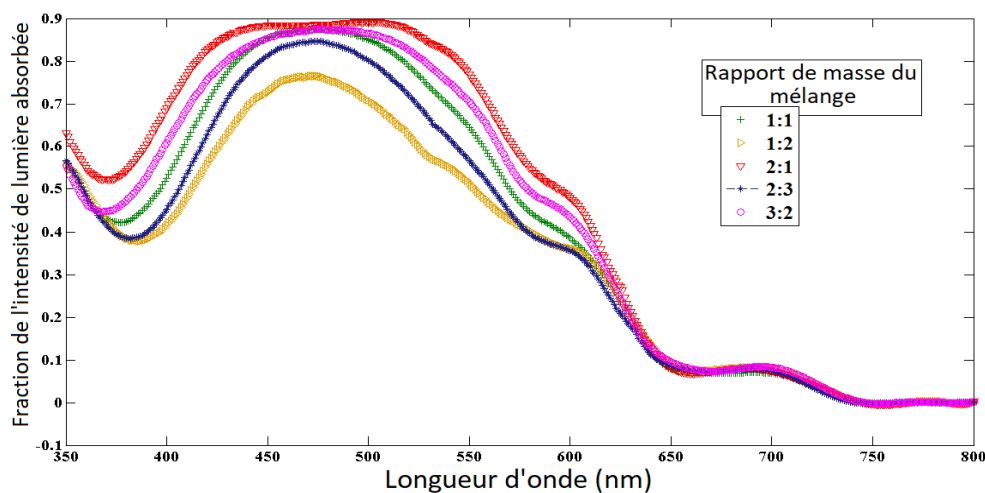


Fig. IV- 5 Fraction de lumière absorbée dans la couche active dans toute la région visible pour différents rapports de masse de mélange

Les résultats de la simulation montrent que la fraction de lumière absorbée dans la couche active à mélange augmente dans la région entre 450 nm et 600 nm (correspondant à la région d'absorption du P3HT) à fur et à mesure que le rapport de masse du mélange augmente, cela peut s'expliquer par le fait que le l'ajout du P3HT conduit à l'augmentation de l'absorbance de la couche active du mélange [78, 80].

L'absorption des cellules PVO atteint son maximum pour la couche active de rapport massique 2:1. L'amélioration de l'absorption est due à l'amélioration du coefficient d'absorption dans la couche active et à la réduction de la réflexion à l'interface couche PEDOT :PSS /couche à mélange interpénétré [77, 78, 79, 80].

IV - 2 Influence du traitement de recuit sur les performances de la cellule PVO à mélange P3HT:PCBM

Le recuit thermique est un traitement thermique qui consiste à chauffer un matériau au-dessus de sa température critique ; le maintenir à une température appropriée puis le refroidir. En général, on pense que le recuit peut améliorer la cristallisation et l'orientation du polymère [83]. En effet, le recuit thermique améliore le coefficient d'absorption, facilite la séparation de phases améliorant ainsi la cristallinité et augmente les taux de génération des excitons [84]. De nombreuses études ont démontré que le traitement de recuit influence de manière significative l'efficacité optique de la cellule PVO [83, 85, 86, 87]. Ainsi, ce processus est un outil décisif lors de l'optimisation de l'épaisseur de la couche active à mélange interpénétré P3HT: PCBM permettant d'obtenir la meilleure absorption possible [86].

Cependant, il a été prouvé que pour une température de recuit avoisinant les 140 °C, les performances optiques de la cellule PVO à base de mélange P3HT: PCBM sont optimales [83, 88, 89]. Cependant, il a été constaté que la valeur du pic d'absorption de la couche active diminue après recuit à une température supérieure à 140 °C. En effet, lorsque la température de recuit augmente à 160 °C, les performances des cellules PVO se dégradent [89].

Dans ce qui suit, il sera question d'étudier l'influence du traitement de recuit sur l'efficacité de la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT :PCBM pour des températures de recuit comprise entre la température ambiante et 140 °C. A cet effet, la procédure suivante est adoptée :

- Les nouvelles données représentant les valeurs de l'indice de réfraction complexe du mélange interpénétré P3HT:PCBM pour différentes températures de recuit (température ambiante, 60 °C, 80 °C, 100 °C et 140 °C) sont ajoutés à la base de données du logiciel utilisé. Ces données sont tirées de la référence [86].
- Le code Matlab développé à cet effet calcule pour chaque température de recuit (cité ci-dessus) les propriétés optiques de la structure de cellule PVO optimisée (trouvée dans la première simulation): verre / ITO (180 nm) / PEDOT (27 nm) / Couche active (91 nm) / Al

(100 nm) en utilisant comme couche active le mélange P3HT:PCBM recuit à la température correspondante.

- La simulation permet de faire une comparaison entre les différentes structures pour mettre en évidence l'influence de la température de recuit de la couche active sur les propriétés optiques de la cellule PVO. Les constantes optiques de la couche P3HT: PCBM pour différentes températures de recuit sont affichées sur la [fig. IV-6](#) (obtenues par mesure d'ellipsométrie spectrométrique [86]).

Les polymères à hétérojonction en volume utilisés dans les mesures d'ellipsométrie ([fig. IV-6](#)) ont été préparés à partir d'une solution de P3HT:PCBM (1:0.8) dissoute dans du chlorobenzène (CB). Les échantillons ont été recuits thermiquement à différentes températures, à savoir la température ambiante, 60 °C, 80 °C, 100 °C et 140 °C pendant 10 minutes. De la [fig. IV-6](#) on peut dire que l'indice de réfraction diminue et le coefficient d'extinction augmente dans la couche active lorsque la température de recuit augmente. Aussi, il a été constaté dans la littérature que le film recuit à une température de 140 °C présente la cristallinité la plus élevée ainsi qu'un coefficient d'absorption maximal ($1.158 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$) [86].

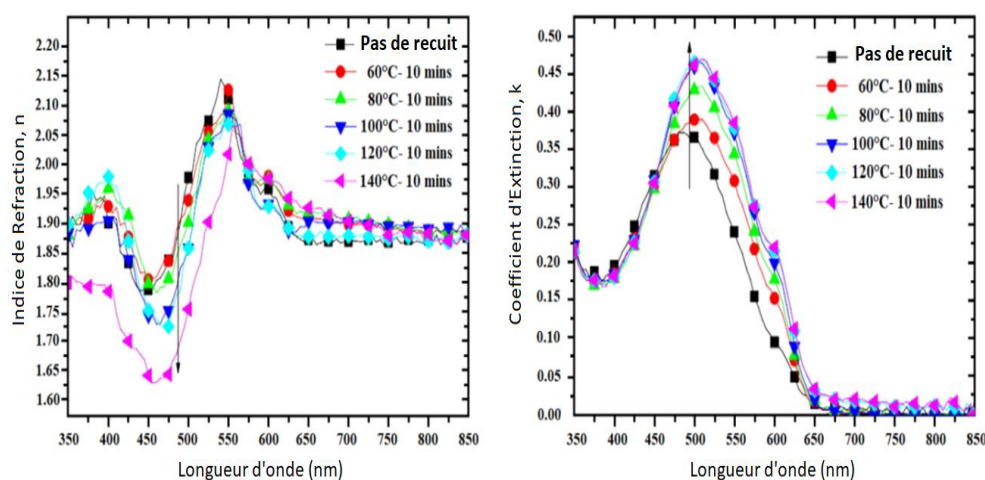


Fig. IV- 6 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la couche active à base de mélange P3HT: PCBM, à différentes températures de recuit, obtenues à partir de la mesure d'ellipsométrie spectrométrique (données à exploiter pour définir les matériaux de la couche active à différentes températures de recuit dans la base de données du logiciel).

IV - 2 - a Simulation

La structure de la cellule PVO à étudier est donnée par : verre / ITO (180 nm) / PEDOT (27 nm) / P3HT: PCBM (91 nm) (à différentes températures de recuit) / Al (100 nm). La simulation propose de calculer le champ électromagnétique pour une longueur d'onde égale à 500 nm à travers la couche active et ce pour les températures de recuit mentionnées ci-dessus. Les résultats de la simulation sont présentés sur la [fig. IV-7](#).

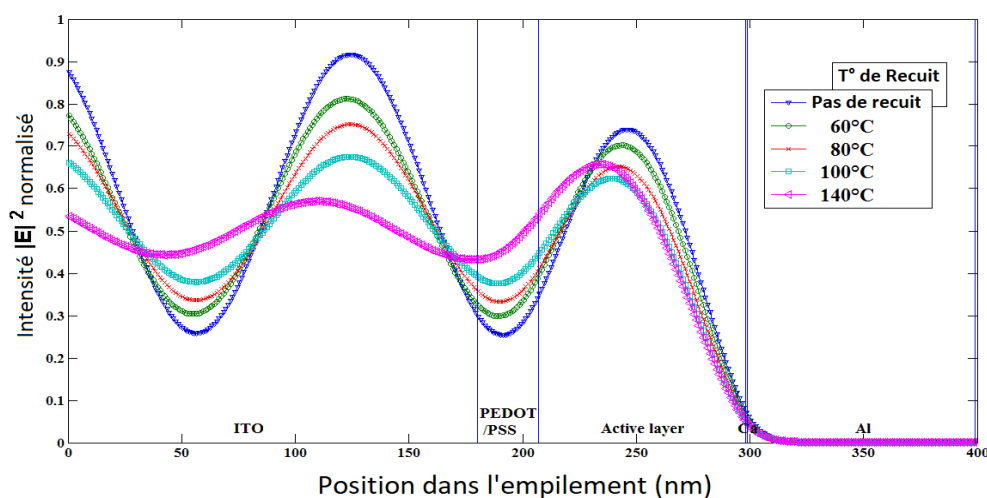


Fig. IV- 7 Distribution du champ électrique normalisé $|E|^2$ en fonction de la profondeur pour une longueur d'onde de 500 nm pour différentes températures de recuit de la couche active

On peut noter que l'onde électromagnétique est absorbée différemment selon la température de recuit de la couche active. Celle recuite à 140 °C présente une onde normalisée avec la plus faible amplitude ($|E|^2 < 1$) ce qui signifie que cette couche présente la meilleure absorption du champ électrique pour une longueur d'onde de 500 nm. Cela est probablement dû à l'action combinée d'une bonne transmission de l'onde lumineuse 500 nm à travers la couche PEDOT :PSS et une bonne absorption de la lumière dans la couche active (coefficient d'extinction élevé) (voir [fig. IV-6](#)).

Pour vérifier l'influence de la température de recuit sur l'efficacité optique des cellules PVO, l'évolution du taux de génération des excitons dans la couche active en fonction de la température de recuit dans toute la région du visible est calculée (voir [fig. IV-8](#)).

Les résultats montrent une grande corrélation entre l'augmentation de la température de recuit et la valeur du taux de génération des excitons. Le meilleur taux de génération est obtenu pour une température de 140 °C correspondant à la meilleure valeur de la densité du courant de court-circuit J_{cc} .

Le [tableau IV-4](#) indique la densité J_{cc} calculée à des températures de recuit distinctes (sous un éclairage AM1.5 en supposant un rendement quantique interne de 100%). J_{cc} monte significativement de 09.7886 mA/cm² à 12.1 mA/cm² lorsque la température de recuit passe de la température ambiante à 140 °C.

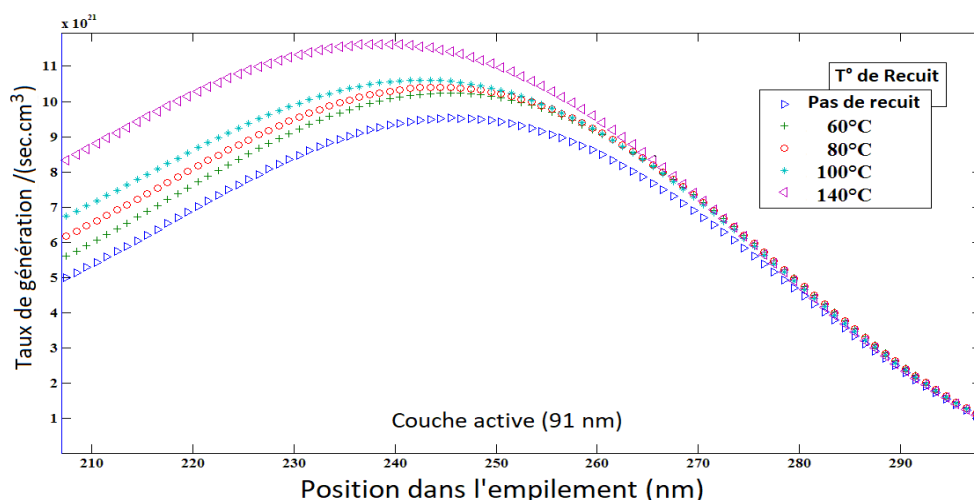


Fig. IV- 8 Taux de génération des excitons dans la couche active en fonction des températures de recuit du mélange dans toute la région visible.

T° (°C)	T.ambiante	60	80	100	140
J_{cc} (mA/cm ²)	09.7886	10.5600	10.8200	11.0617	12.0972

Tableau IV- 4 Densité de courant de court-circuit calculée J_{cc} (sous un éclairage AM1.5 en supposant une efficacité quantique interne de 100%) de la cellule PVO à des températures de recuit de mélange distinctes (dans toute la région visible).

Enfin, les spectres d'absorption dans la couche active en fonction de la température de recuit dans toute la région du visible sont calculés (voir fig. IV-9).

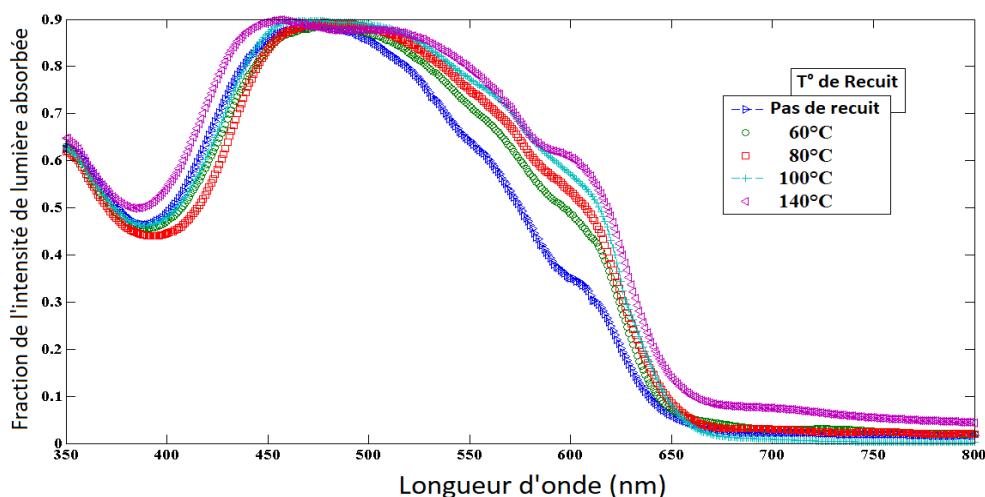


Fig. IV- 9 Fraction de la lumière absorbée dans la couche active en fonction des températures de recuit du mélange

Les résultats montrent que l'absorption des cellules PVO atteint son maximum à une température de recuit de 140 °C. L'amélioration de l'absorption est due à la cristallisation du P3HT et à la réduction de la réflexion à l'interface. En effet, si l'on prend par exemple la couche de mélange P3HT: PCBM sans aucun traitement à 500 nm, son indice de réfraction est de 1.97 contre 1.51 pour la couche PEDOT: PSS ($\Delta n = 0.46$). Moins Δn est important, plus la lumière

passera au mélange P3HT:PCBM. Lorsque la température de recuit augmente, l'indice de réfraction du film organique diminue. En effet, $\Delta n = 1.74 - 1.51 = 0.23$ pour un traitement à 140°C. cette valeur est inférieure à $\Delta n = 0.46$ trouvée dans le cas sans recuit.

IV - 2 - b Discussion

Les résultats trouvés dans cette section peuvent être interprétés comme suit :

- Le processus de recuit améliore l'absorption de la couche active et réduit simultanément la réflectance de l'interface à PEDOT: PSS / P3HT: PCBM. En effet, la couche active du mélange P3HT: PCBM recuite à 140 °C présente un coefficient d'extinction élevé. Cela peut être attribué à la diffusion des molécules de PCBM en agrégats et à la cristallisation des molécules de P3HT dans la région exempte de PCBM conduisant à une plus grande absorption π - π^* [85, 86].
- Les meilleures performances de la cellule PVO à mélange P3HT: PCBM sont obtenues pour une température de recuit égale à 140 °C. Ces résultats sont confirmés dans la littérature. En effet, Islam et al. [85] montrent que la température de recuit peut être utilisée pour améliorer l'absorption de la lumière et que les meilleures performances de la couche active sont atteintes pour une température de recuit d'environ 140 °C. Balogun et al. [83] ont révélé que la couche active recuite à 140 °C offre le pic d'absorption le plus élevé à une longueur d'onde de 520 nm. De plus, Du et al. [88] ont montré que lorsque la température est de 140 °C, la taille du domaine est d'environ 6 nm et l'indicateur de performance est optimal. Aussi, Hamad et al. [89] ont noté que la cristallinité P3HT est la plus élevée pour une température de recuit égale à 140 °C. Cependant, il convient de noter que la valeur du pic d'absorption a diminué pour les recuits effectués à des températures supérieures à 140 °C, indiquant que l'interdiffusion entre le PCBM et le P3HT a commencé à se produire. De plus, une augmentation supplémentaire de la température de recuit entraîne une diminution de la cristallinité du P3HT. Les cristallites P3HT deviennent instables en raison du mouvement thermique accru des molécules P3HT à des températures élevées [89].

Conclusion

Dans ce chapitre, il a été question d'étudier l'influence de deux paramètres technologiques essentiels sur les performances de la cellule PVO, à savoir le rapport de masse de la couche active à mélange interpénétré P3HT :PCBM et la température de recuit de cette couche.

Dans un premier temps, l'influence du rapport massique du mélange interpénétré sur les performances optiques de la cellule PVO optimisée à base de mélange interpénétré P3HT:PCBM a été présentée. La simulation a démontré l'existence d'un lien fort entre l'augmentation du rapport de masse entre le P3HT et le PCBM et l'augmentation de l'absorption dans la couche active. Ainsi, l'ajout du P3HT (matériau donneur) conduit à augmenter la valeur d'absorbance de cette dernière. De plus, il a été démontré que parmi les couches active à différents rapports massiques étudiées, la couche active de rapport massique 2: 1 donne les meilleures propriétés optiques, ce qui est en accord avec la logique présentée dans les résultats de la littérature [78, 80].

Dans un deuxième temps, l'influence du processus de recuit sur les propriétés optiques de la cellule PVO optimisée a été étudiée. Les résultats ont montré une forte corrélation entre l'augmentation de la température de recuit de la couche active et l'augmentation de l'absorption. Cela est dû au fait que l'augmentation de la température de recuit améliore le coefficient d'extinction de la couche active, diminue la différence de l'indice de réfraction entre les couches P3HT:PCBM et PEDOT : PSS et réduit donc la réflexion interfaciale. L'amélioration de ces constantes optiques est principalement attribuée à la cristallisation du matériau polymère (P3HT) conduisant une meilleure absorption π - π *. La meilleure performance de la couche active à mélange interpénétré P3HT:PCBM a été obtenue pour une température de recuit égale à 140°C. Ceci est en bon accord avec les résultats publiés dans la littérature [83, 85, 88, 89].

Il faut noter, à la fin que les simulations et résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de la publication d'un article dans le journal « International Journal of Green Energy » (à Impact Factor) sous le titre : « *Influence of blend composition and annealing temperature on optical properties of organic photovoltaic cell based on P3HT:PCBM interpenetrating blend* » [90] (publié en ligne le 04 décembre 2019).

Chapitre V :

***Optimisation Optique de la structure
tandem à base des cellules***

***P3HT :PCBM et
pBBTDPP2 :PCBM***

V Optimisation optique de la structure tandem à base des cellules P3HT: PCBM et pBBTDPP2: PCBM

Pour surmonter le problème de la faible efficacité des cellules PVO à mélange interpénétré simple, principalement causée par la faible mobilité des charges dans les matériaux organiques, les cellules PVO tandem sont utilisées. Ces dernières sont des candidats prometteurs pour atteindre à la fois des rendements élevés et une longue durée de vie. La cellule PVO tandem est assemblée par deux cellules PVO, l'une au-dessus de l'autre. Chacune absorbe dans une gamme de longueurs d'ondes différente. Le but étant d'élargir le spectre d'absorption de la structure et d'améliorer ainsi les performances optiques par rapport au rendement de chaque cellule isolée [91, 92, 93, 94].

L'intérêt de cette partie est centré sur l'optimisation optique de la cellule PVO tandem P3HT: PCBM / pBBTDPP2: PCBM. Ceci, en suivant la logique suivante :

- Premièrement, une brève présentation du matériau organique pBBTDPP2: PCBM à mélange interpénétré est effectuée pour mettre en avant ses propriétés optiques.
- Ensuite, une comparaison des performances optiques de la cellule PVO à base de mélange interpénétré pBBTDPP2: PCBM avec des cellules PVO à base de matériaux bien connus dans le domaine du photovoltaïque organique est réalisée pour montrer le potentiel offert par la cellule PVO pBBTDPP2: PCBM et sa capacité à être utilisé dans une structure tandem avec la cellule PVO à mélange interpénétré P3HT: PCBM. A l'issue de cette comparaison, la cellule PVO à mélange pBBTDPP2: PCBM optimisée est définie.
- Enfin, la cellule PVO tandem P3HT: PCBM / pBBTDPP2: PCBM est optimisée en tenant compte de la disposition des deux cellules l'une par rapport à l'autre. Vu que les deux cellules sont montées en série, la simulation vise à retrouver la meilleure configuration donnant l'adaptation de courant « current matching » la plus élevée (critère le plus important dans de telles structures).

V - 1 Propriétés optiques des cellules PVO à mélange pBBTDPP2: PCBM

V - 1 - a Présentation du matériau

Le poly [3,6-bis- (40-dodécyl- [2,20] bithiophényl-5-yl) -2,5-bis- (2-éthyl-hexyl) -2,5-dihydropyrrolo [3,4-] pyrrole-1,4-dione] (pBBTDPP2) est un matériau organique très prometteur. En effet, il possède une faible bande interdite optique d'une valeur d'environ 1,4 eV. La plage d'absorption de la couche active à mélange pBBTDPP2: PCBM est étendue pour atteindre 860 nm avec de l'o-dichlorobenzène comme solvant [94]. Ainsi, la cellule PVO tandem à base des mélanges interpénétrés P3HT: PCBM et pBBTDPP2: PCBM pourra couvrir presque toute la partie UV et visible du spectre solaire.

Afin de montrer le potentiel offert par la cellule PVO à base de mélange interpénétré pBBTDPP2: PCBM, ses performances optiques ont été comparées à celles d'autres cellules composées de matériaux couramment utilisés dans le domaine du photovoltaïque organique. L'objectif étant de montrer la complémentarité entre les cellules PVO à base de P3HT: PCBM et celles à base de pBBTDPP2: PCBM pour élargir la plage de lumière absorbée à l'ensemble du spectre visible et ainsi améliorer l'efficacité optique de la structure. Tous les matériaux choisis pour l'étude de comparaison ont comme matériau accepteur le [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester (**PCBM**) et comme matériau donneur les matériaux suivants:

- Le poly-[2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methyloxy]-para-phenylene-vinylene] (**MDMO-PPV**).
- Le (9,9 0 -dioctyl-2,7- fluorine diylvinylene- co -2,5-thiophene) (**PFTBT**).
- Le poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (**PCDTBT**).
- Le poly[3,6-bis(40-dodecyl-[2,20]bithiophenyl-5-yl)-2,5-bis(2-ethyl-hexyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-] pyrrole-1,4-dione] (**pBBTDPP2**).
- Le poly(3-hexylthiophene) (**P3HT**).

Ces matériaux à mélange interpénétré, à savoir MDMO-PPV: PCBM (1: 4), PFTBT: PCBM, PCDTBT: PCBM et pBBTDPP2: PCBM, ont été ajoutés à la base de données du logiciel de simulation (le matériau P3HT:PCBM existe déjà). Les données de ces matériaux, c'est-à-dire, n et k: les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction complexe ont été tirées de la littérature (fig. V-1).

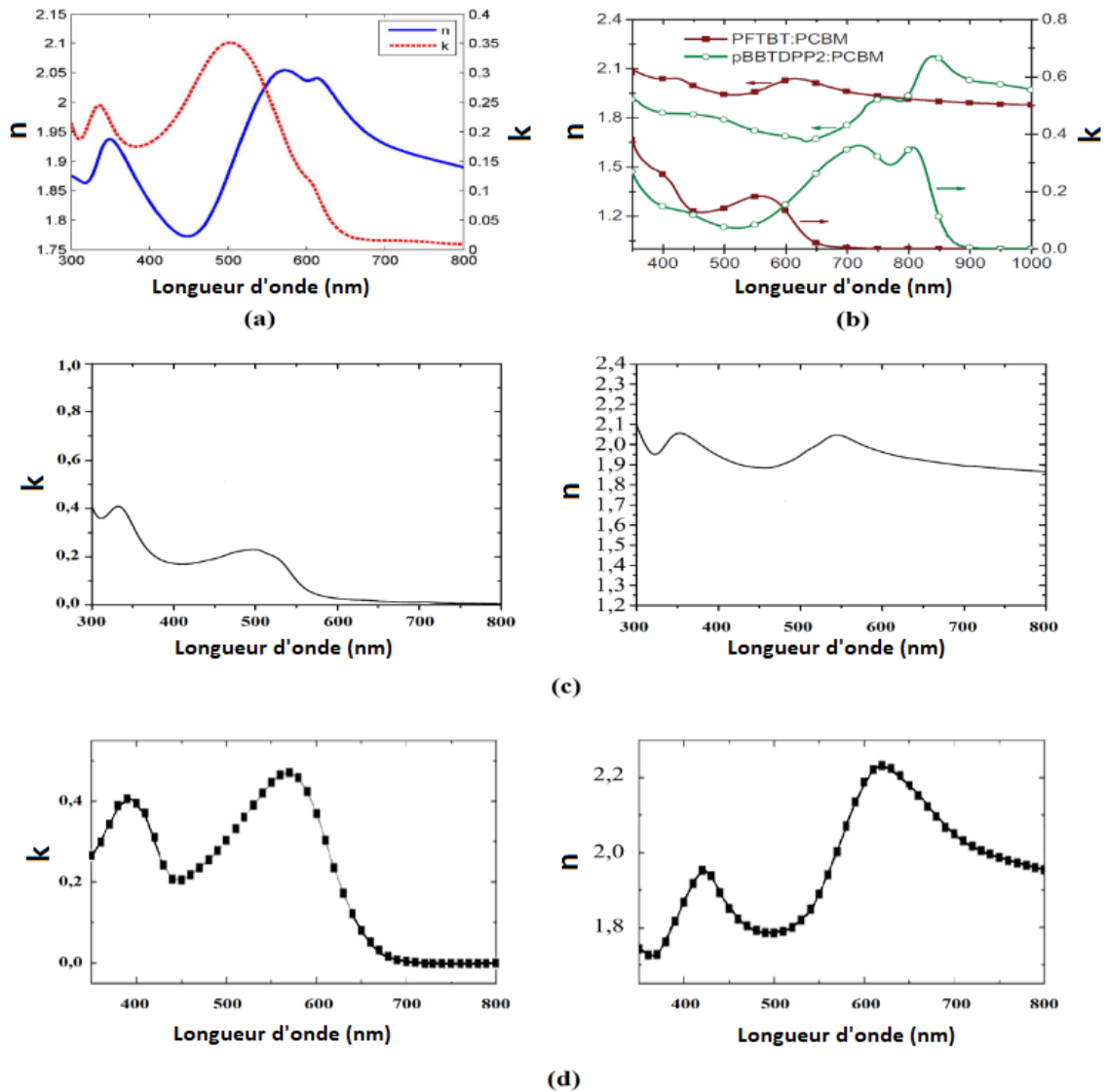


Fig. V-1 Constantes optiques n et k de: (a) P3HT: PCBM [95] (b) pBBTDPP2: PCBM (1: 2) et PFTBT: PCBM (1: 4) [93] (c) MDMO-PPV: PCBM (1: 4) [86] (d) PCDTBT: PCBM [97] mélange de matériaux.

Il est à remarquer dans cette figure que les caractéristiques des constantes optiques des couches actives citées ci-dessus peuvent être divisées en deux parties. La plage entre 300 nm et 350 nm: sa tendance suit celle du matériau PCBM et la plage entre 350 nm et 800 nm : sa tendance suit celle du matériau donneur [80]. Il est également à noter que le pBBTDPP2: PCBM (1: 2) est le seul matériau parmi les cinq choisis à offrir une absorption élevée dans la plage de 600 nm à 800 nm (fig. V-1). Les autres couches actives ne peuvent pas absorber à des longueurs d'ondes supérieures à 650 nm.

V - 1 - b Simulation

L'optimisation optique de la structure ITO (180 nm) / PEDOT: PSS / couche active / Ca (1nm) / Al (100 nm) est d'abord réalisée pour chacun des matériaux à mélange interpénétré cités

ci-dessus en suivant la même procédure utilisée dans la première simulation (chapitre III) visant à optimiser les épaisseurs de la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT:PCBM. En effet, les couches ITO, Ca et Al ayant des valeurs fixes, les épaisseurs de la couche PEDOT:PSS et celle de la couche active sont variées afin de récupérer les valeurs donnant la densité de courant de court-circuit la plus élevée.

- Plage de variation de la couche PEDOT: PSS : $20 \text{ nm} < x < 200 \text{ nm}$
- Plage de variation de la couche Active : $20 \text{ nm} < x < 120 \text{ nm}$

Les résultats de simulation des cellules PVO optimisées pour différents matériaux donneurs du mélange de la couche active sont présentés dans le [tableau V-1](#).

	PEDOT:PSS Épaisseur optimisée(nm)	Couche active Épaisseur optimisée(nm)	J_{cc} (Rendement quantique interne =100%) (mA/cm ²)
MDMO-PPV:PCBM (1:4)	20	93	07.42
PFTBT:PCBM (1:4)	20	92	08.22
P3HT:PCBM (1:1)	27	91	12.29
PCDTBT:PCBM (1:1)	21	90	12.41
pBBTDPP2:PCBM (1:2)	20	120	17

Tableau V- 1 Cellule PVO optimisée pour différents matériaux donneurs du mélange de la couche active.

Il est à remarquer que la cellule PVO optimisée à base de pBBTDPP2:PCBM (1:2) offre la meilleure densité de courant J_{cc} (17 mA/cm²). Aussi, l'épaisseur optimisée de sa couche active est de 120 nm (limite de la plage de variation de l'épaisseur de la couche active) ce qui prédit que l'on peut encore monter en épaisseur optimale contrairement aux autres cellules qui ont des épaisseurs optimales ne dépassant pas les 95 nm. Ceci met en avant le pouvoir optique de la cellule pBBTDPP2:PCBM (1:2). Cependant, il faudra rappeler tout de même, que le choix de limiter la plage de variation de l'épaisseur de la couche active à 120 nm est dû à la limitation imposée par la longueur de diffusion de charges dans la couche active (les charges dissociées à des épaisseurs plus loin que L_{cc} ne parviendront pas aux électrodes).

Ensuite, une comparaison du pouvoir d'absorption de la lumière des différentes cellules optimisées ([tableau V-1](#)) est établie en traçant la fraction de l'éclairement absorbé par ces dernières. Les résultats de cette simulation de comparaison sont illustrés sur la [fig. V-2](#). Ces résultats soutiennent fortement ceux obtenus dans le [tableau V-1](#).

En effet, il est à remarquer que la cellule PVO pBBTDPP2:PCBM (1:2) absorbe principalement dans la plage 600-800 nm alors que les autres cellules n'absorbent pas dans cette

plage. Ceci met en avant l'avantage d'utiliser la cellule pBBTDPP2:PCBM (1:2) dans des structures tandem.

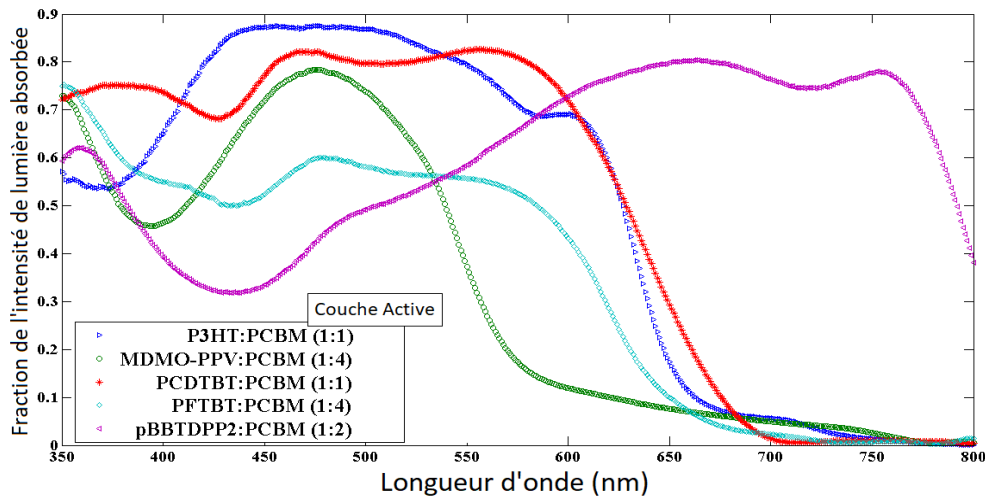


Fig. V- 2 Fraction de l'éclairement absorbée dans la couche active pour les différents matériaux donneurs du mélange utilisés dans la simulation

V - 1 - c Discussion

Il convient de noter que l'absorption dans la couche active à n'importe quelle longueur d'onde dépend principalement du coefficient d'extinction et de l'indice de réfraction correspondants. En effet, plus $\Delta n = n_{\text{couche active}} - n_{\text{PEDOT}}$ est élevé, moins la lumière est transmise à la couche active. Aussi, plus le coefficient d'extinction est élevé, plus la lumière est absorbée.

En comparant les résultats obtenus pour une seule longueur d'onde (par exemple $\lambda = 480$ nm), il convient de noter que le meilleur taux d'absorption est obtenu pour la couche active P3HT: PCBM (fig. V-2) ayant comme constantes optiques $n = 1.73$ ($\Delta n = 1.73 - 1.52 = 0.21$) et $k = 0.326$. Pour la même longueur d'onde, le taux d'absorption le plus faible est celui de la couche active pBBTDPP2: PCBM ayant pour constantes optiques $n = 1.749$ ($\Delta n = 1.749 - 1.52 = 0.229$) et $k = 0.0738$. Il est à noter que pour cette longueur d'onde, les deux couches ont des indices de réfraction comparables. Cependant, la différence entre leurs coefficients d'extinction est significative.

De même, les résultats globaux (sur l'ensemble du spectre visible) peuvent être interprétés. Le tableau V-2 présente les valeurs moyennes des constantes optiques des couches actives utilisées dans cette étude (sur une plage de longueur d'onde comprise entre 350 nm et 800 nm). On peut constater que la faible efficacité optique de la couche active MDMO-PPV: PCBM (fig. V-2 et tableau V-2) peut s'expliquer par l'effet combiné d'une faible valeur moyenne du coefficient d'extinction ($k = 0.100021$ qui est la valeur moyenne la plus faible par rapport à

celles des autres couches) et un Δn relativement élevé. Il en résulte une faible transmission lumineuse vers la couche active en plus d'une faible absorption de cette lumière (tableau V-2).

	n (V. moyenne)	$\Delta n = n_{\text{Couche Active}} - n_{\text{PEDOT}}$ (V. moyenne)	K (V. moyenne)
MDMO-PPV:PCBM	1.937997	0.457357	0.100021
PFTBT:PCBM	1.987333	0.506693	0.116304
P3HT:PCBM	1.896896	0.416256	0.184112
PCDTBT:PCBM	1.961119	0.480479	0.21629
pBBTDPP2:PCBM	1.815154	0.334514	0.206749
PEDOT:PSS	1.48064	0	0.043554

Tableau V- 2 Valeurs moyennes (sur l'ensemble du spectre visible) des constantes optiques pour les couches actives utilisées dans la simulation.

La couche active PCDTBT: PCBM, quant à elle, offre la meilleure valeur moyenne du coefficient d'extinction. Cependant, son indice de réfraction relativement élevé diminue son efficacité optique comparée à la couche active pBBTDPP2: PCBM qui présente, en plus d'une valeur moyenne relativement élevée du coefficient d'extinction, la valeur moyenne la plus faible de Δn , favorisant ainsi la meilleure transmission de lumière à la couche active (tableau V-2). Ceci explique clairement les résultats trouvés dans le tableau V-1 (la meilleure performance est donnée par la couche active pBBTDPP2: PCBM).

La couche active pBBTDPP2:PCBM offre, en plus de sa performance optique remarquable, la faculté d'absorber la lumière sur tout le spectre visible avec une absorption élevée dans la gamme 600-800 nm (fig. V-2). Les autres couches actives ne sont pas capables d'absorber à des longueurs d'onde supérieures à 650 nm (c'est le cas pour la plupart des matériaux semi-conducteurs organiques).

En conclusion, on peut dire que la cellule PVO basée sur le mélange pBBTDPP2: PCBM est un candidat potentiel pour réaliser la structure tandem avec la cellule PVO basée sur le mélange P3HT: PCBM. Ceci afin d'élargir la plage de lumière absorbée à l'ensemble du spectre du visible et donc améliorer l'efficacité optique de la structure. Cette structure fera l'objet de la prochaine simulation.

V - 2 Structure tandem basée sur les matériaux à mélange interpénétré P3HT: PCBM et pBBTDPP2: PCMB

La structure des cellules PVO tandem est une bonne solution pour surmonter les limitations causées par la plage d'absorption étroite des cellules solaires PVO. Dans de telles structures, il est fort nécessaire d'adapter les courants produits par les deux cellules formant le tandem « Current Matching » [94]. En effet, pour obtenir des cellules PVO tandem à haute efficacité, il est essentiel de disposer d'un polymère à faible bande interdite pour être utilisé comme couche active de la cellule du bas. Cependant, du fait que les deux cellules sont connectées en série, le courant global du dispositif tandem sera limité au plus faible des courants produits par les deux cellules. Ainsi, le critère le plus important pour la cellule PVO arrière est l'adaptation de courant, ce qui signifie qu'elle devra être en mesure de fournir le même photocourant que celui de la cellule du haut lorsqu'elles sont mises en tandem [98].

V - 2 - a Configurations de la structure tandem

Comme mentionné un peu plus haut, la complémentarité des deux cellules PVO à mélange pBBTDPP2: PCBM et P3HT: PCBM pour l'absorption du spectre lumineux, les rend favorables pour l'application tandem. Ainsi, dans cette partie, l'intérêt est porté à l'étude de l'optimisation optique de ce type de structures. De nombreuses publications ont traité cette structure [93, 94] afin de trouver la géométrie optimisée conduisant aux meilleures propriétés optiques du dispositif. Deux modèles de structure tandem sont étudiés (fig. V-3) :

- La cellule solaire tandem conventionnelle dans laquelle le matériau formant la couche active de la cellule du haut du tandem absorbe principalement les longueurs d'ondes courtes. De ce fait, il agit comme une fenêtre pour la cellule du bas. Tandis que le matériau absorbant principalement les longues longueurs d'onde est celui de la couche active de la cellule du bas. Cette structure sera appelée Cellule solaire tandem normale en anglais « Normal Tandem Solar Cell » (NTSC) (fig. V-3-a).
- Le deuxième modèle de la structure tandem utilise comme matériau de la couche active de la cellule du haut celui qui absorbe principalement les longueurs d'onde longues tandis que le matériau qui absorbe principalement les longueurs d'ondes les plus courtes est placé dans la cellule du bas. Cette structure est appelée cellule solaire tandem inverse en anglais « Reverse Tandem Solar Cell » (RTSC) (fig. V-3-b).

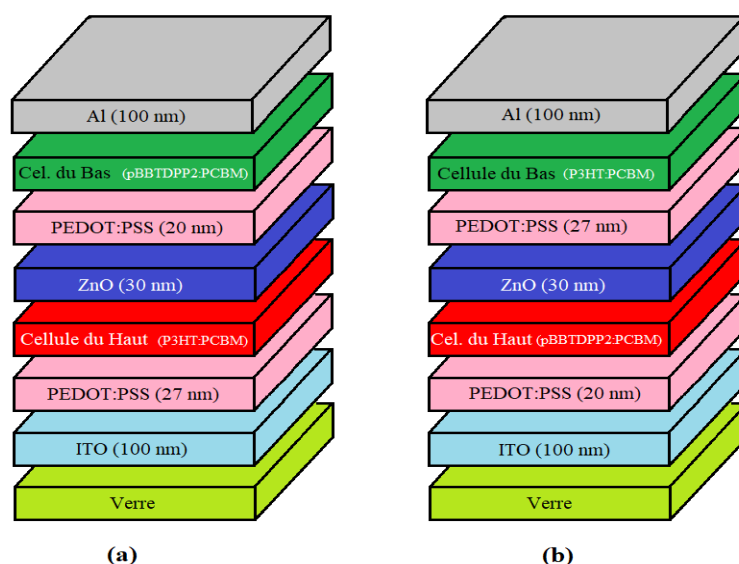


Fig. V- 3 Diagramme schématique de la cellule tandem PVO simulée. (a) Cellule solaire tandem normale (NTSC). (b) Cellule solaire tandem inverse (RTSC).

Ainsi, l'intérêt des simulations sera focalisé sur l'étude des structures tandem suivantes :

- La configuration NTSC ayant la cellule PVO à mélange interpénétré P3HT:PCBM comme cellule du haut et la cellule PVO à mélange interpénétré pBBTDPP2:PCBM comme cellule du bas.
- La configuration RTSC ayant la cellule PVO à mélange interpénétré pBBTDPP2:PCBM comme cellule du haut et la cellule PVO à mélange interpénétré P3HT:PCBM comme cellule du bas.

V - 2 - b Simulation

Le but de la simulation est d'optimiser, dans les deux configurations, les épaisseurs des couches actives des deux cellules afin de récolter le meilleur « current matching ». L'évolution de ce courant en fonction des épaisseurs des couches actives des deux cellules est aussi considérée. A la fin, une comparaison entre les caractéristiques optiques des deux configurations est effectuée afin de montrer l'influence des positions des deux cellules P3HT:PCBM et pBBTDPP2:PCBM l'une par rapport à l'autre sur les caractéristiques optiques de la cellule tandem.

Comme dans la première simulation, la densité de courant de court-circuit pour les deux cellules du tandem est calculée en supposant un rendement quantique interne égal à l'unité. Pour chacune des deux cellules, seule l'épaisseur de la couche active est variée. Les épaisseurs des autres couches correspondent à celles des cellules optimisées lors de la simulation de comparaison. Les deux configurations sont représentées sur la [fig. V-3](#). Dans les deux cas, les

deux cellules sont séparées par une couche ZnO d'une épaisseur de 30 nm [93,94] qui sert de contact de recombinaison reliant les deux cellules.

Dans ce qui suit, on appellera :

- Densité de courant de court-circuit de la cellule du haut J_{cc} Haut
- Densité de courant de court-circuit de la cellule du bas J_{cc} Bas
- Epaisseur de la couche active de la cellule du haut d_{Haut}
- Epaisseur de la couche active de la cellule du bas d_{Bas}
- Adaptation de courant du tandem « Current Matching »

Le plan de simulation est présenté comme suit :

- 1- Dans un premier temps, les tracés 3D de J_{cc} Haut et J_{cc} Bas en fonction des épaisseurs des couche active des cellules avant et arrière d_{Haut} et d_{Bas} pour les configurations NTSC et RTSC sont calculés (fig. V-4-a et fig. V-5-a respectivement). Les épaisseurs des couches actives sont variées entre 0 et 200 nm avec un pas de calcul de 5 nm.
- 2- La délimitation du « Current matching » en fonction des épaisseurs des couches actives pour les deux configurations est également représentée sur les fig. V-4-b et fig. V-5-b. Les épaisseurs des couches actives sont variées entre 0 et 300 nm avec un pas de calcul de 5 nm.
- 3- L'évolution de la valeur du « Current Matching » en fonction des épaisseurs des couches actives pour les deux configurations est présentée sur les fig. V-4-c et fig. V-5-c. Les épaisseurs des couches actives varient entre 0 et 200 nm avec un pas de calcul de 1 nm avec une précision $\Delta J_{cc} = \text{abs}(J_{cc} \text{ Haut} - J_{cc} \text{ Bas}) \leq 0.05 \text{ mA/cm}^2$.

À partir des résultats illustrés sur les fig. V-4 et fig. V-5, il convient de noter que :

- Dans les deux configurations NTSC et RTSC (fig. V-4-a et fig. V-5-a), la densité de courant de la cellule du haut est proportionnel à l'augmentation de l'épaisseur de sa couche active et inversement proportionnel à l'augmentation de l'épaisseur de la couche active de la cellule du bas. Cependant, la densité de courant de la cellule du bas est proportionnel à l'augmentation de l'épaisseur de la couche active de la cellule du bas et est inversement proportionnel à l'augmentation de l'épaisseur de la cellule du haut.
- Dans la configuration NTSC, et pour des épaisseurs de la couche active de la cellule du haut au-dessus de 225 nm (plage des épaisseurs prise en compte dans la simulation entre 0 et 300 nm), la densité de courant de la cellule du haut est supérieur à celle de la cellule du bas quelle que soit l'épaisseur de la couche active de cette dernière de telle sorte qu'il n'est plus possible de trouver une adaptation de courant entre les deux cellules (fig. V-4-b).

- Dans la configuration RTSC, dès que l'épaisseur de la couche active de la cellule du haut dépasse 105 nm (plage des épaisseurs prise en compte dans la simulation entre 0 et 300 nm), la densité de courant de cette dernière devient plus grande que celle de la cellule du bas quelle que soit l'épaisseur de la couche active de celle-ci de telle sorte qu'il n'est plus possible de trouver une adaptation de courant entre les deux cellules (fig. V-5-b).
- Dans la configuration NTSC, la délimitation du « Current Matching » augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active de la cellule du haut (à mélange P3HT:PCBM) (fig. V-4-b). La valeur du « Current Matching » augmente elle aussi proportionnellement à l'augmentation de l'épaisseur de la couche P3HT:PCBM pour atteindre un maximum de 10.6945 mA/cm² pour les épaisseurs: 167 nm pour la couche à mélange P3HT: PCBM et 131 nm pour la couche à mélange pBBTDPP2:PCBM (fig. V-4-c).
- Dans la configuration RTSC, le « Current Matching » est limité par une faible épaisseur (environ 100 nm) de la couche active de la cellule du haut (pBBTDPP2: PCBM) (fig. V-5-b). Cette configuration fournit des valeurs du « Current Matching » relativement inférieures à celles proposées par la configuration NTSC. La valeur maximale (9.5557 mA/cm²), est obtenue pour les épaisseurs : 73nm pour la couche active pBBTDPP2: PCBM et 193 nm pour la couche active P3HT: PCBM (fig. V-5c).

V - 2 - c Discussion des résultats

Avant d'interpréter ces résultats, les points suivants devront être expliqués :

1- Dans les deux configurations NTSC et RTSC :

- La cellule du haut est exposée directement au spectre lumineux tandis que la cellule du bas reçoit la lumière transmise par la cellule du haut après réflexion et absorption d'une partie du spectre lumineux (en fonction des valeurs de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction de sa couche active). Cela contribue à affaiblir le courant produit par la cellule du bas.
- Lorsque l'épaisseur de la couche active de la cellule du haut augmente, elle absorbe plus de lumière augmentant ainsi son courant. En même temps, l'augmentation de l'épaisseur de la couche active de la cellule du haut diminuera la partie de la lumière transmise à la cellule du bas diminuant ainsi le courant de celle-ci.

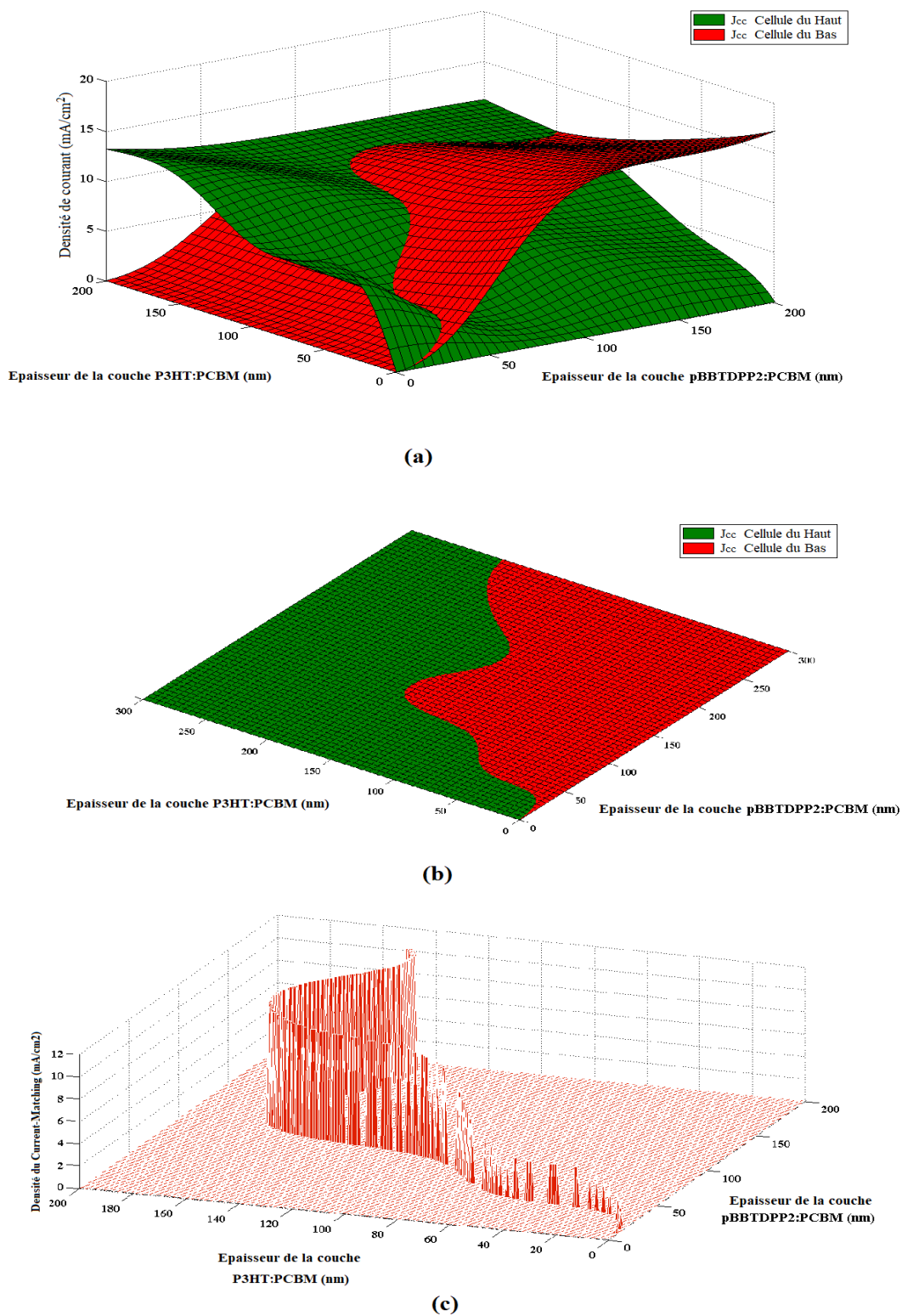


Fig. V- 4 Pour la configuration NTSC: (a) Tracés 3D de J_{cc} de la cellule du Haut et J_{cc} de la cellule du Bas en fonction de d_{Haut} et d_{Bas} . (b) Délimitation du « Current Matching » en fonction de d_{Haut} et d_{Bas} . (c) Evolution de la valeur du « Current Matching » en fonction de d_{Haut} et d_{Bas} .

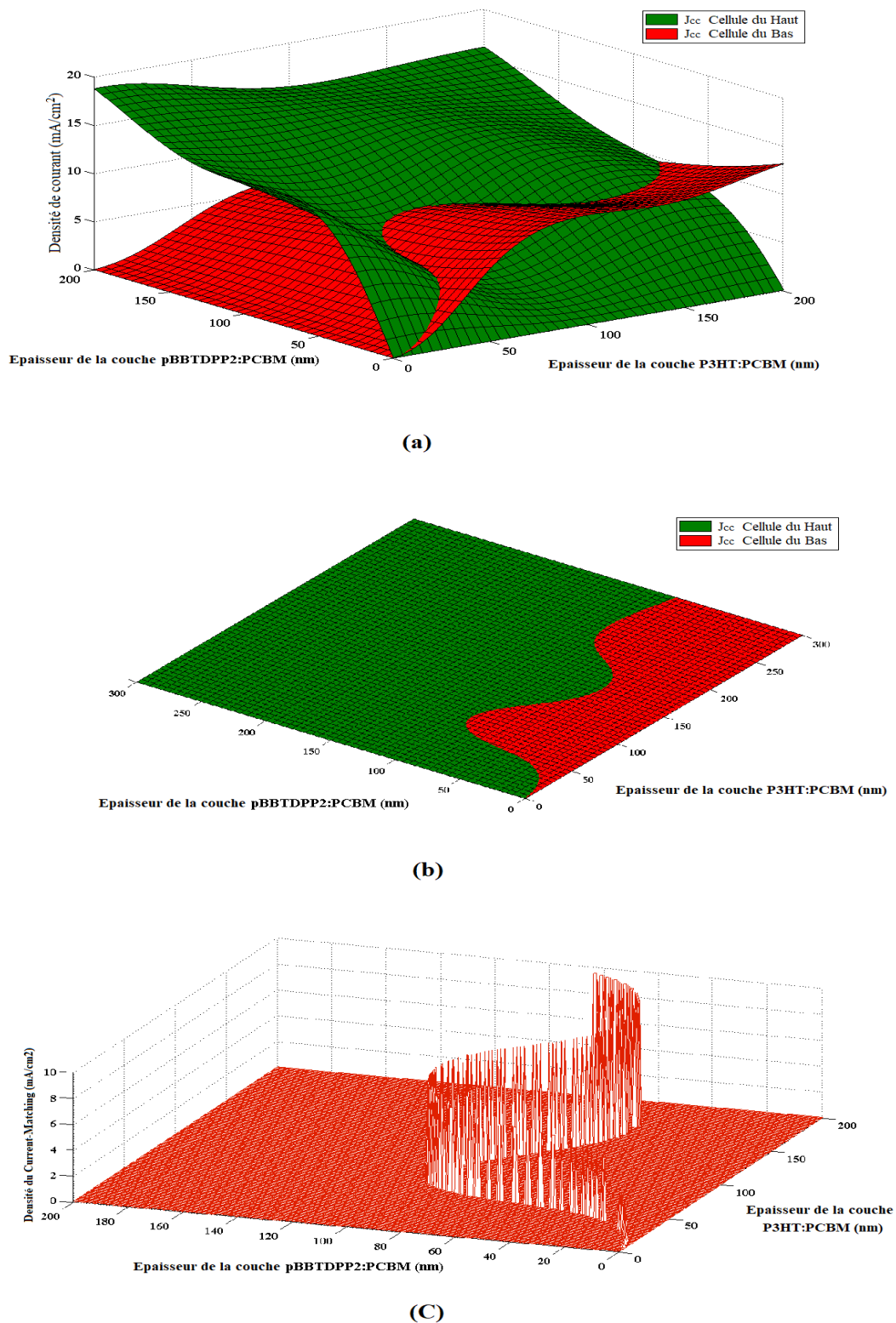


Fig. V- 5 Pour la configuration RTSC: (a) Tracés 3D de J_{cc} de la cellule du Haut et J_{cc} de la cellule du Bas en fonction de d_{Haut} et d_{Bas} . (b) Délimitation du « Current Matching » en fonction de d_{Haut} et d_{Bas} . (c) Evolution de la valeur du « Current Matching » en fonction de d_{Haut} et d_{Bas} .

- L'augmentation de l'épaisseur de la couche active de la cellule du bas augmentera son courant en raison de l'augmentation de l'absorption de la lumière. Cependant, plus l'épaisseur de la couche active de la cellule du bas est importante, plus la cathode Al est éloignée de la cellule du haut diminuant ainsi la fraction de lumière réfléchiée par la cathode pour être absorbée une seconde fois par cette cellule. Le courant de la cellule du haut est donc inversement proportionnel à l'augmentation de l'épaisseur de la couche active de la cellule du bas.
- 2- La couche à mélange pBBTDPP2: PCBM présente des caractéristiques optiques meilleures que celles offertes par la couche à mélange P3HT: PCBM sur tout le spectre visible. En effet, la valeur moyenne de l'indice de réfraction $n = 1.815154$ pour la couche pBBTDPP2:PCBM est meilleure que la valeur moyenne de $n = 1.896896$ pour la couche P3HT:PCBM. De plus, la valeur moyenne du coefficient d'extinction $k = 0.206749$ pour la couche pBBTDPP2: PCBM est meilleure que la valeur moyenne de $k = 0.184112$ pour la couche P3HT: PCBM ([tableau V-3](#)). En conséquence, on peut conclure que :
- Pour des épaisseurs égales, la couche pBBTDPP2: PCBM absorbe plus de lumière que la couche P3HT: PCBM.
 - La quantité de lumière transmise à la couche pBBTDPP2: PCBM (après réflexion à son interface avec la couche PEDOT: PSS) est supérieure à celle transmise à la couche P3HT: PCBM (après réflexion à son interface avec la couche PEDOT: PSS).
 - La couche pBBTDPP2: PCBM absorbe la lumière principalement dans la plage 600 nm à 800 nm, mais a également une absorption significative dans la plage 350 nm à 600 nm tandis que la couche à mélange P3HT: PCBM n'absorbe que dans la plage de 300 nm à 650 nm (absorption nulle dans la plage 650 nm à 800 nm).

Sur la base de ces explications, les résultats de la simulation peuvent être interprétés comme suit :

- 1- La cellule PVO à base de P3HT: PCBM placée au-dessus de la structure tandem (NTSC) verra ses caractéristiques optiques améliorées proportionnellement à l'augmentation de l'épaisseur de sa couche active puisqu'elle est directement exposée à la lumière. Cependant, la partie du spectre lumineux entre 600 nm et 800 nm (gamme d'absorption principale du pBBTDPP2: PCBM) sera transmise à la cellule du bas sans être absorbée par la cellule du haut. Par conséquent, et compte tenu de la valeur relativement élevée du coefficient d'extinction de la couche pBBTDPP2: PCBM, le courant de cellule du bas est proportionnel à l'augmentation de l'épaisseur de sa couche active et n'est pas affecté par l'augmentation de

l'épaisseur de la couche active de la cellule du haut. En effet, pour chaque épaisseur de la couche active de celle-ci, une épaisseur de la couche active de la cellule du bas vérifiant la condition du « Current Matching » pourra être trouvée. Cependant, en dépassant une valeur seuil de l'épaisseur de la couche active de la cellule du haut $d_{\text{Haut}} = 225$ nm, il n'est plus possible de trouver une épaisseur de la couche active de la cellule du bas (plage des épaisseurs de calcul entre 0 et 300 nm) vérifiant la condition du « Current Matching » (fig. V-4-b). Cela peut s'expliquer par le fait que pour ces épaisseurs, la fraction de lumière transmise à la cellule du bas n'est plus suffisante pour générer un courant égal à celui généré par la cellule du haut quelle que soit l'épaisseur de la couche active de la cellule du bas. Cela explique les résultats présentés dans la fig. V-4-b.

- 2- La cellule PVO à mélange pBBTDPP2: PCBM placée au-dessus de la structure tandem (RTSC) présente des caractéristiques optiques élevées pour de faibles épaisseurs de sa couche active. La cellule PVO du bas (à mélange P3HT: PCBM), quant à elle, verra ses caractéristiques optiques diminuées par rapport à celle de la cellule du haut car, en plus des raisons citées ci-dessus, le spectre solaire sera partiellement réfléchi et absorbé par la cellule du haut avant d'attaquer la cellule du bas. Ainsi, pour des épaisseurs de la couche active du haut supérieures à 105 nm, le courant de cette cellule restera supérieur au courant de la cellule du bas quelle que soit l'épaisseur de la couche active de cette dernière (plage d'épaisseur de calcul entre 0 et 300 nm). Par conséquent, la condition du « Current Matching » ne pourra plus être vérifiée pour la structure tandem. Cela explique les résultats présentés sur la fig. V-5-b.

Les résultats de la simulation montrent clairement que la structure NTSC est plus efficace pour les grandes épaisseurs de la couche active de la cellule du haut tandis que la structure RTSC est plus efficace pour les épaisseurs minces de cette couche. Ceci est en harmonie avec la littérature [94].

Les tableau V-3 et V-4 présentent le « Current Matching » calculé avec une précision de $\Delta J_{cc} \leq 0.01$ mA/cm² avec les épaisseurs correspondantes des couches actives d_{Haut} et d_{Bas} pour les deux configurations NTSC et RTSC.

Il est facile de voir à partir de ces tableaux que la configuration NTSC est plus efficace pour les cellules du haut épaisses tandis que la configuration RTSC est plus efficace pour les cellules du haut fines

NTSC configuration				
d_{Haut}	d_{Bas}	J_{cc} Haut	J_{cc} Bas	ΔJ_{cc}
(nm)	(nm)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)
2	16	0.859025	0.853596	0.005429
36	39	3.563764	3.557578	0.006186
45	40	3.529252	3.526965	0.002287
59	44	3.849023	3.843462	0.005561
64	47	4.204539	4.196818	0.007721
73	56	5.423735	5.42264	0.001095
76	60	5.996526	6.001096	0.00457
79	64	6.588809	6.580282	0.008527
82	68	7.156796	7.155384	0.001412
91	77	8.376469	8.368018	0.008451
129	89	9.58203	9.590407	0.008377
136	90	9.645963	9.648004	0.002041
147	169	10.432674	10.424412	0.008262
148	166	10.460702	10.465074	0.004372
150	162	10.506447	10.508362	0.001915
151	160	10.52563	10.53159	0.00596
153	157	10.562101	10.554645	0.007456
154	155	10.575462	10.578515	0.003053
156	152	10.60338	10.600635	0.002745
158	149	10.626833	10.62042	0.006413
159	147	10.632748	10.640298	0.00755
160	98	10.049382	10.04182	0.007562
161	144	10.650491	10.653257	0.002766
163	141	10.66581	10.660243	0.005567
166	135	10.669505	10.677374	0.007869
167	133	10.670155	10.674627	0.004472
168	131	10.670836	10.666866	0.00397
169	128	10.659894	10.658737	0.001157
170	124	10.637069	10.635842	0.001227

Tableau V- 3 Le « Current Matching » pour la configuration NTSC dans une gamme d'épaisseurs de couche active comprises entre 0-200 nm et $\Delta J_{cc} = \text{abs}(J_{cc} \text{ Haut} - J_{cc} \text{ Bas}) \leq 0.01 \text{ mA/cm}^2$

RTSC configuration				
d_{Haut}	d_{Bas}	J_{cc} Haut	J_{cc} Bas	ΔJ_{cc}
(nm)	(nm)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)
1	7	0.35448	0.35203	0.00245
6	22	2.08869	2.096564	0.007874
26	43	5.231499	5.228532	0.002967
28	44	5.333642	5.324951	0.008691
47	50	5.716535	5.72479	0.008255
56	155	8.664788	8.666537	0.001749
58	52	5.827432	5.820699	0.006733
59	177	9.296125	9.305737	0.009612
62	182	9.4168	9.426582	0.009782
64	135	8.340595	8.34075	0.000155
66	132	8.333205	8.324846	0.008359
68	54	5.981698	5.98503	0.003332
68	129	8.314619	8.322295	0.007676
71	125	8.316731	8.324639	0.007908
72	192	9.537747	9.546354	0.008607
75	120	8.334149	8.33877	0.004621
79	197	9.512983	9.522675	0.009692
80	114	8.370322	8.36065	0.009672
82	199	9.490319	9.497713	0.007394
84	109	8.385575	8.377437	0.008138
87	105	8.384643	8.382531	0.002112
90	63	6.889741	6.886543	0.003198
94	67	7.223257	7.214953	0.008304
97	86	8.145986	8.154408	0.008422
98	78	7.87129	7.86744	0.00385
98	79	7.911205	7.911647	0.000442
98	80	7.953987	7.952153	0.001834

Tableau V- 4 Le « Current Matching » pour la configuration RTSC dans une gamme d'épaisseurs de couche active comprises entre 0-200 nm et $\Delta J_{cc} = \text{abs}(J_{cc} \text{ Haut} - J_{cc} \text{ Bas}) \leq 0.01 \text{ mA/cm}^2$

. Le [tableau V-3](#) donne, pour la configuration NTSC, une valeur maximale de la densité de courant de 10.674627 mA/cm² correspondant à des épaisseurs $d_{Haut} = 167 \text{ nm}$ et $d_{Bas} = 133 \text{ nm}$ et pour la configuration RTSC, une valeur maximale de la densité de courant de 9.546354 mA/cm² est obtenue pour des épaisseurs $d_{Haut} = 72 \text{ nm}$ et $d_{Bas} = 192 \text{ nm}$ ([tableau V-4](#)).

Ainsi, il est à constater que la configuration NTSC est plus efficace que la configuration RTSC. Cela est probablement dû au fait que pour la configuration NTSC, la cellule à plus faible efficacité est placée en haut de la structure en tandem, ce qui permet de mieux exploiter ses propriétés optiques. La cellule du bas absorbe essentiellement la partie de la lumière entre 600 nm et 800 nm. Elle est donc peu influencée par la cellule du haut (à part la partie de la lumière réfléchiée par cette dernière). La configuration inverse (RTSC) présente quant à elle l'inconvénient de mettre la cellule à faible efficacité en position arrière. Ainsi, le profil d'absorption non nul de la cellule du haut dans la gamme des longueurs d'onde comprise entre 350 nm et 600 nm, en plus du phénomène de réflexion, contribue à diminuer le courant produit par la cellule du bas et donc limiter le « Current matching ».

La [fig. V-6](#) présente les distributions calculées du module normalisé au carré du champ électrique $|E|^2$ à travers les configurations optimisées (a) NTSC 167-133 nm et (c) RTSC 72-192 nm ainsi que la fraction de la lumière absorbée pour ces mêmes configurations à savoir (b) NTSC 167-133 nm et (d) RTSC 72-192 nm.

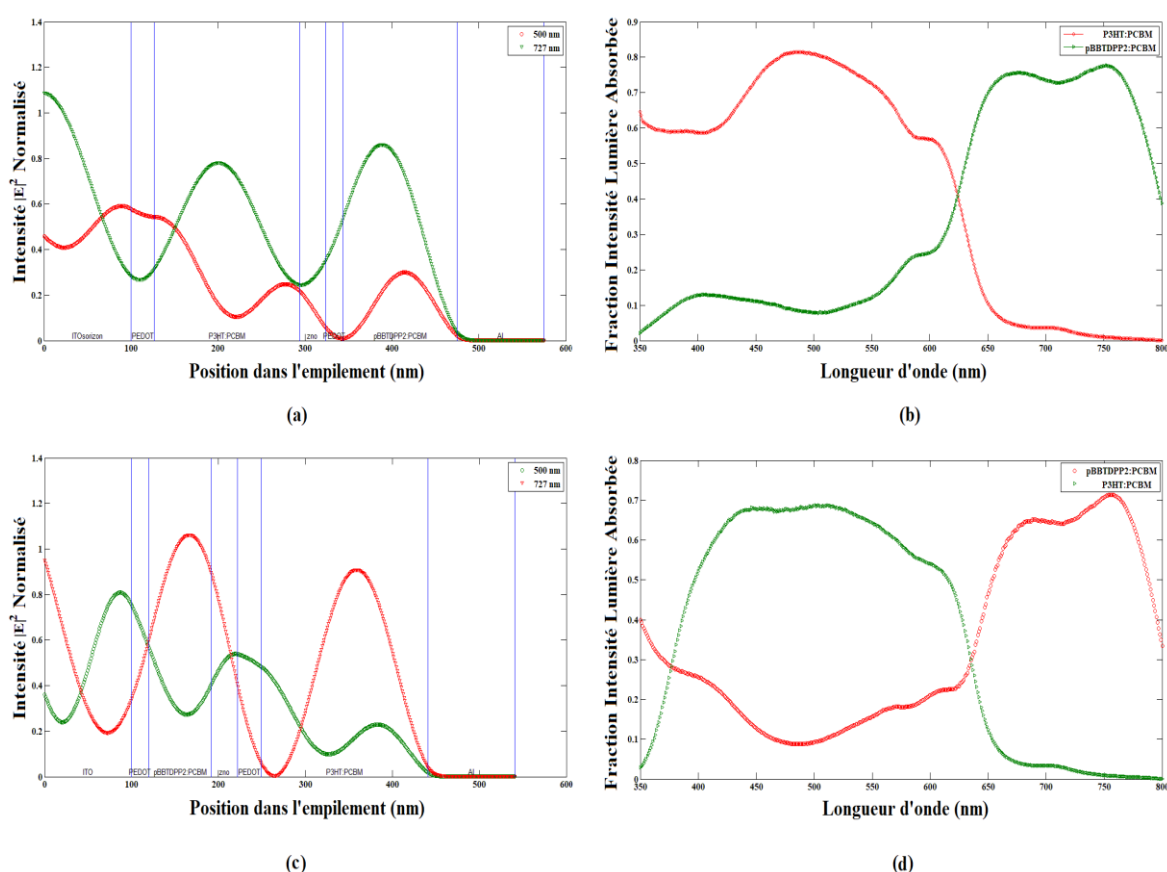


Fig. V- 6 (a) et (c) Distributions calculées du module normalisé au carré du champ électrique optique $|E|^2$ à l'intérieur des configurations NTSC 167-133 nm et RTSC 72-192 nm respectivement (pour des longueurs d'ondes de 500 et 727 nm). (b) et (d) Fraction de lumière absorbée pour les configurations 167-133 nm NTSC et 72-192 nm RTSC respectivement.

Pour calculer l'intensité du champ électromagnétique dans la structure, deux longueurs d'ondes ont été sélectionnées ; 500 nm et 727 nm. La première correspond au pic d'absorption de la couche à mélange P3HT:PCBM et la seconde correspond au pic d'absorption de la couche à mélange pBBTDPP2: PCBM.

Il est à noter que pour les deux longueurs d'onde 500 et 727 nm, le champ E montre une bonne répartition dans les couches actives correspondantes dans les deux configurations (NTSC et RTSC). Pour la longueur d'onde de 500 nm, le champ E a une bonne distribution en plus d'une bonne absorption dans la couche à mélange P3HT: PCBM (fig. V-6-a et c). Les mêmes remarques peuvent être faites pour la longueur d'onde de 727 nm dans les deux configurations. Cependant, l'onde 727 nm est plus absorbée dans la configuration NTSC (valeurs de $|E|^2 < 1$ dans la couche pBBTDPP2: PCBM) que dans la configuration RTSC (valeurs de $|E|^2 > 1$ dans la couche pBBTDPP2:PCBM) en raison des interférences provoquées par l'onde réfléchiée par la cathode Al (et transmise par la cellule du bas) .En effet, en raison de la faible épaisseur de la couche active pBBTDPP2: PCBM dans la configuration RTSC, il n'y a pas assez de matière pour bien absorber la longueur d'onde de 727 nm. De plus, la couche active P3HT: PCBM est transparente pour cette longueur d'onde. Ainsi, elle sera réfléchiée par la cathode Al vers la cellule supérieure ce qui amplifiera l'onde par interférence. Les fig. V-6-b et d montrent le taux d'absorption des structures tandem dans les configurations NTSC et RTSC respectivement. Il est facile de voir l'avantage offert par l'utilisation de ce type de structure puisque l'absorption de la lumière se fait sur tout le spectre du visible. Cependant, la structure NTSC présente un meilleur taux d'absorption avec des pics de l'intensité lumineuse incidente atteignant 80% contre 70% pour la configuration RTSC.

Conclusion

Afin de mettre en avant les avantages offerts par la structure tandem dans le domaine du photovoltaïque, il a été choisi, dans ce chapitre d'optimiser la structure tandem composée des deux cellules PVO à base de matériaux à mélange interpénétrés P3HT: PCBM (cellule optimisée dans le 3^{ème} chapitre) et pBBTDPP2: PCBM.

Pour ce faire, une comparaison des performances optiques de la cellule PVO à base de mélange interpénétré pBBTDPP2: PCBM avec des cellules PVO à base de matériaux bien connus dans le domaine du photovoltaïque organique a été établie. Ceci, pour montrer le potentiel offert par la cellule PVO pBBTDPP2: PCBM et sa capacité à être utilisé dans une

structure tandem avec la cellule PVO à mélange P3HT: PCBM. A l'issue de cette comparaison, la cellule PVO à mélange pBBTDPP2: PCBM optimisée a été définie.

Ensuite, la cellule PVO tandem P3HT: PCBM / pBBTDPP2: PCBM a été optimisée en tenant compte de la disposition des deux cellules l'une par rapport à l'autre. Les cellules PVO tandem étudiées sont : la cellule P3HT: PCBM / pBBTDPP2: PCBM appelée configuration NTSC et la cellule pBBTDPP2: PCBM / P3HT: PCBM appelée configuration RTSC. Vu que les deux cellules sont montées en série, la simulation vise à trouver la meilleure configuration donnant l'adaptation de courant « current matching » la plus élevée (critère le plus important dans de telles structures).

Les résultats de la simulation ont montré une configuration NTSC plus efficace pour les grandes épaisseurs de la cellule du haut et une configuration RTSC plus efficace pour les épaisseurs minces de la cellule du haut ce qui est en accord avec la littérature [94]. De plus, la configuration NTSC offre les meilleures caractéristiques optiques. Aussi, les résultats de la simulation ont montré un taux d'absorption couvrant tout le spectre du visible, ce qui présente un réel avantage d'utiliser ce type de structure afin d'améliorer le rendement des cellules PVO.

Il faut noter, à la fin que les simulations et résultats retrouvés dans ce chapitre ont permis de publier un chapitre dans un e-book Springer sous le titre de :« *Optical Optimization of Tandem Structure Formed by Organic Photovoltaic Cells Based on P3HT: PCBM and PBBTDPP2: PCBM Interpenetrating Blends.* ». Le chapitre a été publié en ligne le 28 mai 2020. [99]

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'optimisation des performances des cellules PVO à base de nouveaux matériaux organiques à mélange interpénétrés en s'appuyant sur la modélisation optique. Cette dernière a touché plusieurs aspects technologiques contrôlant la nature de la couche active organique ainsi que la structure de la cellule.

En effet, après avoir passé en revue, dans les deux premiers chapitres, les notions de base concernant le photovoltaïque organique justifiant notre choix de la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT : PCBM ainsi que les outils théoriques nécessaires pour entreprendre les simulations durant les chapitres suivants (étude du formalisme de la matrice de transfert), le troisième chapitre a été consacré à l'optimisation optique de la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT :PCBM. Le but étant d'optimiser la géométrie de la cellule PVO.

Les résultats de la simulation ont donné une cellule optimisée présentant un champ électrique bien distribué et absorbé sur toute l'épaisseur de la couche active. En plus, une amélioration significative de l'absorption de la lumière dans la cellule PVO après optimisation des épaisseurs. Les résultats obtenus sont très proches de ceux disponibles dans la littérature [7, 69].

Les dimensions de la cellule PVO optimisée sont données par : Verre / ITO (180 nm) / PEDOT: PSS (27 nm) / P3HT: PCBM (91 nm) / Ca (1 nm) / Al (100 nm). Cette configuration correspond à la meilleure performance, à savoir :

$$Q = 304 \text{ W.m}^{-2} \text{ et } J_{cc} = 12.48 \text{ mA/cm}^2$$

Cette cellule PVO optimisée a été utilisée comme cellule de référence dans les chapitres suivants.

En effet, le quatrième chapitre s'est réservé à l'étude de l'influence des paramètres technologiques contrôlant la morphologie de la couche active de la cellule PVO (tels que le traitement de recuit et le rapport de masse du mélange) sur les propriétés optiques de la cellule PVO afin d'optimiser ses performances optiques.

Dans un premier temps, l'influence du rapport massique du mélange interpénétré sur les performances optiques de la cellule PVO à base de mélange interpénétré P3HT: PCBM optimisée a été étudiée. Il a été démontré l'existence d'un lien fort entre l'augmentation du rapport de du mélange et l'augmentation de l'absorption dans la couche active. De plus, il a été vérifié que parmi les couches actives étudiées, la couche active ayant un rapport massique 2:1 donne les meilleures propriétés optiques, ce qui est en accord avec la logique présentée dans les résultats de la littérature [78, 80].

Dans un deuxième temps, l'influence du processus de recuit sur les propriétés optiques de la cellule PVO optimisée a été étudiée. Les résultats ont montré une forte corrélation entre l'augmentation de la température de recuit de la couche active et l'augmentation de l'absorption. L'amélioration de ces constantes optiques est due essentiellement à la cristallisation du matériau polymère (P3HT) conduisant à une meilleure absorption π - π^* . La meilleure performance de la couche active à mélange interpénétré P3HT: PCBM a été obtenue pour une température de recuit égale à 140°C. Ceci est en bon accord avec les résultats publiés dans la littérature [83, 85, 88, 89].

Dans le cinquième chapitre et par soucis d'éclairer les avantages offerts par la structure tandem dans le domaine photovoltaïque, il a été choisi d'optimiser la structure tandem composée des deux cellules PVO à base de matériaux à mélange interpénétrés P3HT: PCBM (cellule optimisée dans le 3^{ème} chapitre) et pBBTDPP2: PCBM.

En premier lieu, la cellule PVO à mélange pBBTDPP2: PCBM optimisée a été définie tout en mettant en valeur sa capacité à être utilisée dans une structure tandem avec la cellule PVO à mélange P3HT: PCBM.

Ensuite, la cellule PVO tandem P3HT: PCBM / pBBTDPP2: PCBM a été optimisée en tenant compte de la disposition des deux cellules l'une par rapport à l'autre. Vu que les deux cellules sont montées en série, la simulation visait à trouver la meilleure configuration donnant la densité de courant de court-circuit adaptée « current matching » la plus élevée (critère le plus important dans de telles structures).

Les résultats de la simulation ont montré que la configuration NTSC était plus efficace pour les grandes épaisseurs de la cellule du haut alors que la RTSC était plus efficace pour les épaisseurs minces de la cellule du haut ce qui est en accord avec la littérature [94].

Aussi, les résultats de la simulation ont montré un taux d'absorption couvrant tout le spectre du visible, ce qui constitue un réel avantage lors de l'utilisation de ce type de structure afin d'améliorer le rendement des cellules PVO.

A l'issue de tous ces résultats, on peut conclure que la modélisation optique visant à optimiser les performances de la cellule PVO constitue un outil efficace et incontournable avant de passer à l'expérimental. Cependant, compte tenu de la diversité des paramètres contrôlant l'efficacité des cellules PVO, la modélisation optique devra être suivie d'une modélisation électrique visant à mieux représenter les étapes décrivant le processus de la conversion photovoltaïque organique. En effet, ce modèle prend en compte, en plus de la génération des excitons (résultat de la simulation optique), les processus de recombinaison, de dérive, de diffusion et de collecte des électrons et des trous. Cela contribuera sûrement à affiner encore plus les résultats de la simulation et les rapprocher encore plus de la réalité.

Références

Références

- [1] Olle Inganäs, "Organic Photovoltaics over Three Decades", *Adv. Mater.*, vol. 30, p. 1800388 (1-26), 2018.
- [2] Stéphane Poughon, « Photovoltaïque organique : le solaire photovoltaïque sur-mesure de 3^e génération – l'exemple de DisaSolar », vol. 66, p. 42-44, 2013.
- [3] G. Dennler, Markus C. Scharber and Christoph J. Brabec, "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 21, p. 1323-1338, 2009.
- [4] J. Nelson, "Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells," *Materials today*, vol. 14, no. 10, p. 462-470, 2011.
- [5] V. S. Gevaerts, L. Jan Anton Koster, Martijn M. Wienk and Rene A. J. Janssen, "Discriminating between Bilayer and Bulk Heterojunction Polymer:Fullerene Solar Cells Using the External Quantum Efficiency," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, p. 3252-3255, 2011.
- [6] F. Monestier, JJ Simon, P. Torchio, L. Escoubas, F. Flory, S. Bailly, R. de Bettignies, S. Guillerez and C. Defranoux, "Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 91, no. 5, p. 405-410, 2007.
- [7] Y. Nam, J. Huh and W.H. Jo, "Optimization of thickness and morphology of active layer for high performance of bulk-heterojunction organic solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 94, p. 1118-1124, 2010.
- [8] C. Liang, Y. Wang, D. Li, X. Ji, F. Zhang and Z. He, "Modeling and simulation of bulk heterojunction polymer solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 127, p. 67-86, 2014.
- [9] H. M. Rad, F. Zhu and J. Singh, "Profiling exciton generation and recombination in conventional and inverted bulk heterojunction organic solar cells", *J. Appl. Phys.*, vol. 124, p. 083103 (1-11), 2018.
- [10] H. Derbal-Habak. "Cellules Solaire Photovoltaïques Plastiques Nanostructurées", Thèse de Doctorat. Physique : Matière Condensée [cond-mat], Université d'Angers, 2009.

- [11] C. Riordan and R. Hulstron, "What is an air mass 1.5 spectrum? (solar cell performance calculations)," IEEE Conference on Photovoltaic Specialists, Kissimmee, FL, USA, vol. 2, p. 1085-1088, 1990.
- [12] F. Monestier. "Amélioration de l'Absorption Photonique dans les Cellules Photovoltaïques Organiques". Thèse de Doctorat. Micro et nanotechnologies/Microélectronique, Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2008.
- [13] C.J. Brabec, J.A. Hauch, P. Schilinsky and C. Waldauf, "Production Aspects of Organic Photovoltaics and Their Impact on the Commercialization of Devices", Mrs Bulletin., vol. 30, p. 50-52, 2005.
- [14] M.T. Kibria, A. Ahammed, S.M. Sony, F. Hossain, Shams-Ul-Islam, "A Review: Comparative studies on different generation solar cells technology", Proceedings of 5th International Conference on Environmental Aspects of Bangladesh, p. 51-53, 2014.
- [15] O.K. Simya, P. Radhakrishnan and A. Ashok, Engineered nanomaterials for energy applications- "Nanomaterials for Solar Energy Generation", Handbook of Nanomaterials for Engineering Applications, Elsevier Inc, 751-767, 2018.
- [16] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells", Chem. Rev., vol. 107, p. 1324-1338, 2007.
- [17] M.A.D. Maur, A. Di. Carlo, "Analytic approximations for solar cell open circuit voltage, short circuit current and fill factor", Solar Energy, vol. 187, p. 358–367, 2019.
- [18] O. Ramirez, V. Cabrera and L. Resendiz, "Optimum ratio of electron-to-hole mobility in P3HT:PCBM organic solar cells", Optical and Quantum Electronics, vol. 46, p. 1291-1296, 2014.
- [19] J.-M. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices", C. R. Physique, vol. 3, p. 523–542, 2002.
- [20] J.C. Bernède, "Organic photovoltaic cells: History, principle and techniques", Journal of The Chilean Chemical Society, vol. 53, p. 1549-1564, 2008.
- [21] A. Moliton, J.-M. Nunzi, "How to model the behaviour of organic photovoltaic cells", Polymer International, vol. 55, p. 583-600, 2006.

- [22] Y. Li, W. Huang, H. Huang, C. Hewitt, Y. Chen, G. Fang, D.L. Carroll, “Evaluation of methods to extract parameters from current–voltage characteristics of solar cells”, *Solar Energy*, vol. 90, p. 51-57, 2013
- [23] M.T. Dang, “Elaboration de cellules solaires photovoltaïques organiques à base de polymères conjugués. Etude des systèmes réticulables ”, Thèse de Doctorat. Electronique, Université de Bordeaux 1. Ecole Doctorale des Sciences Physiques et de l’Ingénieur, 2009, (hal-00179912).
- [24] L.C. Lin, H.F. Meng, J.T. Shy, S.F. Horng, L.S. Yu, and C. Chem, “Triplet-to-singlet exciton formation in poly(p-phenylene-vinylene) light-emitting diodes”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 036601(1-4), 2003.
- [25] O.V. Mikhnenko, H. Azimi, M. Scharber, M. Morana. P.W. M. Blom and M.A. Loi, “Exciton diffusion length in narrow bandgap polymers”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 6960-6965, 2012.
- [26] J. Lee, K. Vandewal, S.R. Yost, M.E. Bahlke, L. Goris, M.A. Baldo, J.V. Manca, and T. Van Voorhis, “Charge Transfer State Versus Hot Exciton Dissociation in Polymer–Fullerene Blended Solar Cells”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132 (34), p. 11878-11880, 2010.
- [27] O.A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi and A.S. Biris, “Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement”, *Particulate Science and Technology: An International Journal*, vol. 31, p. 427-442, 2013.
- [28] J. Singh, M. Narayan, D. Ompong, F. Zhu, “Dissociation of charge transfer excitons at the donor–acceptor interface in bulk heterojunction organic solar cells”, *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 28, p. 7095–7099, 2017.
- [29] M. Nos. « Synthèse organique et auto-assemblage de métallo-polymères conjugués à faible gap pour la préparation de nouveaux matériaux organiques » Thèse de Doctorat. Chimie organique, Université de Normandie : Ecole Doctorale Normande de Chimie (Caen), 2018. (NNT : 2018NORMC259).
- [30] V. D. Mihailechi, H. Xie, B. De Boer, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom, “Charge transport and photocurrent generation in poly(3 - hexylthiophene) : methanofullerene bulk - heterojunction solar cells”, *Adv. Funct. Mat.*, vol. 16, p. 699-708, 2006.

- [31] J.A. Bartelt, D. Lam, T.M. Burke, S.M. Sweetnam and M.D. McGehee, “Charge-Carrier Mobility Requirements for Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factor and External Quantum Efficiency >90%”, *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, p. 1500577 (1-10), 2015.
- [32] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, and S. Yoo, “Interface modification of Ito thin films: organic photovoltaic cells”, *Thin Solid Films*, vol. 445, p. 342-352, 2003.
- [33] O. Brîncoveanu, A. Ioanid, S. Iftimie, S. Antohe, “Influence of the PEDOT:PSS layer on the performance of the photovoltaic devices”, *Romanian Reports in Physics*, vol. 68, p. 1097-1107, 2016
- [34] S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, M. Schwoerer, “Electrical and optical characterization of poly (phenylene-vinylene) light emitting diodes”, *Synth. Met.*, vol. 54, p. 427-433, 1993.
- [35] J. Nelson, “Organic photovoltaic films”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, p. 87–95, 2002.
- [36] P. Peumans, V. Bulovic, S.R. Forrest, “Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 2650-2652, 2000.
- [37] P. Peumans, S.R. Forrest, “Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 126-128. 2001.
- [38] H.R. Kerp, H. Donker, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma and E.E. van Faassen, “Exciton transport in organic dye layers for photovoltaic applications”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 298, p. 302-308, 1998.
- [39] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, “Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions”, *Science*, vol. 270, p. 1789-1791, 1995.
- [40] H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaeffer, A. Hinsch, M. Ch. Lux-Steiner, and N.S. Sariciftci, “Efficiency limiting morphological factors of MDMO-PPV:PCBM plastic solar cells”, *Thin Solid Films*, vol. 511, p. 587-592, 2006.
- [41] A.M. Nardes, A.J. Ferguson, P. Wolfer, K. Gui and Paul L. Burn, P. Meredith and N. Kopidakis, “Free Carrier Generation in Organic Photovoltaic Bulk Heterojunctions of Conjugated Polymers with Molecular Acceptors: Planar versus Spherical Acceptors”, *ChemPhysChem*, vol. 15, p. 1539 – 1549, 2014.

- [42] S. Alem, R. De Bettignies, J.-M. Nunzi and M. Cariou, "Efficient polymer-based interpenetrated network photovoltaic cells", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, p. 2178-2180, 2004.
- [43] F. Pandinger, R.S. Rittberger and N.S. Sariciftci, "Effects of postproduction treatment on plastic solar cells", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, p. 85-88, 2003.
- [44] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee and A.J. Heeger, "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, p. 1617-1622, 2005.
- [45] S. Alem-Boudjemline. « Réalisation et Caractérisation de Cellules Photovoltaïques Plastiques », Thèse de Doctorat. Physique : Matière Condensée, Université d'Angers, 2004.
- [46] R. Radbeh, « Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones », Thèse de doctorat. Électronique des hautes fréquences et optoélectronique, Université de Limoges 2008. (<http://www.theses.fr/2008LIMO4058>).
- [47] Y. Mouchaal, « Réalisation et caractérisation des cellules solaires organique à base de : PTB; CuPc/C60. Science Des Matériaux », Thèse de Magistère. Science des Matériaux, Université d'Oran, 2012.
- [48] A. LAKHDAR TOUMI, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces Organiques Tampons et Actives pour Application aux Dispositifs Optoélectroniques », Thèse de doctorat. Physique, Université Ahmed Ben Bella (Oran1), 2015.
- [49] M. DRAOU, « Réalisation et Caractérisation de Cellules Solaires Organiques a base de Couches Minces de CnPc et PTCDI-C7 ». Thèse de Magister. Physique. Science des matériaux. Université d'Oran, 2008.
- [50] A.K. Ghosh and T. Feng, "Merocyanine organic solar cells", *J. Appl. Phys.*, vol. 49, p. 5982-5989, 1978.
- [51] C. W. Tang, "Two layer organic photovoltaic cell", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, p. 183-185, 1986.
- [52] A. J. Heeger, "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials", *Mrs Bulletin*, vol.26, p. 900-904, 2001

- [53] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D.L. Carroll, “High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl- (6,6)c61 blends”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 083506 (1-3), 2005.
- [54] J. Young, K.K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.Q. Nguyen, M. Dante, and A.J. Heeger, “Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing”, *Science*, vol. 317, p. 222-225, 2007.
- [55] J.H. Hou, H.Y. Chen, S.Q. Zhang, R.I. Chen, Y. Yang, Y. Wu, and G. Li, “Synthesis of a low band gap polymer and its application in highly efficient polymer solar cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, p. 15586–15587, 2009.
- [56] Y.Huang, L. Huo, S. Zhang, X. Guo, C.C. Han, Y. Li and J. Hou, “Sulfonyl: A new application of electron-with drawing substituent in highly efficient photovoltaic polymer”, *Chem. Commun*, vol. 47, p. 8904–8906, 2011.
- [57] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma and H. Yan, “Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents”, *Nature Energy*, vol. 1, p. 1-7, 2016.
- [58] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang and J. Hou, “Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells”, *American Chemical Society*, vol. 139, p. 7148–7151, 2017.
- [59] Z. Xiao, X. Jia, L. Ding, “Ternary organic solar cells offer 14% power conversion efficiency”, *Science Bulletin*, vol. 62, p. 1562-1564, 2017.
- [60] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, and J. Hou, “Over 14% Efficiency in Polymer Solar Cells Enabled by a Chlorinated Polymer Donor”, *Adv. Mater.*, vol. 30, p. 1800868 (1-7), 2018.
- [61] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, Xin Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H. Yip, Y. Cao and Y. Chen, “Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency”, *Science*, vol. 361, p. 1094–1098, 2018.
- [62] Y. Firdaus, Q. He, Y. Lin, F.A.A. Nugroho, V.M. Le Corre, E. Yengel, A.H. Balawi, A. Seitkhan, F. Laquai, C. Langhammer, F. Liu, M. Heeney, and T.D. Anthopoulos, “Novel Wide Bandgap Non-Fullerene Acceptors for Efficient Tandem Organic Solar Cells”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, p. 1164-1175, 2020.
- [63] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H. Yip, T. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, P.A. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li, and Y. Zou, “Single-Junction Organic Solar

Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core”, *Joule*, vol. 3, p. 1140–1151, 2019.

[64] B. Fan, D. Zhang, M. Li, W. Zhong, Z. Zeng, L. Ying, F. Huang, Y. Cao, “Achieving over 16% efficiency for single-junction organic solar cells”, *Sci China Chem*, vol. 62, p. 746–752, 2019.

[65] Y. Cui¹, H. Yao, J. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, L. Hong, K. Xian, B. Xu¹, S. Zhang, J. Peng, Z. Wei, F. Gao and J. Hou, “Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages”, *Nature Communications*, vol. 10, p. 2515 (1-8), 2019.

[66] Y. Lin, B. Adilbekova, Y. Firdaus, E. Yengel, H. Faber, M. Sajjad, X. Zheng, E. Yarali, A. Seitkhan, O.M. Bakr, A. El-Labban, U. Schwingenschlögl, V. Tung, I. McCulloch, F. Laquai, T.D. Anthopoulos, “17% Efficient Organic Solar Cells Based on Liquid Exfoliated WS₂ as Replacement to PEDOT:PSS”, *Adv. Mater.* Vol. 31, p. 1902965 (1-9), 2019.

[67] R. Ma, T. Liu, Z. Luo, Q. Guo, Y. Xiao, Y. Chen, X. Li, S. Luo, X. Lu, M. Zhang, Y. Li and H. Yan, “Improving open-circuit voltage by a chlorinated polymer donor endows binary organic solar cells efficiencies over 17%”, *SCIENCE CHINA Chemistry*, vol. 63, p. 325-330, 2020.

[68] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang and L. Ding, “18% efficiency organic solar cells”, *Science*, vol. 65, p. 272-275. 2020.

[69] L.A.A. Pettersson, L.S. Roman, and O. Inganäs, “Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films”, *Journal of Applied Physics*, Vol 86, p. 487-496, 1999.

[70] P. Peumans, A. Yakimov and S.R. Forrest, “Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells”. *Journal of Applied Physics*, Vol 93, p. 3693-3723, 2003.

[71] M. Farrokhifar, A. Rostami and N. Sadoogi, "Opto-Electrical Simulation of Organic Solar Cells," 2014 European Modelling Symposium, Pisa, p. 507-512, 2014.

[72] F. Monestier, J.J. Simon, P. Torchio, L. Escoubas, B. Ratier, W. Hojeij, B. Lucas, A. Moliton, M. Cathelinaud, C. Defranoux, and F. Flory, “Optical modeling of organic solar cells based on CuPc and C60”, *Applied Optics*, Vol. 47, p. 251-256, 2008.

[73] G.F.Burkhard and E.T.Hoke, " Transfert Matrix Optical Modeling," McGehee Group (Stanford Univ). <http://www.stanford.edu/group/mcgehee>, 2011.

- [74] S. Vedraïne, Ph. Torchio, H. Derbal-Habak, F. Flory, V. Brissonneau, D. Duché, J.J. Simon and L. Escoubas, "Plasmonic structures integrated in organic solar cells," Proc. of SPIE conference, vol. 7772, p. 777219 (1-6), 2010.
- [75] A. F. S. Guedes, V. P. Guedes, S. Tartari, M.L. Souza and I.J. Cunha, "New organic semiconductor materials applied in organic photovoltaic and optical devices," Systemics, Cybernetics and Informatics, vol. 13, no. 2, p. 38-40, 2015.
- [76] Z. Abada and A. Mellit, "Optical optimization of organic solar cells based on P3HT:PCBM interpenetrating blend," *2017 5th International Conference on Electrical Engineering - Boumerdes (ICEE-B)*, p. 1-6, 2017.
- [77] Y. A. M. Ismail, T. Soga and T. Jimbo, "Effect of Composition on Conjugation Structure and Energy Gap of P3HT:PCBM Organic Solar Cell," International Journal of New Horizons in Physics, vol. 2, no. 2, p. 87-93, 2015.
- [78] B. Kadem and A. Hassan, "The effect of fullerene derivatives ratio on P3HT-based organic," Energy Procedia, vol. 74, p. 439-445, 2015.
- [79] I. Naik, R. Bhajantri, L. Naik, B.S. Patil, U.S. Pragasam, S. Rathod and J. Naik, "Optically tuned poly (3hexylthiophene2,5diyl) P3HT/PCBM (modified fullerene) blend for plastic solar cell," NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS, vol. 7, no. 4, p. 691-694, 2016.
- [80] A. Supriyanto, A. Mustaqim, M. Agustin, A.H. Ramelan, Suyitno, E.S. Rosa, Yofentina and F. Nurosyid, "Fabrication of organic solar cells with design blend P3HT:PCBM variation of mass ratio," IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. vol. 107, p. 012050 (1-6), 2016.
- [81] F. Wei, L. Liu, L. Liu and G. Li, "Multiscale Modeling and Simulation for Optimizing Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells," IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS, vol. 3, no. 1, p. 300-309, 2013.
- [82] F. Wei, L. Yao, F. Lan, G. Li and L. Liu, "Tandem polymer solar cells: simulation and optimization through a multiscale scheme," Beilstein J. Nanotechnol., vol. 8, p. 123-133, 2017.
- [83] S. W. Balogun, S.C. Ezike, Y.K. Sanusi and A.O. Aina, "Effects of Thermal Annealing on Optical Properties of Poly (3-Hexylthiophene): [6,6]-Phenyl C₆₀-Butyric Acid Methyl Ester Blend Thin Film," Journal of Photonic Materials and Technology, vol. 3, no. 2, p. 14-19, 2017.

- [84] S. . K. Shah , J. Khan, I. Ullah and Y. Khan, "Optimization of active-layer thickness, top electrode and annealing temperature for polymeric solar cells," *AIMS Materials Science*, vol. 4, no. 3, p. 789-799, 2017.
- [85] M. S. Islam, M.E. Islam, A.M. Ismail and H. Baerwolff, "Influence of Thickness and Annealing Temperature on the Optical Properties of Spin-Coated Photoactive P3HT:PCBM Blend," *Optics and Photonics Journal*, vol. 3, p. 28-32, 2013.
- [86] W. Lee, S.Y. Chuang, H.L. Chen, W.F. Su et C.H. Lin, «Exploiting optical properties of P3HT:PCBM films for organic solar cells with semitransparent anode,» *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 7450-7454, 2010.
- [87] U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch and N. S. Sariciftci, "Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties," *Thin Solid Films*, vol. 496, p. 679-682, 2006.
- [88] C. Du, Y. Ji, J. Xue, T. Hou, . J. Tang, S.-T. Lee and Y. Li, "Morphology and Performance of Polymer Solar Cell Characterized by DPD Simulation and Graph Theory", *Scientific Reports*, vol. 5, p. 16854 (1-13), 2015.
- [89] M. K. Hamad, H. F. Al-luaiby, W. A. Hussain and A. K. Hassan, "Post-fabrication annealing effects on the performance of polymer:Fullerene solar cells with ZnO nanoparticles," *Chemistry and Materials Research*, vol. 6, no. 6, p. 15-22, 2014.
- [90] Z. Abada, A. Mellit and M. Benghanem, "Influence of blend composition and annealing temperature on optical properties of organic photovoltaic cell based on P3HT:PCBM interpenetrating blend," *International Journal of Green Energy*, vol. 17, p. 1-13, 2019.
- [91] D. . D. C. Rasi and R. A. J. Janssen, "Advances in Solution-Processed Multijunction Organic Solar Cells," *Adv. Mater.* vol. 31, p 1806499 (1-27), 2019.
- [92] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao et Y. Chen, "Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency", *Science*, vol. 361, p. 1094–1098, 2018.
- [93] J. Gilot, Martijn M. Wienk and R.A.J. Janssen, "Optimizing Polymer Tandem Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 22, p. 67-71, 2010.
- [94] Z. Wang, C. Zhang, D. Chen, J. Zhang, Q. Feng, S. Xu, X. Zhou and Y. Hao, "Investigation of Controlled Current Matching in Polymer Tandem Solar Cells Considering

Different Layer Sequences and Optical Spacer," Japanese Journal of Applied Physics , vol. 51, p. 122301(1-8), 2012.

[95] H. Shen and B. Maes, "Combined plasmonic gratings in organic," OPTICS EXPRESS, vol. 19, no. S6, p. A1202-A1210, 2011.

[96] M. Niggemann, T. Ziegler, M. Glatthaar, M. Riede, B. Zimmermann and A. Gombert, "Optical near field phenomena in planar and structured organic solar cells," Photonics for Solar Energy Systems, vol. 6197, p. 61970D (1-10), 2006.

[97] A. Armin, M. Velusamy, P. Wolfer, Y. Zhang, P.L. Burn, P. Meredith and A. Pivrikas, "Quantum Efficiency of Organic Solar Cells: Electro-Optical Cavity Considerations," ACS Photonics, vol. 1, no. 3, p. 173-181, 2014.

[98] J. You, L. Dou, Z. Hong, G. Li and Y. Yang, "Recent trends in polymer tandem solar cells research," Progress in Polymer Science. vol. 38, p. 1909-1928, 2013.

[99] Z. ABADA and A. MELLIT, "Optical Optimization of Tandem Structure Formed by Organic Photovoltaic Cells Based on P3HT: PCBM and PBBTDPP2: PCBM Interpenetrating Blends" in Mellit A., Benghanem M. (eds) "A Practical Guide for Advanced Methods in Solar Photovoltaic Systems. Materials, Advanced Structured", Springer, Cham , vol. 128, p. 47-66, 2020.