

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

UNIVERSITE DE BATNA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

MEMOIRE

Présenté au

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN MICROELECTRONIQUE

Option : Microélectronique

Par

Soltane Zaghina

Ingénieur, département d'Electronique -Université de Batna

Intitulé

Simulation et analyse d'une cellule solaire organique

Devant le jury :

Dr. MAHAMDI Ramdane	Prof. U. Banta	Président
Dr. A.Benhaya	Prof. U. Batna	Rapporteur
Dr. Mohamed Salah Aida	Prof. U. Constantine	Examineur
Dr.Djeffal Fayçal	Prof. U. Batna	Examineur

Remerciements

Louange à notre Seigneur "Allah" qui nous a dotés de la merveilleuse faculté de raisonnement. Louange à notre Créateur qui nous a incités à acquérir le savoir. C'est à lui que nous adressons toute notre gratitude en premier lieu.

Je tiens à remercier mon promoteur, Monsieur Benhaya Abdelhamid, professeur au département d'Electronique de l'Université de Batna, qui m'a chaleureusement accueilli dans son laboratoire, et a accepté de diriger ce mémoire, et qui était toujours disponible, dont les encouragements et les conseils judicieux m'ont été de très grande utilité.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le président du jury, Mahamdi Ramdane, professeur au département d'Electronique de l'Université de Batna, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse également mes vifs remerciements à Messieurs : Mohamed Salah Aida, Professeur à l'université de Constantine et Djefal Fayçal, professeur au département d'Electronique de l'Université de Batna, pour l'honneur qu'ils nous font d'avoir accepté d'être examinateurs de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement ma chère mère, et chers frère et sœurs pour leurs sacrifices, aides, soutien et encouragement sans oublier tous ceux qui, de près ou de loin, auraient contribué au bon déroulement de ce mémoire.

Finalement, j'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler ou que j'ai eu l'honneur de côtoyer avant et pendant la préparation de ce mémoire et à tous mes professeurs de l'Université de Batna.

Zeghina Soltane

Tables des Matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I: GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE	
I.1. Contexte énergétique mondial.....	3
I.2. Le gisement solaire	3
I.3. Les filières technologiques du photovoltaïque	5
<i>I.3.1. La filière silicium</i>	5
<i>I.3.2. Cellules couches minces</i>	7
<i>I.3.3. Les cellules multijonctions</i>	8
<i>I.3.4. Les cellules nanocristallines à colorant (ou cellules de Grätzel)</i>	8
<i>I.3.5. Les cellules photovoltaïques organiques</i>	8
I.2. les semi-conducteurs organiques	9
I.2.1. Nature des semi-conducteurs organiques	9
I.2.2. Polymères semi-conducteurs les plus étudiés	9
I.2.3. Structure de bande des polymères semi-conducteurs	10
I.2.4. Conduction par sauts	12
I.3. fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques.....	13
I.3.1. Fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques	13
<i>I.3.1.1. Absorption des photons – création des excitons</i>	13
<i>I.3.1.2. Diffusion des excitons</i>	14
<i>I.3.1.3. Dissociation des excitons</i>	14
<i>I.3.1.4. Transport des charges jusqu'aux électrodes</i>	15
I.3.2. Caractéristique courant-tension et paramètres des cellules solaires organiques.....	15

<i>I.3.2.1. Caractéristique courant-tension $I(V)$</i>	15
<i>I.3.2.2. Courant de court-circuit I_{cc}</i>	16
<i>I.3.2.3. Tension à circuit ouvert V_{co}</i>	16
<i>I.3.2.4. Facteur de forme FF</i>	16
<i>I.3.2.5. Rendement quantique externe EQE</i>	17
<i>I.3.2.6. Rendement de conversion en puissance η</i>	17
I.3.3. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque organique	17
I.3.4 Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque	18
I.3.5. Les différentes structures de cellules à base de polymères	19
<i>I.3.5.1. Structure monocouche (jonction Schottky)</i>	19
<i>I.3.5.2. Structure bicouche (hétérojonction PN)</i>	20
<i>I.3.5.3. Structure de type hétérojonction en volume</i>	21
<i>I.3.5.4. Structure "Tandem"</i>	23
I.3.6. Etat de l'art des performances des divers types de cellules photovoltaïques organique	23

Chapitre 2: Equations de base utilisées par logiciel de simulation SILVACO

II.1. Introduction	27
II.2. Equations fondamentales de la physique des dispositifs semi-conducteurs	27
II.2.1. Equation de Poisson	27
II.2.2. Equations de continuité	28
II.2.3. Equations de transport	28
II.3. Génération optique	29
II.4. Mécanismes de recombinaison	30
II.4.1. Cas des semi-conducteurs inorganiques	30
II.4.1.1. Recombinaison SRH (Shockley-Read-Hall) volumique	30
II.4.1.2. Recombinaison en surface	31
II.4.1.3. Autres recombinaisons	31

II.4.2. Cas des semi-conducteurs organiques	32
---------------------------------------------------	----

Chapitre III: Résultats de la Simulation numérique sous SILVACO-ATLAS

III.1. Introduction	33
III.2. Structure étudiée	33
III.3 Résultats de la simulation	33
III.3.1. Caractéristique courant- tension	33
III.3.2. Effet l'épaisseur du la couche active (D/A) sur les paramètres de la cellule	34
III.3.3. Effet de la température sur la caractéristique courant- tension de la cellule organique	35
III.3.4. Effet de l'éclairement sur la caractéristique courant- tension de la cellule organique.....	39
III.3.5 la réponse spectrale	40
Conclusion générale.....	41

Annexe I: Aperçu sur le logiciel SILVACO

Références bibliographiques

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, l'Humanité fait face à une demande en énergie croissante. Cette croissance, qui n'est que la conséquence directe de la croissance démographique mondiale et la mutation progressive des nombreuses économies primaires (basées sur l'agriculture) vers des économies secondaires (basées sur la production) dans les pays en voie de développement, entraîne une raréfaction des ressources naturelles utilisées pour répondre à ce besoin en énergie. Une très grande partie de ces ressources sont aujourd'hui fossiles : pétrole, charbon, gaz naturel. Bien que diversifiées et très abondantes, ces ressources ne sont pas inépuisables et l'exploitation qui en est aujourd'hui faite ne pourra durer plus d'un siècle. Mais la sûreté énergétique à long terme des pays du monde n'est pas le seul péril que fait encourir le recours aux énergies fossiles. Leur utilisation génère considérablement de dioxyde de carbone, gaz en parti responsable de l'effet de serre. Cet effet de serre met en péril de nombreuses populations de part le monde et la stabilité géopolitique même de certaines régions du globe pourrait être mise à mal par des phénomènes climatiques majeurs.

Pour répondre à ces préoccupations, de plus en plus d'états mettent en place des politiques incitant à l'économie de l'énergie, mais aussi à la production d'énergie grâce à d'autres moyens souvent qualifiés de « propres » en référence au fait qu'il ne génère pas de dioxyde de carbone. Ces moyens de production sont principalement issus des énergies renouvelables, c'est-à-dire dont les ressources sont inépuisables par nature. Parmi celles-ci, on peut citer l'énergie éolienne (issue du vent), marémotrice (issue du ressac, des vagues et des mouvements des marées) ou encore l'énergie « solaire ». Ce dernier terme recouvre en réalité de nombreuses technologies, parmi lesquelles l'énergie photovoltaïque. Il s'agit ici de transformer directement la lumière du soleil en électricité, sans intermédiaire, directement grâce à un matériau semi-conducteur.

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude de cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques type polymère semi-conducteur. L'objectif principal est de définir l'influence de la (température, l'éclairement, l'épaisseur de la couche active) sur la caractéristique électrique de la cellule photovoltaïque organique et par la suite sur ses paramètres.

En Chapitre I, l'énergie photovoltaïque dans son ensemble est présentée. Les tenants et aboutissants de son développement sont détaillés dans une première partie, ainsi que ses filières technologiques. Les semi-conducteurs organiques et les mécanismes physiques mis en jeu dans la production d'électricité d'origine photovoltaïque sont ensuite présentés dans une deuxième partie.

Les grandeurs électriques associées aux cellules photovoltaïques ainsi que les différentes structures de cellules photovoltaïques organiques font l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

En Chapitre II, nous abordons une présentation des modèles physiques utilisés dans la simulation numérique. Dans une première partie, nous présentons les équations fondamentales dans les semi-conducteurs, les mécanismes conduisant à la perte de paires électron-trou et nous exposons les modèles de mobilité des porteurs de charges. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'exposition du logiciel de simulation de la société SILVACO et sa mise en œuvre dans le cadre de notre travail,

En Chapitre III, Les résultats de simulations numérique de la structure à hétérojonction D/A sont présentés pour les différents paramètres influant sur les performances de ces cellules.

Une conclusion générale et des perspectives d'amélioration parachèvent ce travail.

Chapitre I: GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE

I.1. Contexte énergétique mondial

Le scénario de référence de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) prévoit que les besoins mondiaux en énergie primaire vont augmenter de 55 % entre 2005 et 2030, ceci dû notamment à une croissance exponentielle des pays émergents [1]. Face à cette demande toujours croissante et à l'épuisement des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), qui restent néanmoins actuellement les sources primaires majoritaires de production d'électricité dans le monde (60 %) [2], le recours aux énergies alternatives est devenu une priorité. Après les crises pétrolières dans les années 1970, l'énergie nucléaire a été très fortement développée, notamment en France, où elle représentait encore en 2005 près de 80 % de la production d'électricité [2]. Cependant, les catastrophes de Three Mile Island (Etats-Unis), de Tchnernobyl (Ukraine) et plus récemment de Fukushima, associées au problème du retraitement des déchets radioactifs poussent certains gouvernements à diversifier progressivement leurs sources d'énergie. Le recours aux énergies dites « renouvelables » est donc devenu une évidence et des efforts considérables pour le développement de ces énergies ont été consentis depuis quelques années dans de nombreux pays.

Les énergies renouvelables se définissent, selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), comme des énergies produites par un processus naturel (rayonnement solaire, marées, vent,...) et qui, contrairement aux énergies fossiles, sont inépuisables et n'émettent pas de gaz à effet de serre [3].

I.2. Le gisement solaire

Contrairement aux autres énergies renouvelables, l'énergie solaire ne souffre pas de problème de gisement et est disponible partout sur notre planète. Le soleil est une étoile de 696 000 km de rayon et de masse $1,99.10^{30}$ kg. Sa température intérieure, d'environ 15 millions de kelvins, lui permet à chaque seconde de transformer 700 millions de tonnes d'hydrogène, par réaction de fusion atomique, ce qui correspond à une énergie égale à 386 milliards de milliards de mégawatts [4]. Sous forme de rayonnement électromagnétique, une partie de cette énergie atteint la surface de la terre. Hors atmosphère, l'énergie moyenne reçue par la Terre est d'environ 5,5 kWh/m² par jour. En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre. Ainsi la couche d'ozone absorbe la majeure partie du rayonnement ultra-violet, tandis que la vapeur d'eau absorbe le rayonnement infrarouge. Le rayonnement solaire au sol dépend donc de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux et n'est donc pas homogène sur toute

la surface de la Terre. Pour tenir compte de ces différences, on introduit un coefficient x appelé masse atmosphérique ou nombre d'air masse (AM_x) dont l'expression est :

$$x \approx \frac{1}{\sin \theta}$$

θ représente l'élévation du soleil sur l'horizon (90° au zénith) comme le montre la Figure I-1. Ainsi lorsque le Soleil est au zénith, on dit que l'on a les conditions AM1 car les rayons lumineux traversent une épaisseur d'atmosphère unité (7,8 km).

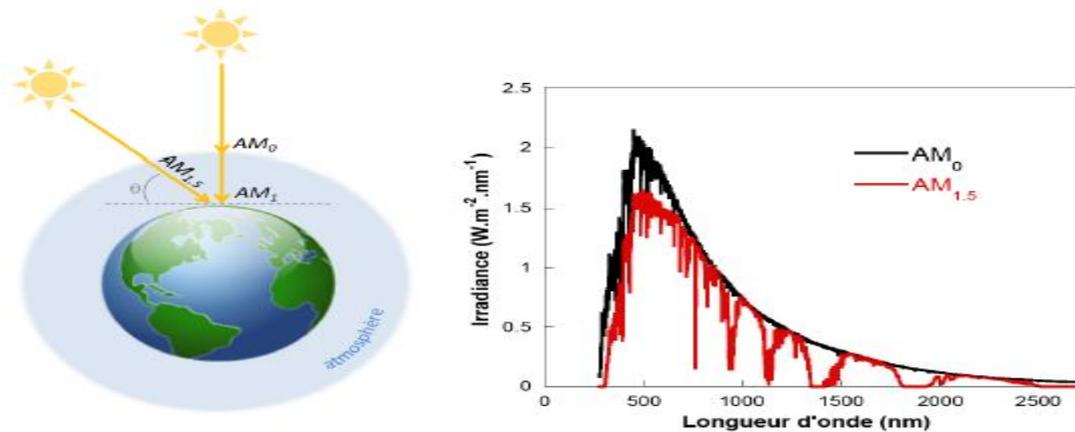


Figure I-1 : Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03)

Avec un soleil à 30° sur l'horizon, on obtient les conditions AM2. Hors atmosphère à haute altitude, on définit les conditions AM_0 . En réalité, le nombre d'air masse recouvre deux aspects. D'une part, il caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire ($1353 W.m^{-2}$ pour AM_0 , $833 W.m^{-2}$ pour AM1, 5) ; d'autre part, il sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules étalons destinées à déterminer les performances des dispositifs photovoltaïques. Ainsi les conditions standards de qualification des cellules correspondent à un spectre AM1,5, une puissance incidente de $1000 W.m^{-2}$ et une température de $25^\circ C$ et c'est pour de telles conditions que doivent être fournies les performances et spécifications d'un dispositif photovoltaïque donné. Ce spectre (Figure I-1) a été homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03).

I.3. Les filières technologiques du photovoltaïque

Les progrès dans le domaine de l'énergie photovoltaïque se font à travers plusieurs technologies et sont incessants depuis 1970 (Figure I-3). Il est à noter que les rendements de conversion présentés dans ce paragraphe constituent les records certifiés (janvier 2008) [7].

I.3.1. La filière silicium

La filière silicium représente actuellement 99% du marché des modules photovoltaïques comme le montre la Figure I-2. Il est l'un des éléments les plus abondants sur Terre, parfaitement stable et non toxique. On trouve plusieurs technologies pour le photovoltaïque silicium détaillées ci-après ; d'une part les cellules à base de silicium massif (monocristallin, polycristallin, rubans) dites de « première génération » et qui constituent à l'heure actuelle l'essentiel des modules photovoltaïques commercialisés et d'autre part la technologie à base de silicium en couche mince.

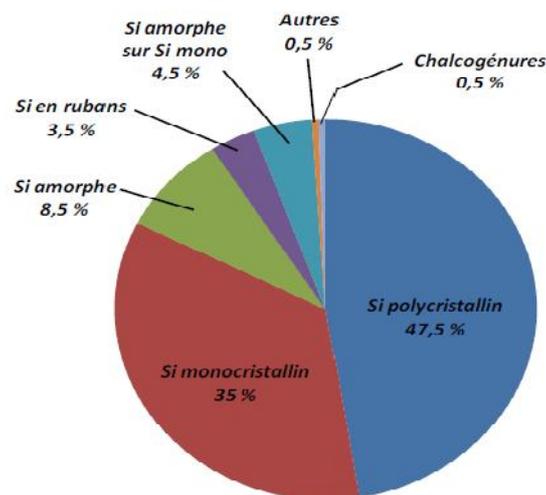


Figure I-2 : Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque

Silicium monocristallin

Il existe deux méthodes par lesquelles il est possible d'obtenir du silicium monocristallin de qualité microélectronique, mais nécessitant cependant une dépense d'énergie considérable, proche du MWh [5]. Les siliciums obtenus sont appelés Cz (méthode Czochralski) et FZ (« Float Zone »), et permettent d'obtenir des rendements de conversion records en laboratoire, de l'ordre de 25 % pour des cellules de 4 cm² (Université de New South Wales, Australie) [6], [7], soit supérieurs de huit points à ceux de l'industrie. Les inconvénients de cette technologie sont les rendements faibles obtenus sous un faible éclairage et surtout le coût prohibitif de production des matériaux.

Silicium polycristallin

Le silicium polycristallin est produit par des techniques de croissance qui assurent la formation d'une structure colonnaire avec de gros cristaux (dénommé silicium multi-cristallin) afin de limiter les effets néfastes des joints de grains. Cependant, le matériau multicristallin est d'une part contraint et disloqué, et d'autre part contaminé par des impuretés résiduelles de la matière première de silicium. Cette dernière est en partie constituée par des rebuts de l'industrie de la microélectronique, c'est-à-dire le silicium monocristallin Cz ou FZ. Les rendements de conversion industriels, qui étaient de l'ordre de 8 à 10% avant 1980, sont actuellement de 16 à 17 % pour des grandes plaquettes de 200 cm² [5]. Il s'agit de la technologie la plus représentée sur le marché du photovoltaïque car elle allie à la fois des rendements de conversion élevés avec un coût de production faible par rapport à la filière silicium monocristallin.

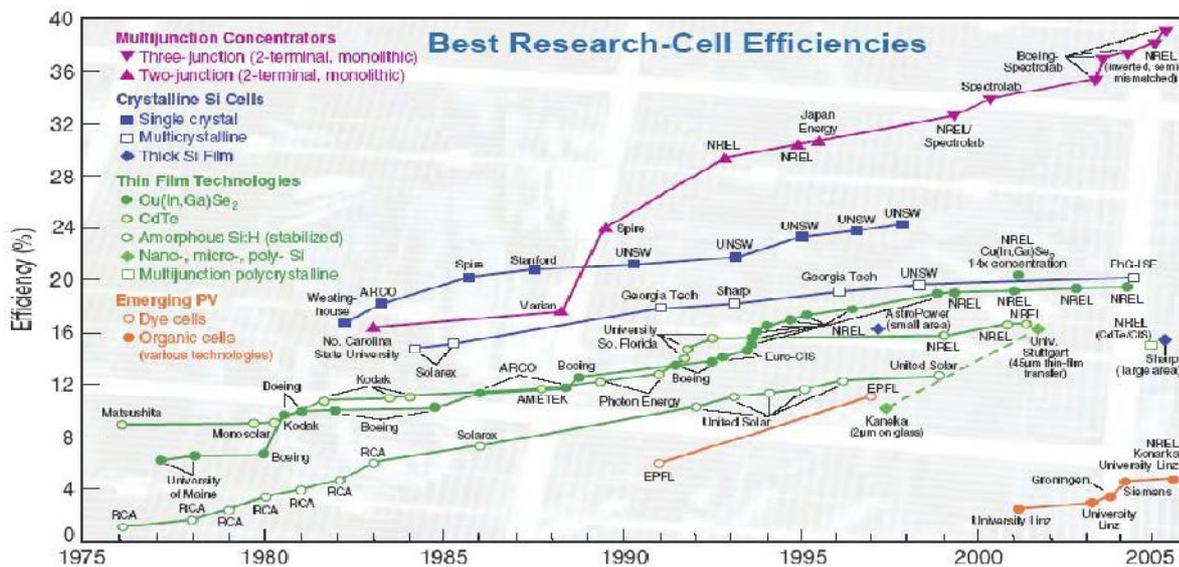


Figure I-3 : Chronologie des performances des cellules photovoltaïques en fonction de la technologie Source NREL

Silicium en ruban auto-supporté

Les techniques de production de silicium cristallin en rubans autosupportés ont été très séduisantes sur le plan technologique. La plus connue est basée sur l'effet de capillarité entre deux lèvres de carbone. Ces rubans ont connu de nombreux développements au niveau de la recherche et, pour certains d'entre eux, jusqu'à la conception de chaînes de production pré-industrielles. Cependant, la vitesse de croissance linéaire extrêmement lente (quelques cm/min) pousse les industriels à abandonner progressivement cette technologie. Les meilleurs rendements obtenus sont néanmoins de l'ordre de 15 % [5].

Silicium en couches minces nanocristallin et amorphe

Depuis les années 1970, des recherches intensives ont été entreprises pour utiliser du silicium non cristallisé, c'est-à-dire à l'état amorphe. Ce sont les cellules des calculatrices ou des montres dites « solaires ». Le silicium amorphe présente plusieurs avantages, en particulier son fonctionnement possible en intérieur sous faible éclairage contrairement au silicium cristallin, son fort coefficient d'absorption, sa faible consommation énergétique durant le cycle de production et son aptitude à être déposé sur des grandes surfaces (de l'ordre de 1 m²). Cependant, les cellules photovoltaïques à base de silicium amorphe présentent de faibles rendements (inférieurs à 10 % au niveau industriel) et une diminution assez rapide de leurs performances au cours du temps [10]. L'avenir des couches de silicium amorphe passera probablement, par un mariage avec le silicium cristallin. En effet, les hétérostructures à base de silicium amorphe/silicium cristallin (structure HIT de Sanyo [8]) présentent des rendements de laboratoire de plus de 21 % et de 16 % en production industrielle.

1.3.2. Cellules couches minces :

Matériaux à base de tellurure de cadmium

Jusqu'à une date récente, il était admis que la filière à base de Sulfure de Cadmium et de Tellure de Cadmium (CdS-CdTe) représentait l'une des approches les plus prometteuses pour le photovoltaïque terrestre. La valeur de 1,45 eV de la bande d'énergie interdite du CdTe est idéalement adaptée au spectre solaire [5]. En outre, son très grand coefficient d'absorption fait que la quasi-totalité du spectre est absorbée sur une profondeur de 2 µm. Les résultats de rendement de conversion sont très encourageants : près de 16.5 % sur une surface de 4900 cm² par BP Solarex [7]. Cependant, les problèmes d'environnement associés à l'utilisation du Cadmium freinent les tentatives de développement de cette filière.

Matériaux à base de séléniure de cuivre indium

Avec un coefficient d'absorption 100 à 1000 fois plus fort que celui du silicium cristallin (dans la gamme de 1,1 à 2,6 eV), le Diséléniure de Cuivre et d'Indium (CIS) est un matériau très prometteur [5]. Ce composé type I-III-VI, de structure chalcopyrite, a un rendement théorique de l'hétérojonction (n) CdS-(p) CuInSe₂ qui se situe autour de 25 %. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires de type Cu (Ga,In)(Se,S) [2] ont récemment atteint des rendements de conversion record de 20 % en laboratoire [7]. Malgré les difficultés connues pour maîtriser cette filière à grande échelle, un rendement de 12,8 % a été obtenu sur le plan industriel par ZSW [5].

1.3.3. Les cellules III-V multijonctions

La filière des dispositifs multijonctions, dite de « troisième génération » permet d'accéder aux rendements records dans le domaine de l'énergie photovoltaïque, mais se cantonne pour le moment aux applications spatiales. Cette technologie repose sur l'utilisation de plusieurs cellules de bandes interdites différentes, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire. Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec des structures basées sur des empilements de composés III-V en épitaxie. Ces dispositifs, parfois appelés « tandems » fonctionnent déjà, et permettent d'atteindre un rendement de 32 % avec le système triple-jonction GaInP/GaAs/Ge sous un spectre standard [7]. Grâce à des systèmes de concentrateurs de lumière, permettant de décupler la puissance solaire reçue par la cellule, des rendements de plus de 40 % ont même été obtenus avec cette technologie ce qui constitue un record absolu en terme de conversion photovoltaïque [9].

1.3.4. Les cellules nanocristallines à colorant (ou cellules de Grätzel)

Inspirée par la photosynthèse, l'équipe de Michael Grätzel a développé au début des années 1990 des cellules solaires fonctionnant selon un principe différent de celui décrit dans les paragraphes précédents [10]. Ces cellules sont composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semi-conducteur inorganique. Le meilleur rendement certifié reporté est de 10,4 % pour une cellule de 1 cm^2 et est à mettre au profit de la société *Sharp* [7]. Des tests de stabilité effectués montrent que la durée de vie des cellules est de 20 ans en fonctionnement. Cependant, à cause de fuites possibles de l'électrolyte liquide, celui-ci est remplacé par des électrolytes solides pour lesquels les rendements chutent alors à 6,7 % [11].

1.3.5. Les cellules photovoltaïques organiques

Si l'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, les premières cellules présentaient des rendements de conversion en énergie ε très faibles, de l'ordre de 10^{-5} %. Dès 1978, Merritt prévoyait que les valeurs de ε pourraient dépasser les 1% [12], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang (PCE = 0,95 %) [13]. Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXIe siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 % avec les travaux publiés par Shaheen [14], 3,6 % avec ceux de Peumans [15] sous éclairage AM1,5 avec une puissance lumineuse de 100 mW.cm^{-2} et enfin 4,2 % avec une double hétérostructure de C60 et de phthalocyanine de cuivre [16]. Aujourd'hui, le record au niveau industriel est détenu par la firme *Konarka* avec un rendement qui dépasse les 5 % [7]. L'équipe de Heeger a même obtenu un rendement de 6,7 % avec des cellules de type « tandem ». Cette valeur reste encore très faible si on la compare aux rendements obtenus par les autres

technologies. Cependant, plusieurs raisons justifient les efforts consentis pour développer la filière organique, et qui résident dans les avantages que présentent ces matériaux. En effet, ils peuvent être mis en forme facilement, par voie sèche ou voie humide (tournette, jet d'encre, ...) avec des techniques issues de l'industrie de la microélectronique. De plus, les quantités de matériaux utilisées sont relativement faibles, les films ayant des épaisseurs de 100 nm. L'ingénierie moléculaire permet en outre d'adapter les valeurs de la bande interdite et des niveaux d'énergie. Enfin, cette technologie permettrait d'accéder à des modules photovoltaïques flexibles et/ou de grandes surfaces.

I.2. LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES

I.2.1. Nature des semi-conducteurs organiques

La conduction électronique dans le cas des matériaux organiques et le transport en général nécessitent au préalable la possibilité de création ou d'injection de porteurs de charges libres. Au niveau moléculaire, cela implique une ionisation facile, soit par éjection des électrons des plus hauts niveaux électroniques occupés de la molécule (HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbitals*), soit par capture d'électrons dans les plus bas niveaux électroniques inoccupés (LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*). Cette extraction ou injection est particulièrement aisée dans le cas des composés disposant d'un système d'électrons π délocalisés [17]. Ces composés se caractérisent par l'alternance régulière de simples et doubles liaisons permettant une délocalisation des électrons le long du squelette. On parle de phénomène de conjugaison. On peut classer les semi-conducteurs organiques en deux catégories : les molécules de faibles masses molaires appelées communément « petites » molécules conjuguées ou bien les polymères conjugués.

I.2.2. Polymères semi-conducteurs les plus étudiés

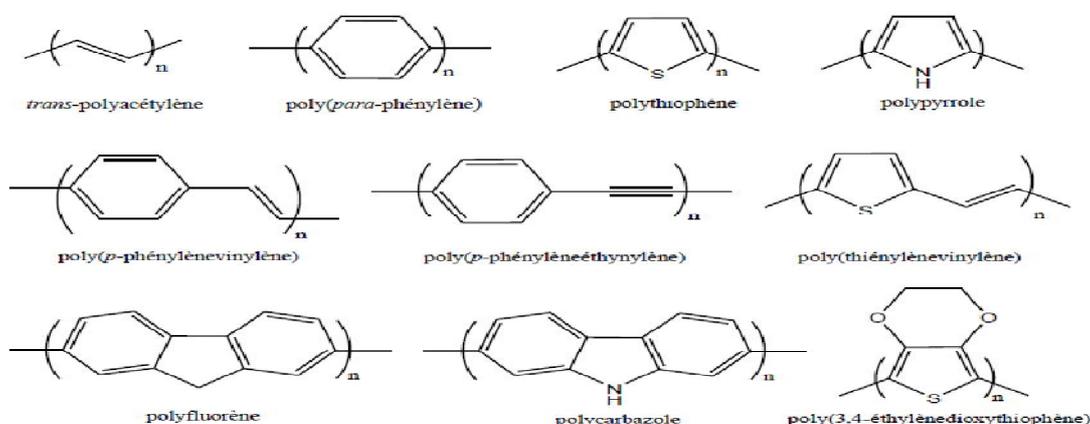


Figure I-4 : Structures chimiques des principales familles de polymères conjugués

L'obtention, en 1977, de polyacétylène présentant une conductivité de l'ordre de 103 S/cm [18], a déclenché un véritable engouement pour ce matériau. Cependant, ce dernier présente une faible stabilité environnementale et thermique limitant son utilisation. A la suite de ces observations, de nombreux polymères conjugués ont été étudiés comme le poly(*para*-phénylène) (PPP) [19], le polypyrrole [20], le polythiophène (PT) [21],... (Figure I-4). De nombreux polymères conjugués issus de ces structures parentales ont été synthétisés comme par exemple le poly (3-hexylthiophène), sur lequel nous reviendrons par la suite, et qui constitue le polymère conjugué conduisant aux meilleurs rendements photovoltaïques organiques.

I.2.3. Structure de bande des polymères semi-conducteurs

Un matériau semi-conducteur se caractérise par la présence d'une bande d'énergies interdites dans la structure électronique. Cette partie décrit, de manière simplifiée, les notions de bandes d'énergie des semi-conducteurs organiques. Certaines notions présentées ici sont issues de la littérature et notamment de l'article de A.J. Attias "Polymère conjugués et polymères conducteurs électroniques" [17].

La présence du système d'électrons π , ou d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la macromolécule, confère aux polymères conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés. L'extension spatiale de la conjugaison ne peut se réaliser que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales 2pz mises en jeu. Par conséquent, la délocalisation des électrons π induit une rigidité du polymère ou d'une partie du polymère, inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. En outre, les propriétés électroniques et optiques des polymères conjugués dépendent de la longueur de conjugaison. 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. A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises (Figure I-5).

Dans le cas des polymères, et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) avec le haut de la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus basse non

occupée (LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) avec le bas de la bande de conduction (BC).

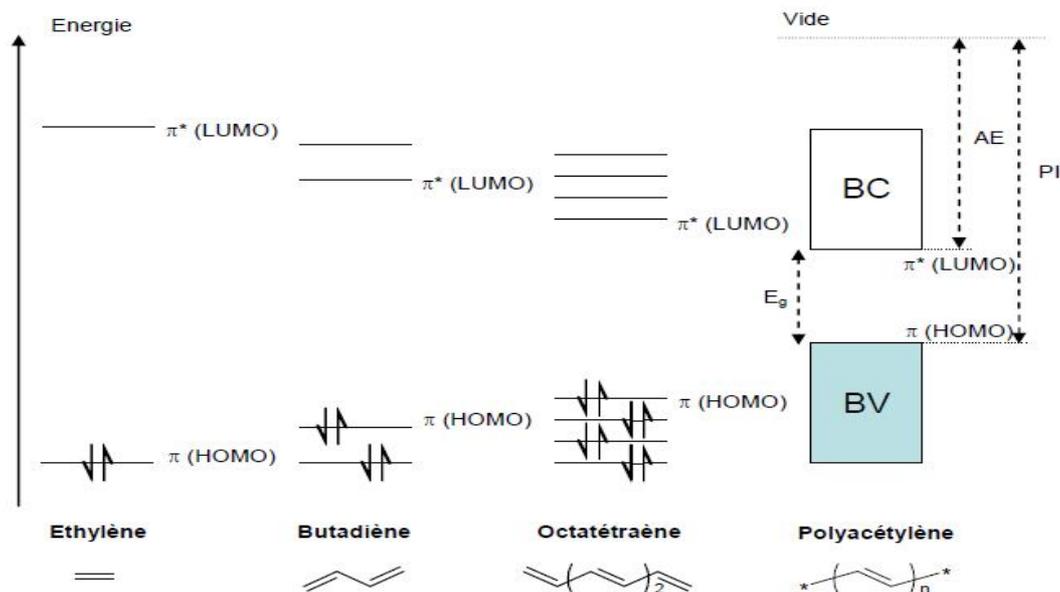


Figure I-5 : Diagramme schématisé de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE: affinité électronique, PI: potentiel d'ionisation

La HOMO est constituée des niveaux électroniques liants π . Elle est toujours pleine car à l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. Donc les $2N$ états de la HOMO sont occupés par $2N$ électrons. La LUMO est, quant à elle, constituée des niveaux électroniques antiliants π^* vacants. Les bandes HOMO et LUMO ainsi établies permettent alors de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et la largeur de la bande interdite ou *band gap* (E_g) comme étant la différence d'énergie entre les bandes permises. La Figure I-5 décrit qualitativement le cas simple du polyacétylène qui est l'archétype du polymère conjugué. Cependant, un raisonnement similaire est valable pour des structures plus complexes comme le poly(3-hexylthiophène) (P3HT). D'après ce modèle, dit « de bandes », il est donc possible de mettre en évidence la structure électronique d'un matériau et ainsi de faire une distinction qualitative entre les isolants et les semi-conducteurs.

- Les **semi-conducteurs** intrinsèques ont une bande interdite comprise entre 0 et 2 à 3 eV. Lorsque les porteurs de charges ne sont soumis à aucune excitation thermique, optique ou électrique, leur bande de valence est complètement remplie et leur bande de conduction est vide.

- Les **isolants** possèdent une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs mais la largeur de la bande interdite est trop importante (supérieure à 4 eV) pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

La plupart des polymères conjugués se situent à la frontière entre les isolants et les semi-conducteurs (Tableau I-1). Il est important de noter ici que les polymères isolants et semi-conducteurs sont dans leur état neutre.

Polymères conjugués	Bande interdite (eV)
trans-polyacétylène (PA)	1,4-1,5
polythiophène (PT)	2-2,1
poly(p-phénylène) (PPP)	2,7
poly(p-phénylènevinylène) (PPV)	2,5
polypyrrole (PPy)	3,2
poly(3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT)	1,6

Tableau I-1 : Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués [95].

I.2.4. Conduction par sauts

Dans le cas réel, la conduction telle que nous l'avons présentée ci-dessus est limitée par la possibilité de piégeage de la charge électrique. En effet, l'injection d'une charge sur une chaîne conjuguée induit une déformation locale de la chaîne ainsi qu'une polarisation des molécules voisines. Cet effet a pour conséquence de stabiliser l'énergie de la molécule et de créer un puits de potentiel. Le déplacement de la charge ne se fera donc qu'accompagner de la déformation de son environnement. On parlera alors de déplacement polaronique. A titre d'exemple, sur la Figure I.6, nous montrons le polaron dans un polythiophène. Il correspond à un piégeage de la charge électrique, conséquence de la déformation qu'elle a elle-même induite.

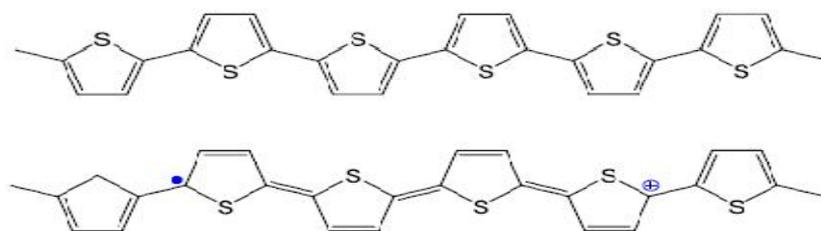


Figure I.6 : Polythiophène à l'état neutre (en haut) et polaron positif dans un polythiophène (en bas)

Ainsi, et ce qui est une différence notable avec les semi-conducteurs inorganiques, le transport des charges électriques dans les semi-conducteurs organiques s'effectue par sauts successifs assistés par les phonons entre états localisés.

I.3. FONCTIONNEMENT DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES

I.3.1. Fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

Entre l'étape initiale où la lumière pénètre dans une cellule photovoltaïque organique et l'étape finale où les charges sont collectées sur les électrodes, plusieurs processus physiques agissent successivement et qui déterminent l'efficacité de la photoconversion [4]. Ces différentes étapes sont détaillées ci-après et illustrées par la Figure I-7.

I.3.1.1. Absorption des photons – création des excitons

L'absorption de photons dans un solide se traduit par l'apport d'énergie aux électrons du niveau HOMO. La transition vers le niveau LUMO entraîne l'apparition d'un trou qui reste lié à l'électron par interaction électrostatique mutuelle. Le couple électron-trou, électriquement neutre, est alors appelée exciton (Figure I-7 : 1). Lorsque les deux charges sont localisées sur la même molécule ou sur la même unité monomère, il est appelé exciton de Frenkel ; au contraire si la distance entre l'électron et le trou correspond à plusieurs unités monomères, c'est un exciton de type Wannier. Dans les matériaux inorganiques, la valeur de l'énergie de liaison E_{Lex} est très faible (14,7 meV pour le silicium) et l'énergie thermique est suffisante, à température ambiante, pour séparer les deux charges liées. Il n'en est pas de même dans les matériaux organiques puisque les valeurs de E_{Lex} sont de l'ordre de plusieurs centaines de meV. Il en résulte une difficulté à dissocier les charges qui restent liées à température ambiante. La présence d'un champ électrique local, est requise pour que s'exerce une force capable de surpasser l'attraction coulombienne. Pour y parvenir, la présence de deux matériaux avec des niveaux énergétiques différents est nécessaire. L'un est appelé matériau « donneur » (ou de type p) pour la capacité qu'il a à donner un électron, l'autre matériau étant appelé « accepteur » (ou de type n) pour la capacité qu'il a à accepter un ou plusieurs électrons. En outre, la durée de vie d'un exciton τ_{ex} est de quelques nanosecondes. Faute de dissociation, l'électron rejoint le niveau HOMO en cédant son énergie de manière radiative (photoluminescence) ou non-radiative (chaleur).

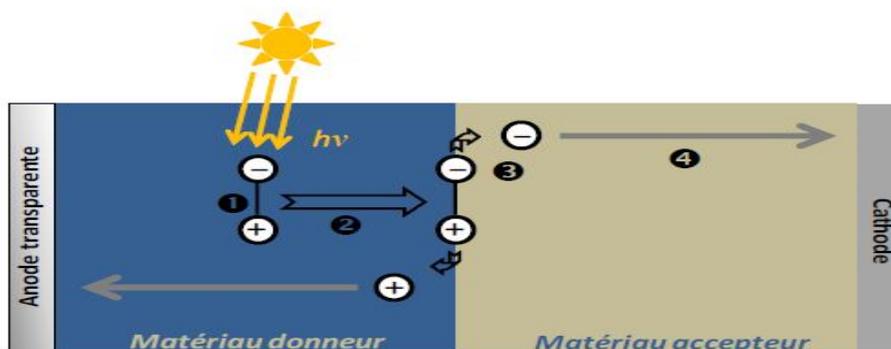


Figure I-7 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

1.3.1.2. Diffusion des excitons

Les excitons ont une durée de vie τ très courte, de l'ordre de la nanoseconde. Si rien ne se produit pendant ce temps τ , l'électron et le trou se recombinent et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon ou en chaleur. Il faut donc dissocier les charges liées avant leur recombinaison. Les excitons ne sont pas localisés sur une molécule. Pendant leur durée de vie, ils peuvent diffuser à travers le solide en transportant de l'énergie d'excitation sur une distance LD plus ou moins grande selon le matériau considéré (Figure I-7 : 2). Si la valeur de LD peut atteindre 4 μm dans certains matériaux inorganiques présentant des configurations particulières (des fils quantiques d'arséniure de gallium par exemple [30]), elle est beaucoup plus courte dans les organiques avec une valeur de 5,5 nm pour les polythiophènes par exemple [31], [32]. Pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation (la jonction donneur-accepteur), il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure à LD de cette interface.

1.3.1.3. Dissociation des excitons

Les conditions de dissociation peuvent être exprimées à partir du diagramme énergétique des matériaux mis en œuvre dans les cellules photovoltaïques. La Figure I-8 représente la jonction de type donneur-accepteur. La lumière est absorbée par les deux matériaux et des excitons sont créés des deux côtés de la jonction. Ceux qui apparaissent du côté donneur ont une énergie E_{ex} qui est inférieure à la différence entre l'énergie de la LUMO et celle de la HOMO d'une valeur égale à l'énergie de liaison E_{Lex} . Après dissociation, l'électron passe dans l'accepteur tandis que le trou reste dans le donneur (Figure I-7). On obtient alors une paire de polarons : un polaron de charge positive dans le donneur et un polaron de charge négative dans l'accepteur. Puisqu'il n'y a pas d'apport d'énergie au moment du transfert, celui-ci ne peut s'effectuer que si l'énergie finale de la paire de polarons E_{CT} est inférieure à l'énergie initiale de l'exciton E_{ex} [33]. Un raisonnement analogue montre que la même condition prévaut pour les excitons générés du côté accepteur de la jonction. Pour obtenir une dissociation des excitons efficace, il est donc indispensable de contrôler les niveaux énergétiques des matériaux. L'ingénierie moléculaire, permet, dans certaines limites, de choisir ces valeurs par modification de la structure.

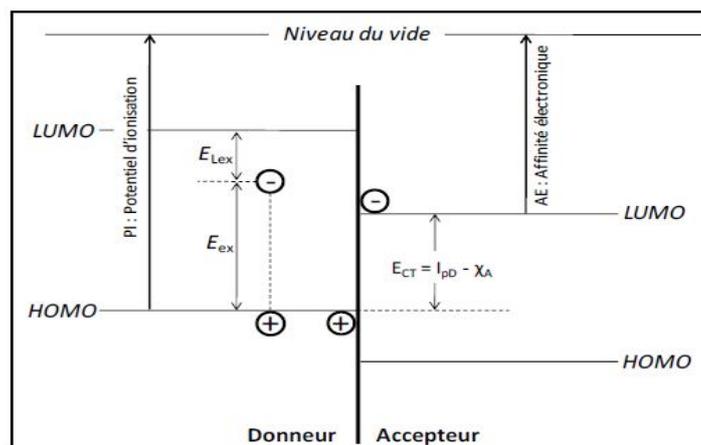


Figure I-8 : Conditions de dissociation de l'exciton ($E_{ex} > PI - AE$)

1.3.1.4. Transport des charges jusqu'aux électrodes

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges électriques vers les électrodes (Figure I-7). Les propriétés de transport des matériaux organiques ont été discutées par Schott [34]. Pour que cette diffusion soit aisée, les matériaux organiques doivent posséder des mobilités de trous μ_h et d'électrons μ_e les plus grandes possible. Les valeurs publiées, qui dépendent de la méthode de mesure utilisée, sont plusieurs ordres de grandeur au-dessous de celles caractéristiques des inorganiques (pour le silicium monocristallin $\mu_e = 1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu_h = 450 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Pour les valeurs les plus grandes, on peut citer celles du pentacène ($= 2 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [35] et du poly(3-hexylthiophène) ($= 0,7 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [36]. Elles doivent être au moins égales à $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour des épaisseurs de film de 100 nm [37]. De plus, il est important que les valeurs de mobilités soient voisines pour les deux matériaux donneur et accepteur utilisés, de façon que les charges n'arrivent pas plus vite à une des deux électrodes. De manière générale, le transport des charges électriques est amélioré lorsque l'ordre moléculaire augmente, mais également par la purification des matériaux. Les impuretés agissent comme des pièges qui diminuent fortement les mobilités [38].

1.3.2. Caractéristique courant-tension et paramètres des cellules solaires organiques

1.3.2.1. Caractéristique courant-tension $I(V)$

La Figure I-9 représente une caractéristique courant-tension $I(V)$ dans le noir et sous illumination typique d'une cellule photovoltaïque à jonction PN. Le tracé de cette courbe permet d'accéder à bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant. Les premiers paramètres qui apparaissent sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont

le courant de court-circuit (I_{cc}), la tension à circuit ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF) du composant.

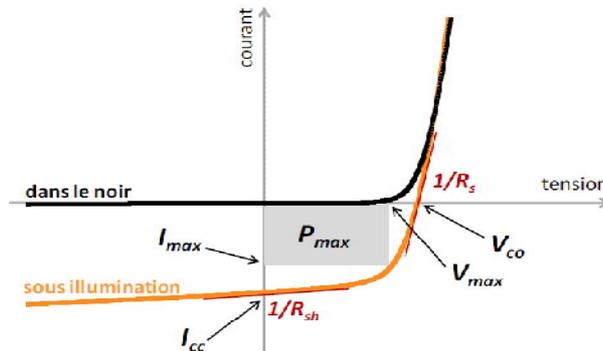


Figure I-9 : Caractéristique courant-tension et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque

1.3.2.2. Courant de court-circuit I_{cc}

Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule ($V = 0$ V dans le schéma équivalent). Il s'agit du courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température [39].

1.3.2.3. Tension à circuit ouvert V_{co}

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Dans le cas de cellules solaires organiques, la V_{co} est linéairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau donneur et du niveau de la LUMO du matériau accepteur.[40], [41] De plus, les pertes de charges aux interfaces matériaux-électrodes peuvent également affecter la valeur de la V_{co} [42]. Enfin, cette valeur décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.[39]

1.3.2.4. Facteur de forme FF

Le facteur de forme FF rend compte de la qualité de la forme des courbes $I(V)$. Il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc} V_{oc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{cc} V_{oc}} \dots \dots \dots (1)$$

Où I_{max} et V_{max} représentent respectivement le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule (Figure I-15). Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique $I(V)$ ressemble à celle d'une source idéale de courant I_{cc} tant que $V < V_{co}$ et à une source idéale de tension pour $I > I_{cc}$. Dans le cas limite $FF \rightarrow 1$, la puissance extraite de la cellule est maximale.

1.3.2.5. Rendement quantique externe EQE

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion et ceux qui sont transmis (absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette valeur s'appelle le rendement quantique interne, IQE (Internal Quantum Efficiency). Dans le cas contraire, le rendement quantique externe, EQE (External Quantum Efficiency) et se définit comme suit :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \dots \dots \dots (2)$$

où J_{cc} est la densité de courant de court-circuit, φ le flux lumineux incident, e la charge de l'électron et E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph} = hc/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde). Le rapport $J_{cc}(\lambda)/\varphi(\lambda)$ est appelée « réponse spectral » de la cellule, elle est noté $SR(\lambda)$. Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. On peut donc redéfinir le rendement quantique externe comme suit :

$$EQE = SR(\lambda) \times \frac{hc}{e\lambda} \dots \dots \dots (3)$$

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, du potentiel d'ionisation, et de l'efficacité de la collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Un rendement de 100%, dans le cas idéal, correspond à une collecte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident.

1.3.2.6. Rendement de conversion en puissance η

Le rendement de conversion en puissance η des cellules photovoltaïques se définit comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{oc}}{P_{in}} \dots \dots \dots (4)$$

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'irradiation standard la plus communément utilisée correspond à un nombre d'air masse AM1,5

1.3.3. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque organique

Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur-accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Son schéma équivalent (Figure I-10) est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant

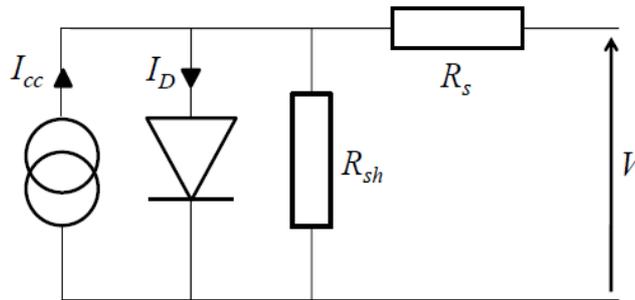


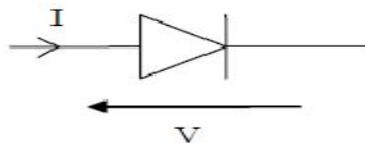
Figure I-10 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque organique

R_s est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe $I(V)$ au point V_{oc} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$). R_{sh} est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe $I(V)$ au point I_{cc} représente l'inverse de la résistance shunt ($1/R_{sh}$). En général, la valeur de R_{sh} est plus grande que celle de R_s d'au moins un ordre de grandeur. Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale à l'infini et R_s égale à zéro.

I.3.4 Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque

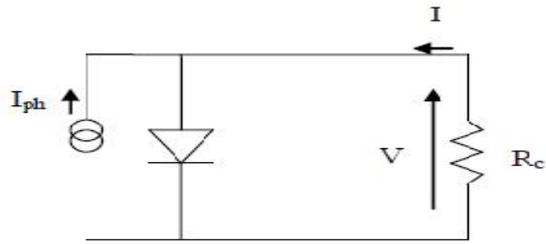
Une cellule photovoltaïque dans l'obscurité est une diode. Dans le cas idéal, le courant circulant dans une cellule est donc donné par la relation de Shockley :

$$I = I_s \cdot \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \dots \dots \dots (5)$$



Lorsque la cellule est éclairée, le courant circulant dans celle-ci devient :

$$I = I_s \cdot \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \dots \dots \dots (6)$$



R_c : résistance de la charge connectée à la cellule

Dans la réalité, on doit ajouter une résistance série R_s pour tenir compte des résistances des électrodes et de celles induites par les interfaces électrode-semi conducteur. On doit également ajouter une résistance parallèle R_p (résistance shunt en anglais) qui prend en compte les courts-circuits dans la cellule (figure I.11). Ces courts-circuits dans la cellule sont dus à l'organisation des matériaux (dans un mélange de matériaux, il existe des chemins favorables à la recombinaison des charges), à la présence d'aluminium dans la couche active (diffusion d'aluminium lors de la réalisation de l'électrode ou d'un recuit) et aux charges au voisinage des interfaces de séparation des excitons qui ont tendances à recombinaison des charges séparées. Le courant est alors donné par la relation :

$$I = \frac{R_p}{R_s + R_p} \left[I_s \cdot \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nKT}\right) - 1 \right] + \frac{V}{R_p} - I_{ph} \right] \dots \dots \dots (7)$$

n : facteur d'idéalité de la diode

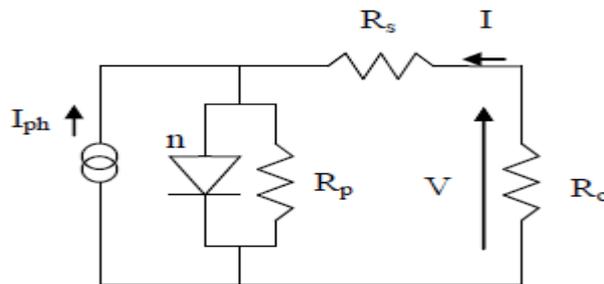


Figure I.11 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque.

I.3.5. Les différentes structures de cellules à base de polymères

Ce paragraphe présente les différentes architectures de cellules développées, qui dépendent essentiellement de la composition de la couche active. Concernant les électrodes, le même système est souvent utilisé à savoir l'utilisation d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) et de Poly(éthylène

dioxythiophène)-Poly(styrène sulfonate) (PEDOT-PSS) comme anode et d'aluminium comme cathode.

1.3.5.1. Structure monocouche (jonction Schottky)

Ces structures sont formées d'un polymère conjugué unique déposé entre deux électrodes (métal ou ITO) (Figure I-12(a)). Un des contacts métal/organique présente un comportement ohmique, l'autre présente un comportement rectifiant. Le champ électrique généré à l'interface bloquante, forme une barrière de potentiel qui est responsable de la dissociation des excitons. Des travaux ont d'abord été menés sur le polythiophène et ses dérivés [43], [44], sans grand succès (rendements inférieurs à 0,001 %). L'intérêt s'est ensuite orienté vers le poly(p-phenylène vinylène) [45], avec des structures ITO/PPV/Al présentant une tension de circuit ouvert de 1,3 V. Cependant, les performances de ce type de cellules restent très faibles. En effet, l'hétérogénéité de la distribution des dopants et leur accumulation à l'interface métal/polymère contribue à la décroissance du rendement [46], [47]. De plus, le problème d'augmentation des résistances séries, causé par les faibles mobilités des porteurs, limite le courant de court-circuit et par la suite le rendement. Enfin, si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation, or la longueur de diffusion excitonique est faible, de l'ordre de 5 à 20 nm.

1.3.5.2. Structure bicouche (hétérojonction PN)

Cette structure est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (Figure I-12(b)). Dans ce cas, les interfaces donneur/anode et accepteur/cathode sont ohmiques, donc la génération du photocourant peut être attribuée à l'interface donneur/accepteur. Ces structures ont été développées au début des années 1990 par plusieurs équipes, dont celle de A.J. Heeger à Santa Barbara et les études menées ont démontré l'existence d'un processus de transfert d'électrons photoinduits ultra-rapide entre un polymère conjugué et le C60 [48], [49]. Ces travaux portaient sur la structure MEH-PPV/C60 (Figure I-13) avec des rendements très faibles de l'ordre de 0,05%.

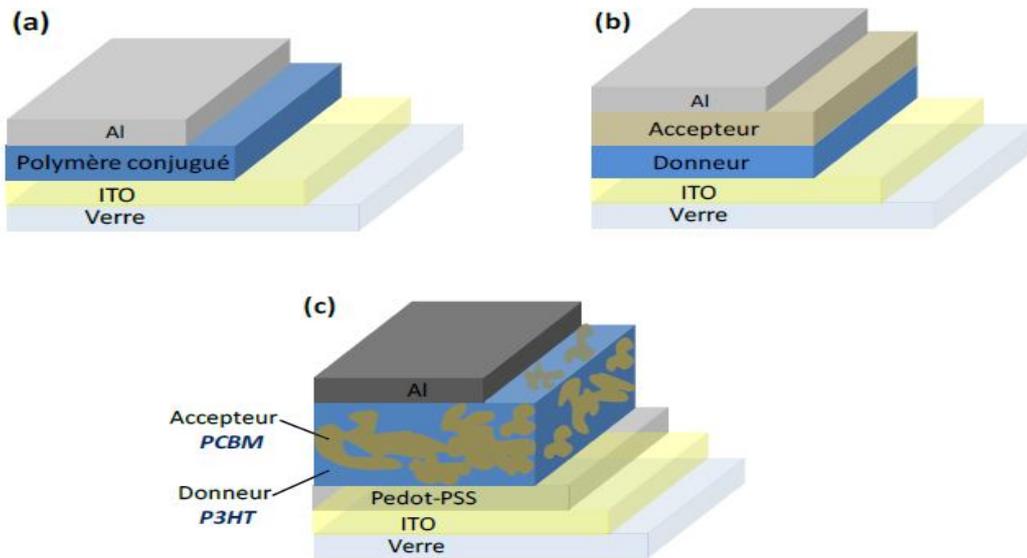


Figure I-12 : Structure d'une cellule de type Schottky (a), d'une cellule à hétérojonction PN (b) et d'une cellule à hétérojonction en volume (c)

Ces structures ont ensuite été étudiées en modifiant la nature du donneur et de l'accepteur, et récemment, des rendements de l'ordre de 1,5 % ont été obtenus [50-51]. Un des inconvénients de cette structure bicouche est que seuls les 10-20 nm de l'interface participent à la conversion photovoltaïque. Une grande partie des photons absorbés ne conduit pas à la création de porteurs libres à cause d'une distance de diffusion des excitons limitée. Les améliorations de la diffusion des excitons et leur efficacité de dissociation sont des enjeux majeurs pour augmenter les performances des cellules polymères. Le mélange physique du donneur et de l'accepteur a donc ensuite été envisagé pour essayer d'optimiser ces paramètres. Il est à noter que les performances obtenues pour des structures bicouches à base de petites molécules sont bien supérieures à celles obtenues pour des cellules à base de polymères. L'équipe de Forrest [52] a notamment développée des cellules à base de CuPc et de C60 atteignant un rendement record de 5,7 % pour ce type de cellules.

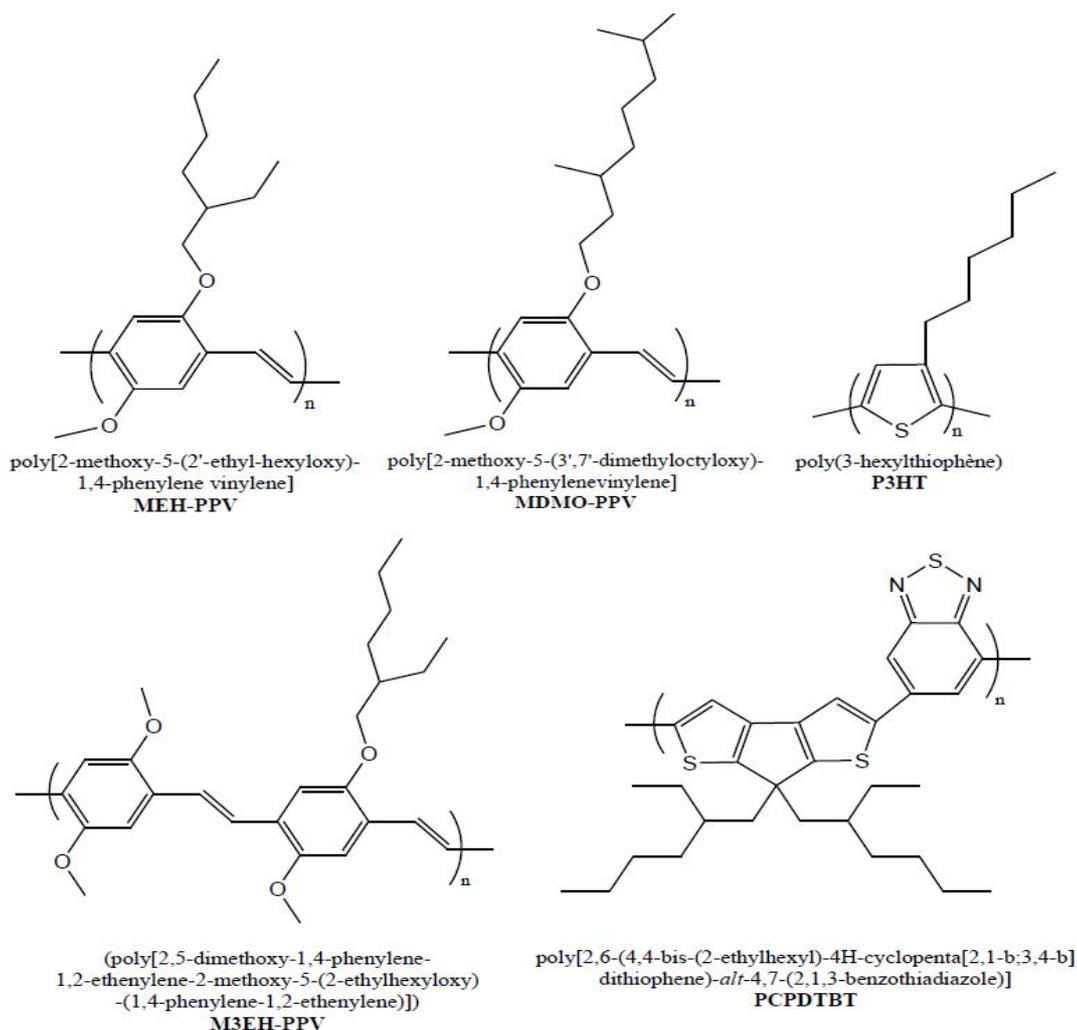


Figure I-13 : Structure chimique de polymères conjugués donneurs couramment utilisés

I.3.5.3. Structure de type hétérojonction en volume

Dans cette structure, la couche active est constituée d'un mélange physique entre le donneur et l'accepteur d'électrons (Figure I-12(c)). Ce type de cellules permet de multiplier les zones interfaciales entre le matériau donneur et le matériau accepteur et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons générés loin de l'interface. Cette structure a été développée parallèlement par les équipes de A. Heeger et R. Friend en 1995 [53],[54], qui ont utilisé comme couche active un mélange de MEH-PPV (Figure I-13) comme donneur et du CN-PPV comme accepteur (Figure I-14) avec un rendement énergétique de 0,9%. Par la suite, en utilisant le copolymère M3EH-PPV comme donneur (Figure I-13) et le CN-Ether-PPV comme accepteur (Figure I-14), Breeze et al. [55] ont obtenu un rendement énergétique de 0,6 % mais ont multiplié par cinq le rendement quantique externe maximal avec une valeur de 24 %. Des études récentes sur le même système ont montré des rendements de conversion énergétique de 1,7 % après optimisation par recuit thermique [56] ce qui constitue le record pour des cellules à base de mélanges polymère-polymère.

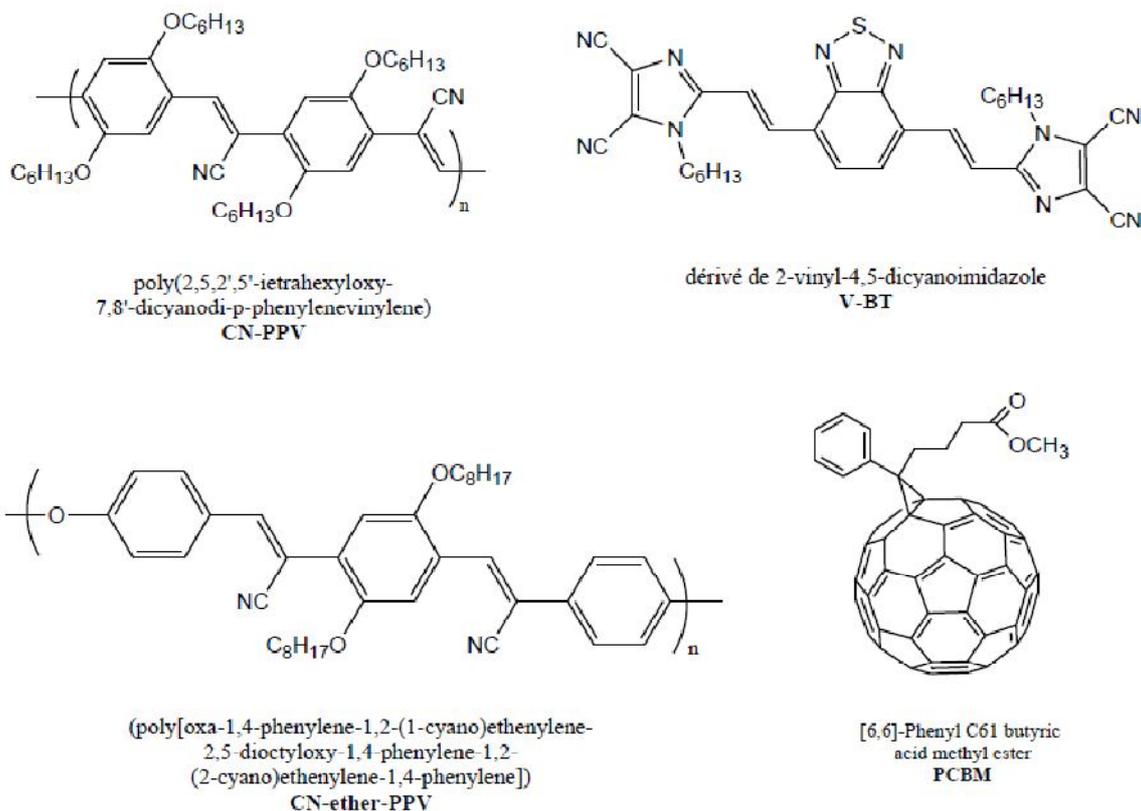


Figure I-14 : Structure chimique d'accepteurs couramment utilisés

A partir de 1995, de nombreux travaux ont porté sur le mélange de dérivés du PPV avec du C₆₀ comme accepteur mais ce n'est qu'en 2001 qu'un rendement de 2,5 % [14] a été obtenu à Linz (Autriche) dans le groupe de N. Sariciftci. En remplaçant le C₆₀ par un de ses dérivés appelé PCBM (Figure I-14), présentant une meilleure solubilité et formant de plus petites cristallites, les rendements ont progressivement augmenté pour atteindre 3 % en 2003 avec le système MDMO-PPV/PCBM [57] (Figure I-13).

D'autre part, l'équipe de O. Inganäs en Suède a montré, à la fin des années 1990, l'intérêt des mélanges polythiophène/C₆₀ [58], [59]. En effet le polythiophène a la capacité d'absorber plus de photons dans l'infrarouge que les dérivés du PPV. Depuis, le mélange de poly(3-hexylthiophène) régiorégulier comme donneur et de PCBM comme accepteur a été la base de très nombreuses études [40], [60-67] Une très grande importance a été accordée au contrôle de la morphologie des films, en jouant notamment sur le choix des solvants et les recuits thermiques. Un rendement de l'ordre de 5 % a été obtenu par l'équipe de A. Heeger en 2005 avec une cellule de structure ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PCBM/Al, ce qui constitue un record pour les structures à hétérojonction en volume [68]. Depuis, les rendements stagnent et peinent à dépasser ou même reproduire la valeur 5 %, ceci est dû notamment aux tensions de circuit ouvert (V_{co}) qui plafonnent à 0,7 V. Pourtant,

une étude récente a démontré que le système P3HT : PCBM avait un potentiel de 10 % en termes de rendement à condition de pouvoir adapter les niveaux énergétiques des espèces tout en conservant leurs propriétés électroniques [59]. Pour contourner ces problèmes, des travaux récents rapportent le remplacement du PCBM par d'autres accepteurs d'électrons comme le V-BT (Figure I-14) mais les meilleurs rendements obtenus sont de l'ordre de 0,45 % [69], [70]. L'autre facteur limitant pour le système P3HT : PCBM est la faible absorption du P3HT dans l'infrarouge, qui a pour conséquence la perte d'une partie du rayonnement solaire. Des copolymères de bande interdite de faible énergie, dit « low band-gap » ont donc été testés comme substituants du P3HT [71],[72] mais les rendements sont jusqu'à présent décevants avec un maximum de 3,2 % pour un mélange PCPDTBT/PCBM [73] (Figure I-13).

1.3.5.4. Structure "Tandem"

Depuis 2006, une nouvelle architecture de cellules photovoltaïques organiques s'est développée ; il s'agit des cellules « tandem » qui consistent en l'empilement de deux cellules photovoltaïques en série. Cette structure s'inspire des cellules à multijonctions développées à partir de semi-conducteurs. Les matériaux utilisés dans les deux cellules photovoltaïques possèdent des bandes interdites différentes et donc des spectres d'absorption différents ce qui permet de couvrir de façon plus complète le spectre d'émission du rayonnement solaire. De plus, comme les deux cellules sont en série, la tension à circuit ouvert de la cellule tandem est égale à la somme des tensions à circuit ouvert des deux cellules [74], [75]. L'inconvénient majeur est que le courant de court circuit total de la cellule est celui de la cellule présentant le plus faible courant de court-circuit. Les premiers exemples de structures tandem étaient constitués d'une cellule à base de petites molécules évaporées et d'une cellule à base de polymères conjugués séparés par une fine couche métallique semi-transparente comme couche de recombinaison [76]. Des cellules tandem « tout polymère » ont ensuite été étudiées [77], notamment par Shrotriya et al. [78] qui ont réalisé une structure à base de deux cellules identiques constituées d'un mélange MEH-PPV : PCBM et séparées par une électrode semi-transparente multicouche faite de Fluorure de lithium (LiF) / Al / Or présentant une transparence de 80 % dans le visible. Un rendement de conversion de 2,4 % et une tension de court circuit de 1,64 V ont alors été obtenus. En 2007, des architectures utilisant une couche de recombinaison faite d'oxyde métallique ont été développées [78]. En particulier, Kim et al. [79] ont obtenu, avec une structure composée d'une cellule P3HT : PCBM et d'une cellule PCPDTBT (low band gap) : PCBM séparées par une couche de TiO_x, une cellule présentant un rendement de conversion énergétique de 6,7 % sous un éclairement de 20mW/cm², ce qui constitue, à l'heure actuelle, le record absolu pour une cellule photovoltaïque organique

I.3.6. Etat de l'art des performances des divers types de cellules photovoltaïques organiques

Cette partie répertorie les meilleures performances obtenues pour les cellules photovoltaïques organiques (petites molécules et polymères) toutes structures confondues (monocouches, hétérojonctions dans le volume ou non). On ne peut proprement parler de comparaison étant donnée que les résultats donnés dans le tableau 2 ne sont pas tous soumis aux mêmes conditions expérimentales, que ce soit la puissance lumineuse d'éclairement, ou la surface de la couche active.

Bien qu'avec une surface active extrêmement réduite (0,78 mm²), Peumans et al. ont réussi à obtenir un rendement de 3,6 ±0,2% pour une cellule photovoltaïque à base de petites molécules sous illumination AM1.5. Les polymères offrent, de manière générale, de meilleurs rendements, avec un pic de performance à 3,8% avec une cellule interpénétrée à base de P3HT:PCBM .

<i>Structure du composant</i>	$J_{CC}(mA/cm^2)$	V_{CO} (V)	FF	$\eta_e(\%)$	Surface (cm ²)
<i>Petites molécules – simple couche</i>					
<i>Ag/merocyanine/Al</i>	0,18	1,2	0,25	0,62	1
<i>Au/ZnPc/Al</i>	$5,61 \times 10^{-4}$	0,59	0,1	3×10^{-4}	-
<i>ITO/pentacène (dopé Brome)/Mg ou Al</i>	5,3	0,97	0,47	2,4	
<i>Petites molécules – hétérojonction</i>					
<i>ITO/CuPc/PTCBI/Ag</i>	2,6	0,45	0,65	0,95	0,1

Structure du composant	$J_{cc}(mA/cm^2)$	V_{co} (V)	FF	η_e (%)	Surface (cm^2)
<i>ITO/CuPc/PTCDA/In</i>	2,0	0,55	0,35	1,8	$5,7 \times 10^{-4}$
<i>ITO/DM-PTCD/H₂Pc/Au</i>	2,6	0,55	0,30	0,77	-
	2,0	0,58	0,23	0,49	...
	1,6	0,66	0,22	0,41	...
<i>ITO/DM-PTCD/H₂Pc/Au</i>	2,7	0,40	0,56	0,76	-
<i>ITO/PTCBI/ H₂Pc/Au</i>	0,18	0,37	0,32	0,08	-
<i>ITO/PTCBI/DM-PTCDI/H₂Pc/Au</i>	0,5	0,37	0,27	0,20	...
<i>ITO/CuPc/PTCBI/BCP/Ag</i>	4,2	0,48	0,55	$1,1 \pm 0,1$	$7,85 \times 10^{-3}$
<i>ITO/PEDOT :PSS/CuPc/C₆₀/BCP/Al</i>	18,8	0,58	0,52	$3,6 \pm 0,2$	$7,85 \times 10^{-3}$
<i>ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C60/BCP/Al</i>	3	0,45	-	0,94	0,1
<i>ITO/PEDOT-PSS/CuPc:C60/BCP/Al</i>	2,5	0,4	-	0,87	...
<i>ITO/PEDOT:PSS/CuPc/CuPc:C60/C60)BCP/Al</i>	5,6	0,45	-	1,15	...
<i>Petites molécules – hétérojonctions empilées</i>					
<i>ITO/[DM-PTCD/H₂Pc]₂/Au</i>	0,55	0,30	0,35	0,08	-
<i>ITO/PEDOT-PSS/[CuPc/PTCBI]₂/Ag</i>	5,2	0,93	0,52	$2,5 \pm 0,1$	$7,85 \times 10^{-3}$
<i>ITO/PEDOT:PSS/[CuPc/PTCBI]₃/Ag</i>	4,5	1,20	0,43	$2,3 \pm 0,1$...
<i>ITO/PEDOT/CuPc/(CuPc:C60)₃/C60/BCP/Al</i>	5,8	0,45	0,54	1,36	...
<i>Polymères- simple couche</i>					
<i>ITO/MEH-PPV/Ca</i>	$6,1 \times 10^{-3}$	1,6	~0,20	<0,03	-
<i>Polymères – hétérojonction</i>					
<i>ITO/PPV/C₆₀/Al</i>	$3,6 \times 10^{-3}$	~0,8	0,48	~0,55	0,03
<i>ITO/PEDOT :PSS/MDMO-PPV/PCBM/Al</i>	0,96	0,78	~0,5	0,5	0,08-1
<i>ITO/MEH-PPV:PCBM/Ca</i>	2	~0,8	~0,25	~1,5	0,1-1,5
<i>Au/PEDOT:PSS/PEOPT:MEH-CN-PPV/Ca</i>	-	-	0,30- 0,35	1,9	2,5
<i>ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/LiF/Al</i>	5,25	0,82	0,61	2,5	~0,1
<i>ITO/MDMO-PPV:PCBM/Al</i>	7,2	0,942	0,46	3,1	0,02
<i>/P3HT:PCBM/</i>	15,9	0,56	0,47	3,8	-

Tableau I.2 : Meilleures performances obtenues pour les différentes structures de cellules photovoltaïques organiques [79]

Conclusion du Chapitre I

Nous avons pu cerner, grâce à ce premier chapitre, les tenants et les aboutissants du développement de l'énergie photovoltaïque, et l'importance qu'elle aura dans le monde de demain. L'ensemble des différentes technologies permettant de produire de l'électricité d'origine photovoltaïque a été présente, ainsi que le principe physique même de cette production. Les grandeurs physiques associées aux cellules photovoltaïques, ainsi que les différentes structures de cellules photovoltaïques organiques ont été détaillées.

Chapitre 2: Equations de base utilisées par logiciel de simulation SILVACO

II.1. Introduction

Le choix des modèles physiques est important pour améliorer la précision des résultats de simulation numérique. Pour cela, le logiciel SILVACO met à notre disposition une grande variété de modèles physiques. La première difficulté de l'utilisateur va donc être de choisir certains modèles par rapport à d'autres qui pourtant décrivent les mêmes phénomènes physiques. L'autre difficulté sera de choisir les modèles en adéquation avec les mécanismes physiques mis en jeu pour les conditions d'utilisation du dispositif. Dans une première partie, nous présentons les équations fondamentales dans les semi-conducteurs. Dans une seconde partie, nous nous focalisons sur quelques points particulièrement intéressants tels que la recombinaison qui correspond aux mécanismes conduisant à la perte de paires électron-trou, avec l'énergie excédentaire émise sous forme de phonons ou de photons et le modèle de mobilité des porteurs de charge.

II.2. Equations fondamentales de la physique des dispositifs semi-conducteurs

Des années de recherche dans le domaine de la physique des dispositifs à base des semi-conducteurs ont conduit à la réalisation d'un modèle mathématique [90]. Ce modèle est capable d'opérer dans quasiment n'importe quel dispositif à base de semi-conducteurs. Il consiste en un ensemble fondamental d'équations qui rassemblent le potentiel électrostatique et les densités de porteurs de charge dans un domaine de simulation bien précis. Ces équations, qui sont résolues via des logiciels spécifiques de simulation des dispositifs à la base de semi-conducteurs, sont dérivées des équations de Maxwell. Elles sont principalement : L'équation de Poisson, les équations de continuité et les équations de transport. L'équation de Poisson lie les variations dans le potentiel électrostatique aux densités locales de charge. Les équations de continuité ou de transport décrivent le mode par lequel les densités d'électrons et des trous se comportent en fonction des processus de transport, de génération et de recombinaison.

II.2.1. Equation de Poisson

L'équation de Poisson s'exprime par :

$$\text{div} (\varepsilon \nabla \psi) = -\rho \quad (2.1)$$

Où ψ représente le potentiel électrostatique, ε la permittivité électrique ($\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$, ε_0 est la permittivité du vide et ε_r est la permittivité relative du matériau), ρ est la densité volumique nette de charges libres.

Le champ électrique est donné par la relation :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{grad} \psi \quad (2.2)$$

II.2.2. Equations de continuité

Les équations de continuité décrivent la vitesse de variation en fonction du temps des concentrations des porteurs. Les causes de la variation des concentrations des trous ou des électrons sont :

- les générations dues aux agents externes (qui sont souvent la création de paires électron-trou) ;
- les générations-recombinaisons internes ;
- les phénomènes de transport (par la présence des courants de conduction ou diffusion).

Les équations de continuité s'expriment par :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad (2.4)$$

G_n et G_p sont les taux de génération pour les électrons et les trous par des agents externes, R_n et R_p sont respectivement les taux de recombinaisons (internes) pour les électrons et les trous, J_n et J_p sont les densités des courants des électrons et des trous.

II.2.3. Equations de transport

Dans le cas des hypothèses de base des équations de la physique des semi-conducteurs (le champ magnétique extérieur est nul, la température est uniforme dans toute la structure) les causes de l'apparition des courants électriques sont le champ électrique et le gradient des concentrations des porteurs de charge. Les courants déterminés par le champ électrique s'appellent courant du champ ou courant de drift, et les courants déterminés par le gradient de concentration des porteurs s'appellent courant de diffusion.

Dans le cas hors équilibre thermodynamique, nous définissons deux quasi-niveaux de Fermi, un pour les électrons et un pour les trous, Φ_n et Φ_p , qui expriment la modification de la probabilité d'occupation des états. Ainsi, les densités des courants des équations de continuité peuvent être approximées à l'aide de la théorie de transport de Boltzmann par le modèle de drift-diffusion [59].

Dans ce modèle, les densités de courants sont exprimées en fonction des quasi-niveaux de Fermi par les expressions :

$$\vec{J}_n = -q\mu_n n \nabla \varphi_n \quad (2.5)$$

$$\vec{J}_p = -q\mu_p p \nabla \varphi_p \quad (2.6)$$

Avec q est la charge électrique, μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous. Les expressions pour les concentrations des électrons et des trous sont:

$$n = n_{ie} e^{\frac{q(\psi - \varphi_n)}{kTL}} \quad (2.7)$$

$$p = n_{ie} e^{\frac{q(\psi - \varphi_p)}{kTL}} \quad (2.8)$$

Avec n_{ie} la densité effective intrinsèque.

En introduisant ces équations dans les expressions de densité de courant, on obtient:

$$\vec{J}_n = qD_n \nabla n - qn\mu_n \nabla \psi - \mu_n n (kTL \nabla (\ln n_{ie})) \quad (2.9)$$

$$\vec{J}_p = -qD_p \nabla p - qp\mu_p \nabla \psi + \mu_p p (kTL \nabla (\ln n_{ie})) \quad (2.10)$$

Avec D_n et D_p sont les coefficients d'Einstein qui ont pour expression :

$$D_n = \left(\frac{kT}{q} \right) \mu_n \quad (2.11)$$

$$D_p = \left(\frac{kT}{q} \right) \mu_p \quad (3.12)$$

II.3. Génération optique

La génération introduite dans les équations de continuité (2.3) et (2.4) est due aux facteurs externes. Dans notre cas, le facteur externe est la lumière, donc nous avons une génération optique. Sous l'effet de la lumière, des porteurs de charge peuvent être générés dans le semi-conducteur par des transitions d'une bande à l'autre (cas des semi-conducteurs intrinsèques) ou par des transitions qui impliquent des états dans le gap (cas des semi-conducteurs extrinsèques).

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque sous lumière est d'appliquer à l'instant initial, une source incidente constante et uniforme de lumière de puissance P qui fournit un nombre de photons par unité de temps $n_0 = P/h\nu$. Au temps t et à l'interface avec la surface du semi-conducteur, une partie de la lumière incidente est transmise, une autre réfléchiée et une autre absorbée à la surface (**figure 2.1**)

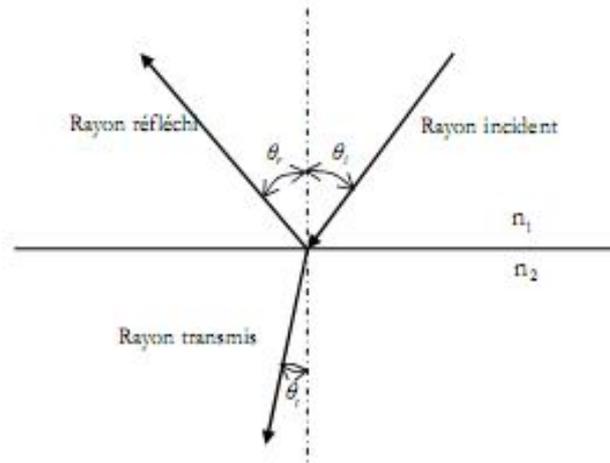


Figure 2.1 Les angles d'incidence, de réflexion et de transmission d'un rayon incident de lumière.

II.4. Mécanismes de recombinaison

II.4.1. Cas des semi-conducteurs inorganiques

La génération dans les semi-conducteurs est un processus où des paires électron-trou sont créées. Cependant, la recombinaison est à l'opposé de la génération. Elle correspond aux mécanismes conduisant à la perte de paires électron-trou, avec l'énergie excédentaire émise sous forme de phonons ou de photons.

II.4.1.1. Recombinaison SRH (Shockley-Read-Hall) volumique

Le processus de recombinaison Shockley-Read-Hall est schématisé sur la figure 3.2. Il fut pour la première fois explicité par Shockley, Read [91] et Hall [92]. Ce processus fait appel à des niveaux d'énergie voisins du milieu du gap (niveaux appelés pièges, dus à certains défauts cristallins ou à la présence de certaines impuretés dans le cristal) qui facilitent la recombinaison des porteurs par un mécanisme en deux étapes. Un électron de la bande de conduction va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Ensuite, une deuxième relaxation va lui permettre de se recombiner avec un trou de la bande de valence. L'efficacité de ce processus dépend de la densité des niveaux profonds et par suite, de la qualité du matériau utilisé et de sa technologie d'élaboration. La recombinaison Shockley-Read-Hall est modélisée par :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_{ie}^2}{\tau_{p0} \left[n + n_{ie} \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kTL}\right) \right] + \tau_{n0} \left[p + n_{ie} \exp\left(\frac{-(E_t - E_i)}{kTL}\right) \right]} \quad (2.13)$$

Où E_t est la position énergétique des états de piège, E_i est le niveau de Fermi dans le semi-conducteur intrinsèque, τ_{p0} sont respectivement la durée de vie pour les électrons et les trous, n_{ie} est la concentration intrinsèque, k est la constante de Boltzmann et T_L la température en Kelvin.

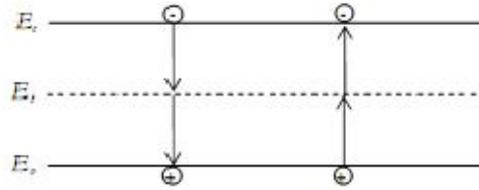


Figure 3.2 Mécanisme de recombinaison Schokley-Read-Hall (SRH).

II.4.1.2. Recombinaison en surface

Les mécanismes précédents constituent des recombinaisons ayant lieu dans le volume du matériau. Il faut également considérer les recombinaisons en surface dont le mécanisme est représenté sur la Fig.3.3. Dans ce cas, le formalisme du mécanisme de recombinaison SRH peut être reformulé avec des recombinaisons par unité de surface plutôt que par unité de volume. Le taux de recombinaison à la surface est donné par l'expression:

$$R_{surf} = \frac{pn - n_{ie}^2}{\tau_p^{eff} [n + n_{ie} \exp(\frac{E_t - E_i}{kT_L})] + \tau_n^{eff} [n + n_{ie} \exp(\frac{-(E_t - E_i)}{kT_L})]} \quad (2.14)$$

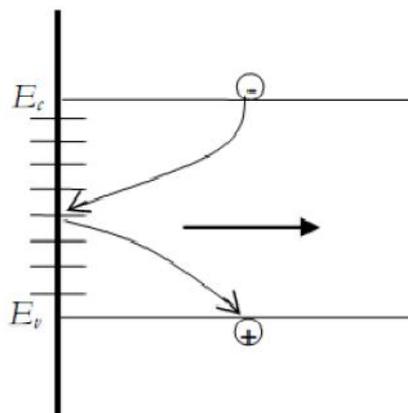


Figure 3.3: Mécanisme de recombinaison en surface

Avec:

$$\frac{1}{\tau_n^{eff}} = \frac{1}{\tau_n^i} + \frac{d_i}{A_i} S_n \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{\tau_p^{eff}} = \frac{1}{\tau_p^i} + \frac{d_i}{A_i} S_p \quad (2.16)$$

Equations dans lesquelles τ_n^{eff} est la durée de vie effective, d_i et A_i sont la longueur et l'épaisseur de l'interface, S_n et S_p sont respectivement la vitesses de recombinaison pour les électrons et les trous. Par défaut, $S_n = S_p = 0$ cm/s.

II.4.1.3. Autres recombinaisons

En plus des deux mécanismes de recombinaisons évoqués ci-dessus, il y a deux autres mécanisme à savoir:

- **Recombinaison radiative:** Ce mécanisme de recombinaison, dominant dans les semi-conducteurs à gap direct, correspond au cas où un électron de la bande de conduction rencontre un trou de la bande de valence avec émission d'un photon dont l'énergie est égale au gap du semi-conducteur.
- **Recombinaison Auger:** Ce mécanisme de recombinaison, dominant dans les semi-conducteurs à fort dopage ou à fort taux d'injection, correspond au cas où l'excès d'énergie issu de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence est transféré à une troisième particule, électron ou trou.

II.4.2. Cas des semi-conducteurs organiques

Un des modèle utilisés pour étudier la recombinaison dans les semi-conducteurs organiques est le modèle de biomoléculaire de la recombinaison de Langevin. Dans ce modèle, le coefficient de recombinaison de Langevin est donné par:

$$r_L(x, y, t) = a.langevin \frac{q[\mu_n(E) + \mu_p(E)]}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

alors que le taux de recombinaison de Langevin est donné par:

$$R_{L,n,p} = r_L(x, y, t)(np - n_i^2)$$

où E est le champ électrique

Chapitre III: Résultats de la Simulation numérique sous SILVACO-ATLAS

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de la structure à hétérojonction donneur accepteur (D/A). Nous définissons, dans un premier temps, la structure à simuler ainsi que les paramètres utilisés. Ces paramètres sont choisis selon les moyens technologiques utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques Organiques. Nous présentons ensuite les résultats obtenus de la simulation numérique à deux dimensions, sous SILVACO/ATLAS, de la structure à hétérojonction D/A.

III.2. Structure étudiée

La structure choisie est une cellule photovoltaïque bicouche (ou hétérojonction) D-A. Elle permet d'affranchir quelques problèmes rencontrés dans l'utilisation de la structure Schottky (semi-conducteur/métal). En effet, une jonction D-A peut être éclairée du côté ITO ou côté métal, surtout si les couche sont très minces. En pratique, l'éclairement est effectué côté ITO qui transmet près de 80% de la lumière.

Dans cette partie de travail, nous allons concentrer notre effort sur la caractérisation d'une cellule photovoltaïque organique type ITO/PPV/Alq3/ Al comme il est illustrée sur la figure III.1.

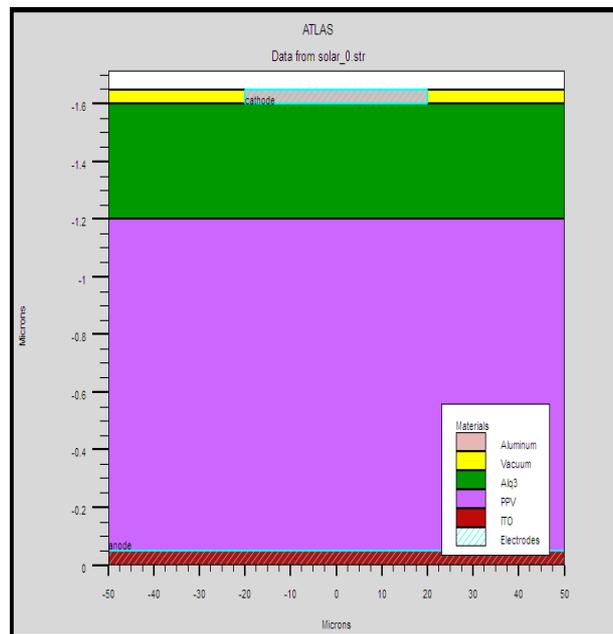


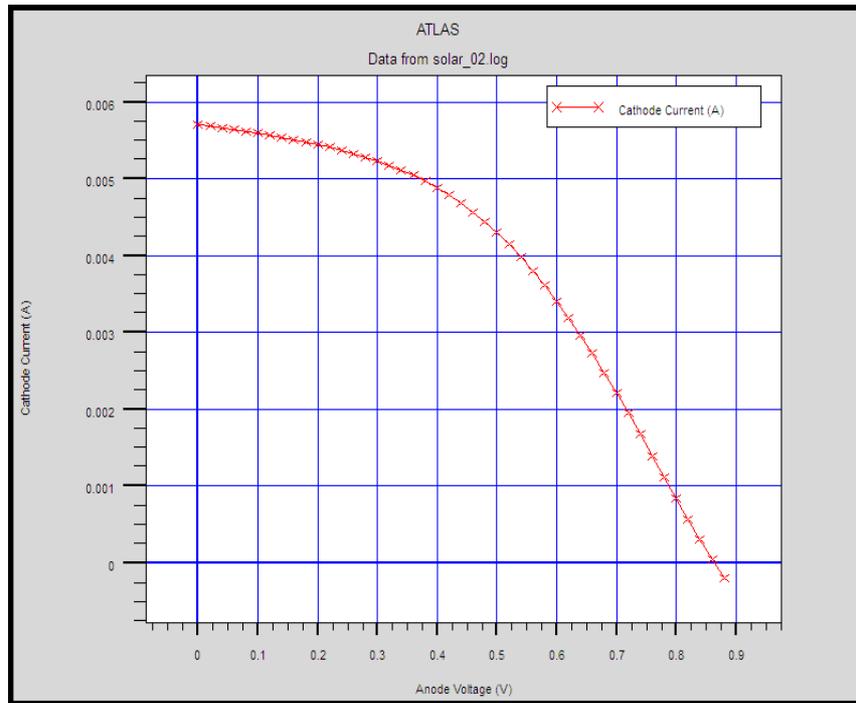
Figure III.1 : Cellule photovoltaïques organique étudiée.

III.3 Résultats de la simulation

III.3.1. Caractéristique courant- tension

La figure III.2 présente les caractéristiques courant- tension de la cellule étudié sous un éclairement de 300 mW/cm^2 à la température ambiante (300 K). Le courant de court circuit avoisine

5,8 mA alors que la tension de circuit ouvert est de l'ordre de 0.9 V. L'aplatissement de la caractéristique I(V) est dû au fait que la résistance série n'est pas nulle et que la résistance shunt n'est pas infinie. La résistance série est due aux différentes couches de la cellule (émetteur, base et contacts) alors que la résistance shunt est due aux fuites à travers l'émetteur (le contact métallique peut percer l'émetteur et causer une fuite vers la base).



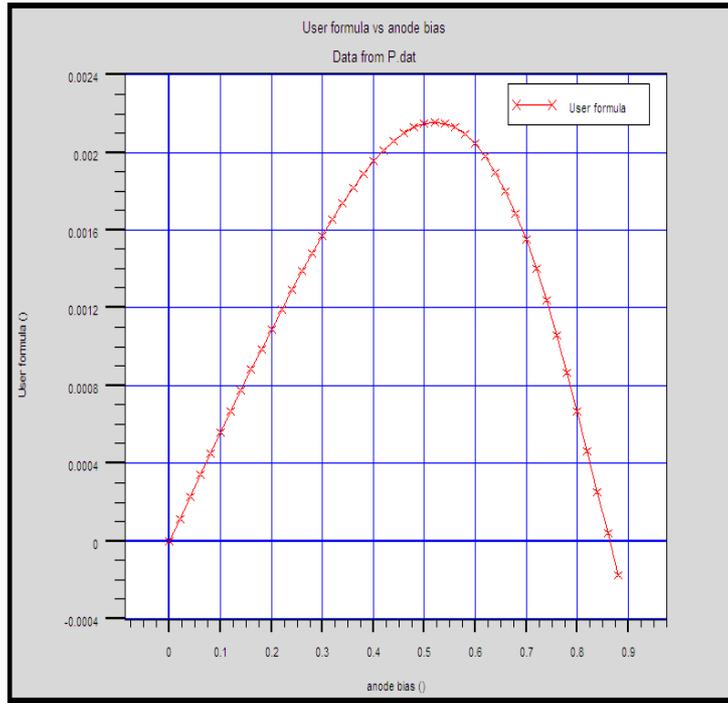
$$\phi=300\text{mW}/\text{cm}^2, T=300\text{K}$$

Figure III.2 : Caractéristiques courant- tension

La courbe III.3 montre les variations de la puissance délivrée par la cellule à la charge en fonction de la tension de polarisation. On constate que la puissance passe par un maximum pour une tension de l'ordre de 0.525 V. Les courbe III.2 et III.3 montre respectivement que la cellule solaire joue le rôle d'un générateur de courant qui transmet une puissance max dans le cas où il y a une adaptation entre la source d'énergie (la cellule) et la charge.

III.3.2. Effet l'épaisseur du la couche active (D/A) sur les paramètres de la cellule

On va voir quelle est l'influence des paramètres géométriques sur les paramètres de la cellule. Les résultats de simulation pour les différentes épaisseurs de la couche active sont regroupés dans le tableau III.1 ce dessous.



$$\phi=300 \text{ mW/cm}^2, T=300\text{K}$$

Figure III. 3 : Puissance de la cellule photovoltaïque en fonction de la tension de polarisation

	Voc (V)	Icc (mA)	Vmax(V)	Imax(mA)	Pmax(mw)	FF %	η %
1.15μm	0.866973	5.64477	0.539993	4.18272	2.25864	46.1525	1.7162
1.35μm	0.864929	5.69265	0.519999	4.25539	2.2128	44.9415	1.6814
1.55μm	0.864642	5.88144	0.52	4.16612	2.16638	42.6005	1.6461

Tableau III.1

D’après les résultats de la simulation, nous remarquons que lorsque l’épaisseur de la couche active augmente, il y a une légère décroissance de la tension de circuit ouvert et du courant de court circuit, et par conséquent, le facteur de forme et le rendement diminuent. Ce résultat est expliqué par la recombinaison des paires électrons –trous, créées près de l’interface, lorsqu’ils transitent vers les régions où ils deviennent des porteurs majoritaires. Ainsi le rendement subit une diminution de l’ordre de 0.02% pour une augmentation de l’épaisseur de 0.1 μm.

III.3.3. Effet de la température sur la caractéristique courant- tension de la cellule organique

En faisant varier la température de la cellule entre 275 K et 400 K avec un pas de 25 k, l'influence de celle-ci sur la caractéristique I(V) est donnée par la figure III.4 sous un éclairement 300mw/cm².

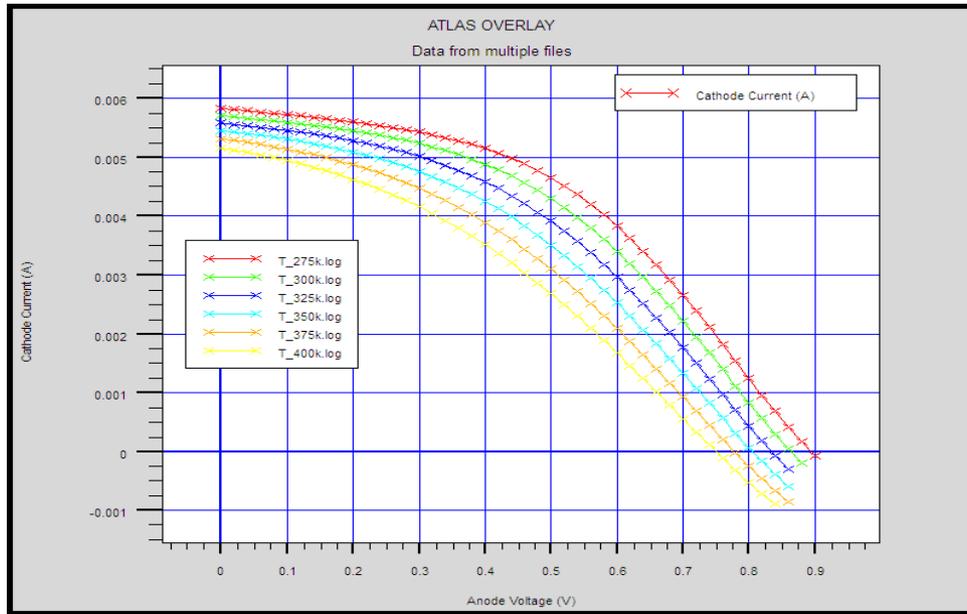


Figure III.4 Effet de la température sur la caractéristique courant- tension

On constate, d'après la figure III.4, que l'effet de l'augmentation de la température fait diminuer le courant de court circuit la tension du circuit ouvert de la cellule solaire.

Les différents paramètres de la cellule déduits de la caractéristique sont regroupés dans le tableau III.2 ci-dessous.

Parameter	275 K	300 K	325 K	350 K	375 K	400 K
I _{cc} (mA)	6.03133	5.88144	5.73488	5.58596	5.42805	5.2549
V _{oc} (V)	0.89449	0.864642	0.835522	0.807124	0.779059	0.751308
I _{max} (mA)	4.39619	4.16612	3.93631	3.70167	3.62416	3.38736
V _{max} (V)	0.54	0.52	0.499981	0.48	0.44	0.42
P _{max} (mw/cm ²)	2.37394	2.16638	1.96808	1.7768	1.59463	1.42269
FF %	44.0029	42.6005	41.0734	39.4095	37.7091	36.0353
η %	1.80385	1.64614	1.49546	1.35011	1.21169	1.08104

Tableau III.2

Les résultats rassemblés dans le tableau précédent montrent que la température fait diminuer le courant de court circuit d'à peu près 0.15 mA par palier de 25 °C et la tension du circuit ouvert de la cellule solaire de 1 mV/°C comme il est illustré dans les figures III.5 et III.6. Il est à noter que l'effet de la température est dû principalement à la dépendance du courant de saturation de la température.

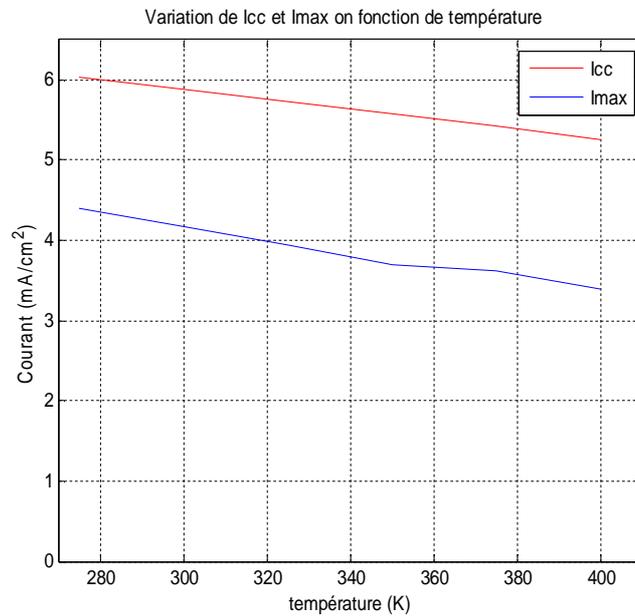


Figure III.5 : Variation de I_{cc} et I_{max} on fonction de la température

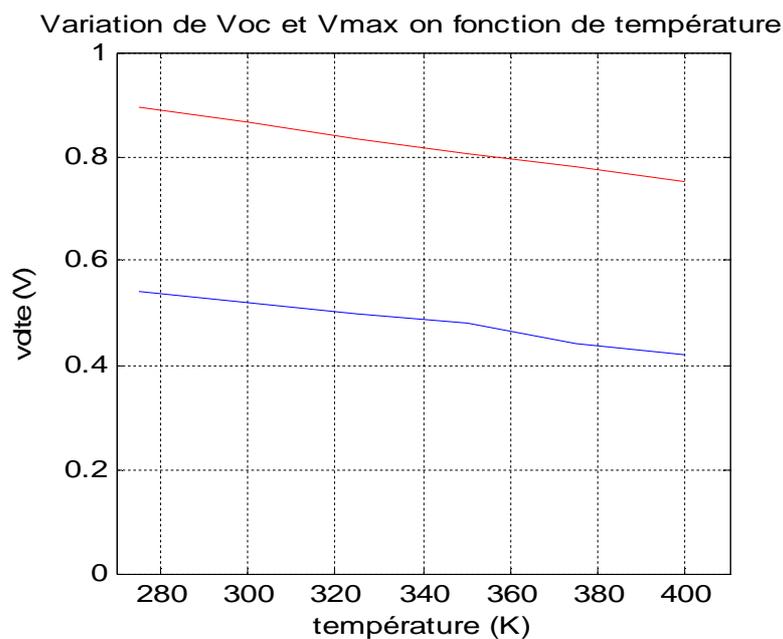


Figure III.6 : Variation de V_{oc} et V_{max} on fonction de la température

L'effet de la température sur le reste des paramètres électriques de la cellule (P_{max} , FF et η) sont illustrés par les figures III.7, III.8 et III.9 ci-dessous. Le constat global est la diminution des trois paramètres de la cellule solaire avec l'augmentation de la température. Ainsi, le rendement subit une diminution de l'ordre de 0.15% ^par palier de 25 °C. Donc, il est clair que la température a un effet néfaste sur la réponse de la cellule solaire.

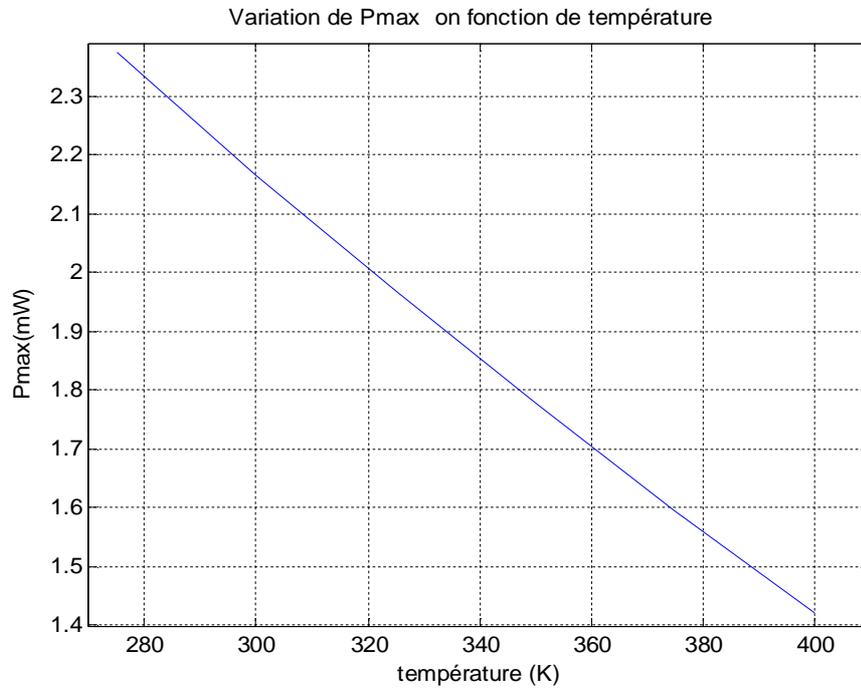


Figure III.7 : Variation de P_{max} en fonction de la température

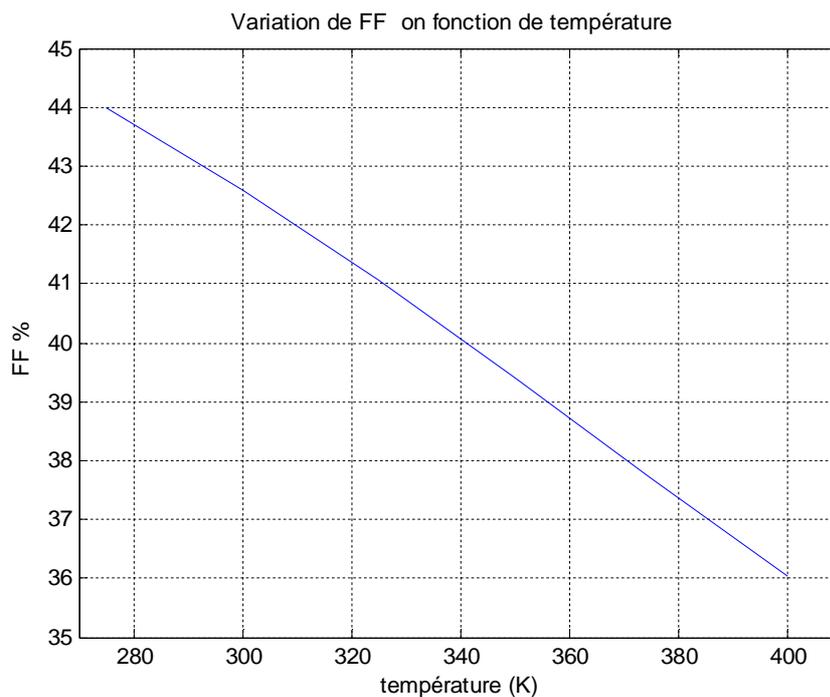


Figure III.8 : Variation de FF en fonction de la température

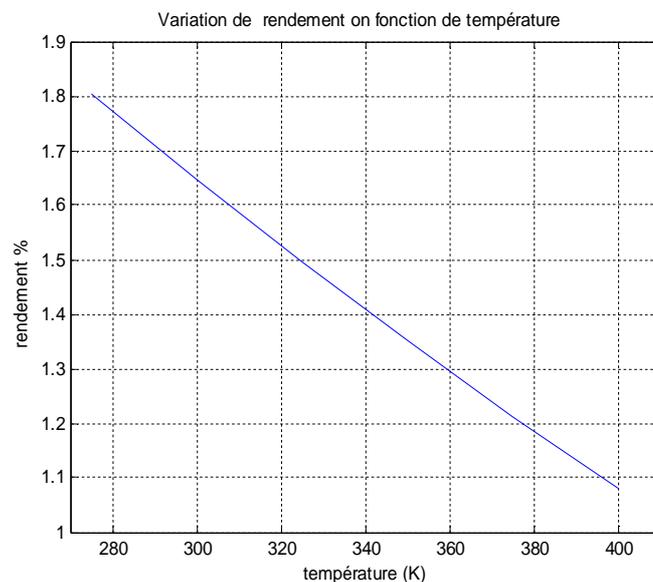


Figure III. 9 : Variation de rendement en fonction de la température

III.3.4. Effet de l'éclairement sur la caractéristique courant- tension de la cellule organique

En faisant varier l'éclairement entre 300 mw/cm^2 et 1200 mw/cm^2 avec un pas de 300 mw/cm^2 , à $T=300\text{K}$, on a déduit l'influence de celui-ci sur la caractéristique $I(V)$ de la cellule comme il est illustré par la figure III.10.

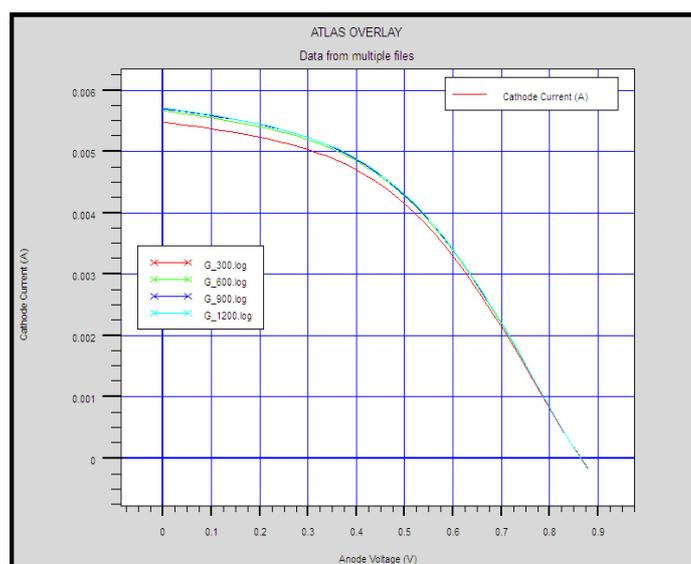


Figure III.10 Effet de l'éclairement sur la caractéristique courant- tension

D après la figure III.10, lorsque l'éclairement augmente, on remarque une diminution du courant de court circuit et une très faible diminution de la tension du circuit ouvert. Les différents paramètres de la cellule sont regroupés dans le tableau III.3 ci-dessous pour différentes valeurs de l'éclairement.

Nous pouvons conclure que l'effet de l'illumination est important sur la réponse globale de la cellule solaire traduit par la diminution du rendement d'une valeur de l'ordre de 0.2% par palier de 300 mW/cm².

Parameter	300 mW/cm ²	600 mW/cm ²	900 mW/cm ²	1200 mW/cm ²
I _{cc} (mA)	5.47764	5.56959	5.65688	5.70399
V _{oc} (V)	0.864278	0.863971	0.863683	0.863529
I _{max} (mA)	4.00213	4.0588	4.11235	4.14105
V _{max} (V)	0.52	0.519998	0.519987	0.519987
P _{max} (mw/cm ²)	2.08111	2.11057	2.13837	2.15329
FF %	43.959	43.8609	43.7675	43.7166
η %	1.58134	1.60373	1.62485	1.63619

Tableau III.3

III.3.5 la réponse spectrale

Le rendement quantique EQE est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents, il dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, du potentiel d'ionisation, et de l'efficacité de la collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émis. Figure III.11

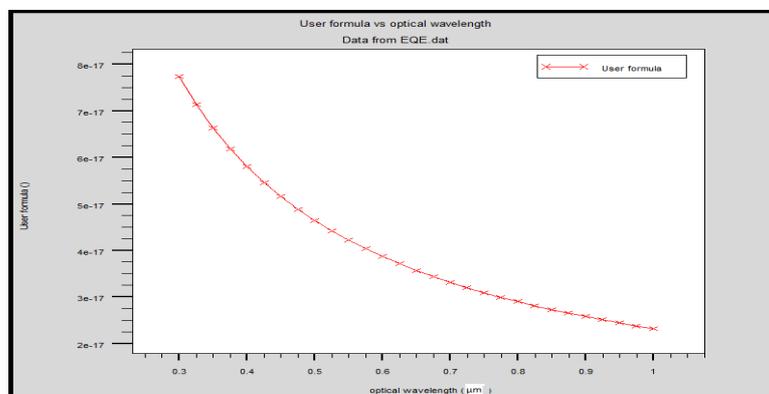


Figure III.11 La réponse spectrale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude de cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques type polymère semi-conducteur. L'objectif principal est de définir l'influence de la température, l'éclairement, l'épaisseur de la couche active de cellule solaire sur la caractéristique électrique de la cellule photovoltaïque organique et par la suite sur ses paramètres électriques.

Notre étude a porté sur une cellule photovoltaïque organique constituée de polymère dopé type P et polymère de type N placé entre deux électrodes. Le polymère semi-conducteur choisi est (PPV/ALQ3). L'ITO est l'une des électrodes. L'électrode supérieure est en aluminium.

Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur, de la température et de l'éclairement sur la caractéristique courant - tension de la cellule solaire organique retenue dans le cadre de cette étude. Par la suite, nous avons déduit l'effet de ces trois facteurs sur le paramètre essentiel de la cellule solaire qui est le rendement de conversion. Ainsi, nous avons relevé une chute de rendement de l'ordre de 0.02% par 0.1 μ m, de 0.15% par 25°C et de 0.2% par 300 mW/cm².

Notons aussi que pour un éclairement de 300mW/cm², nous avons déterminé un rendement de 1.64 % qui est très faible par comparaison avec une cellule photovoltaïque inorganique. Dans ce contexte, la comparaison des performances organiques/ inorganiques amène à envisager l'électronique organique non pas comme un concurrent à la technologie actuelle, mais plutôt comme son complément. Le type d'application déterminera l'emploi de l'une ou l'autre technologie. Enfin, l'étude de la réponse spectrale a montré que la sensibilité maximale de la couche active se situe vers les faibles longueurs d'ondes (visible).

De part son coût plus faible, l'intérêt de l'électronique organique se manifeste dans des applications moins exigeantes au niveau performances. De plus, grâce aux propriétés intéressantes de ces plastiques, telles que transparence et flexibilité, de nouveaux types d'applications sont également envisageables.

Espérant que l'approche proposée peut fournir une base de départ pour la conception et la réalisation des cellules solaires organiques.

Annexe I: Aperçu sur le logiciel SILVACO

I.1. Présentation du logiciel SILVACO

SILVACO est une société internationale Américaine, ayant son siège à Santa Clara en Californie. Elle est un des principaux fournisseurs de chaînes professionnelles de logiciels de simulation par éléments finis et de conception assistée par ordinateur pour les technologies de l'électronique TCAD (Technology Computer Aided Design). Ces outils sont utilisés par les compagnies de microélectronique dans le domaine de la recherche, du développement et de la conception de dispositifs.

SILVACO présente un ensemble des outils de simulation interactifs permettant la conception et l'analyse de la plus part des dispositifs à semi-conducteurs VWF (Virtual Wafer Fab) [93]. Les composants de base de VWF (Figure III-2) sont :

- 1. Les outils de simulation** (VWF CORE TOOLS). Ces outils simulent soit leurs processus de fabrication ou soit leurs comportements électriques. Les outils de simulation sont ATHENA, ATLAS et SDUPEM3.
- 2. Les outils interactifs** (VWF INTERACTIVE TOOLS). Ces outils sont conçus pour être utilisés en mode interactif dans la construction d'un seul fichier d'entrée. En étant basé sur une interface utilisateur qui est graphique (Graphical User Interface, GUI), le travail de construction du fichier d'entrée devient plus efficace. Les outils interactifs peuvent être utilisés soit en relation avec un ensemble de fichiers, ou comme des composants intégrés dans l'environnement des outils d'automatisation.
- 3. Les outils d'automatisation** (VWF AUTOMATION TOOLS). Ces outils permettent à l'utilisateur d'exécuter sur une grande échelle des études expérimentales afin de créer des résultats pour l'analyse statistique suivante. Les outils automatiques se servent de la technologie de base de données réparties et des méthodes de logiciels de développement d'interprocessus.

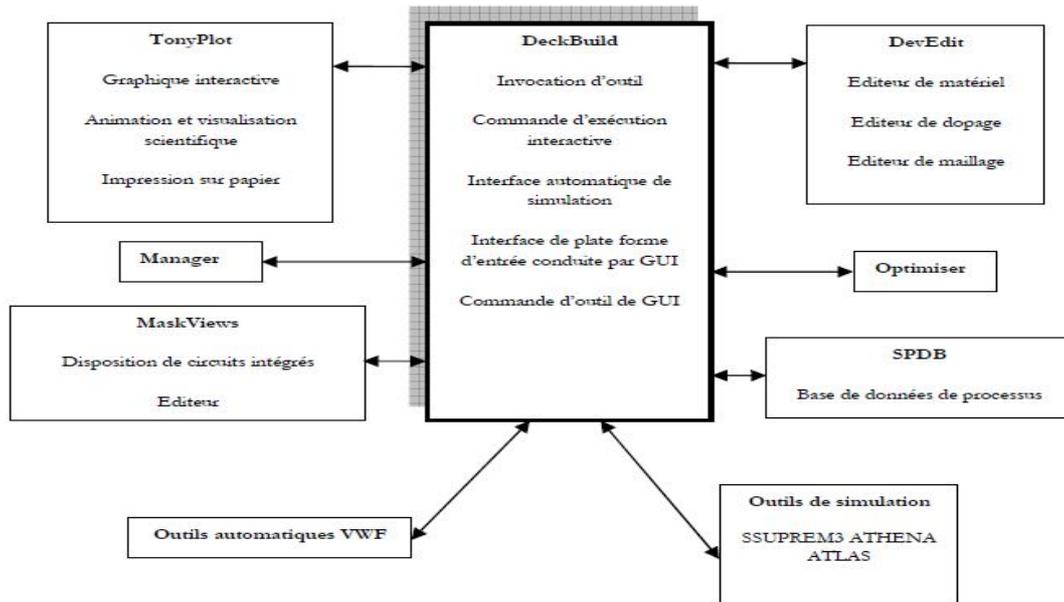


Figure III-2 : Organigramme de la structure VWF

I.1.1. Les outils de simulation

ATLAS : simulateur physique de dispositifs à semi-conducteur 2D ou 3D qui permet de simuler le comportement électrique de structures spécifiées des dispositifs à semi-conducteur.

ATHENA : simulateur 2D de procédés technologiques qui permet de développer et optimiser des processus de fabrication de semi-conducteur (les différentes étapes effectuées en Salle Blanche). Il fournit une plate-forme pour simuler l'implantation ionique, la diffusion, gravure à l'eau-forte, le dépôt, la lithographie, l'oxydation, et la silicidation des matériaux semi-conducteur. Il remplace des expériences coûteuses par des simulations.

SSUPREMS3 : simulateur de procédé 1D avec prolongements simples de simulations des dispositifs.

I.1.2. Les outils interactifs

DECKBUILD : environnement où est défini le programme de simulation. DeckBuild offre une aide et une prise en charge qui permet d'éviter l'apprentissage d'une syntaxe de commande généralement très complexe. Il permet aussi une exécution automatique et très pratique des programmes et des sauvegardes systématiques des étapes intermédiaires d'exécution.

TONYPLOT : environnement où sont visualisés les résultats des simulations (structure du composant, distribution de grandeurs divers dans celui-ci, caractéristiques électriques...).

DEVEDIT : environnement où est destinée la structure. On peut créer des nouvelles structures ou même modifier des structures existantes. On peut aussi définir des maillages ou raffiner les maillages existants.

MASKVIEWS : outil de dessin des masques (éditeur de layout).

OPTIMIZER : optimise les paramètres de la structure de façon à obtenir en final la valeur du paramètre que nous lui avons définie au préalable.

MANAGER : outil de gestion des fichiers utilisés et créés par VWF.

SPDB (Semiconductor Process Data Base): c'est un produit séparé, il n'est pas un outil interactif, mais il peut être utilisé avec DeckBuild. Il a été conçu pour stocker un grand nombre de profils de dopage mesurés expérimentalement ainsi que les données qui décrivent les conditions des expériences.

Le projet réalisé dans le cadre de ce travail de mémoire, a été basé principalement sur l'outil de simulation « Atlas » et sur l'environnement où est défini le programme de simulation « DeckBuild ». Une fois la simulation effectuée sous « ATLAS », la visualisation des résultats se fait via le logiciel « TonyPlot ».

Par la suite nous allons développer la présentation de l'outil de simulation « ATLAS » que nous avons utilisé principalement pour effectuer la simulation de notre structure.

I.2. Présentation d'ATLAS

ATLAS est un simulateur physique 2D ou 3D des dispositifs basés sur la physique des semi-conducteurs. Il prédit le comportement électrique des structures semi-conductrices spécifiées et fournit des aperçus de mécanismes physiques internes associés au fonctionnement des dispositifs. Atlas peut être utilisé autonome ou comme un outil noyau dans le milieu de simulation VWF de SILVACO [94].

Ce simulateur est composé de deux parties :

- une partie de traitement numérique (méthode d'intégration, de discrétisation...)
- une partie formée des modèles physiques des composants semi-conducteurs (modèles de recombinaisons, de mobilités, ...).

I.2.1. Entrées et sorties d'ATLAS

La figure III-3 montre les entrées et les sorties d'atlas. La plupart des simulations réalisées par ATLAS utilisent deux fichiers d'entrée. Le premier est représenté par « Fichier de commande », c'est un fichier script contenant les commandes pour que ATLAS s'exécute. Le second fichier est

un « Fichier de structure » qui définit la structure à simuler. A la sortie d'Atlas, nous avons trois types de fichier. Le premier de ces fichiers est la sortie « Runtime » qui donne la progression, les erreurs et les messages d'avertissements pendant la simulation. Le deuxième type de fichier est le « fichier log » qui stocke toutes les valeurs de tensions et des courants provenant de l'analyse du dispositif simulé. Le troisième fichier de sortie est le « fichier de solution », ce fichier stocke les données 2D ou 3D concernant les valeurs des variables solutions dans le dispositif en un point donné. Les deux derniers fichiers sont traités par l'outil de visualisation « TonyPlot ».

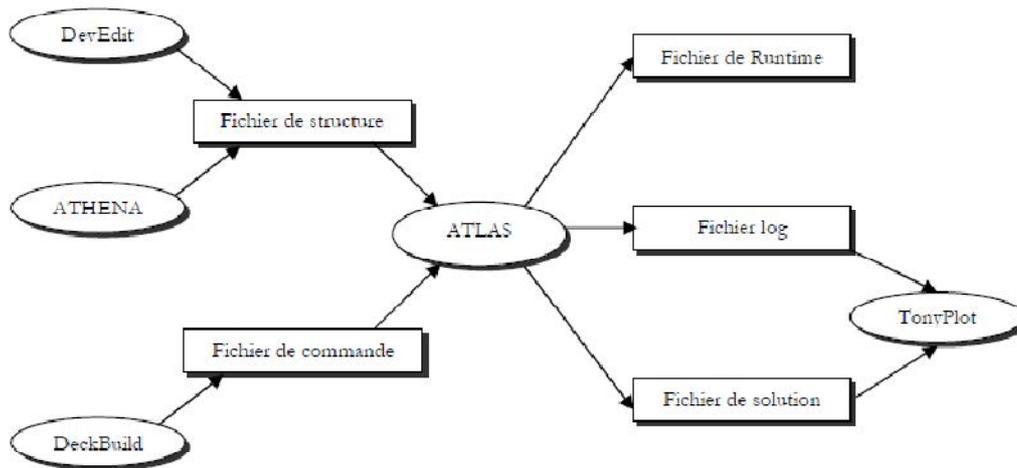


Figure III-3 : Entrées et sorties d'ATLAS

I.2.2. Commandes dans un programme ATLAS

Nous allons maintenant présenter l'ordre des commandes fondamentales dans un programme ATLAS (Figure III-4). Ainsi, il existe cinq groupes de commandes, ces groupes doivent être organisés correctement. Si l'ordre n'est pas respecté, un message d'erreur apparaît et le programme ne s'exécute pas d'une façon correcte.

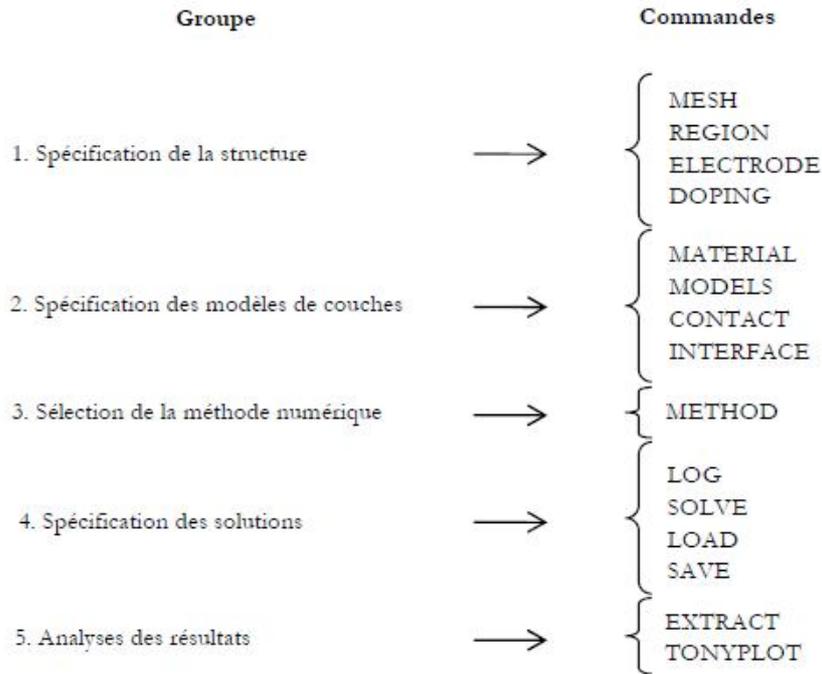


Figure III-4 : Les commandes fondamentales dans un programme ATLAS

Les commandes fondamentales sont :

1. Spécification de la structure

Il s'agit de définir la structure la plus réaliste. La construction de la structure consiste en quatre étapes : définition du maillage, définition des régions, définition des électrodes et définition des dopages.

MESH (définition du maillage) : Le maillage divise la structure simulée en petites cellules pour pouvoir résoudre les équations fondamentales numériquement. L'élément de maille utilisé est le triangle. Pour assurer une bonne précision lors de la simulation, il faut avoir le maillage le plus fin possible. Par contre, si le maillage est très fin, le temps de calcul est très élevé, car il y a plus d'éléments à calculer. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre le temps et la précision de calcul Figure III-5.

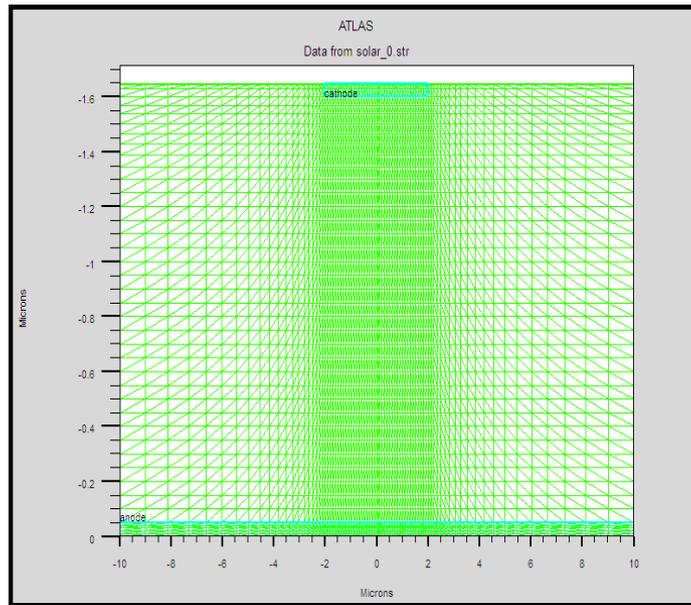


Figure III-5 : Le maillage divise la structure simulée

REGION (définition des régions) : Après avoir défini le maillage, il est nécessaire de définir les régions. Dans cette partie, nous définissons des régions rectangulaires, par exemple la région n°1 est définie comme un matériau de type silicium et la région n° 2 comme de l'oxyde (SiO₂), etc.. Ainsi que les différentes dimensions sont définies en micromètre.

ELECTRODE (définition des électrodes) : La définition des électrodes permet de réaliser les contacts Grille, Anode et Cathode.

DOPING (définition des dopages) : Le dernier aspect de la construction de la structure est le dopage. Le dopage peut être de type n ou p, aussi la distribution peut être uniforme, gaussien, etc...

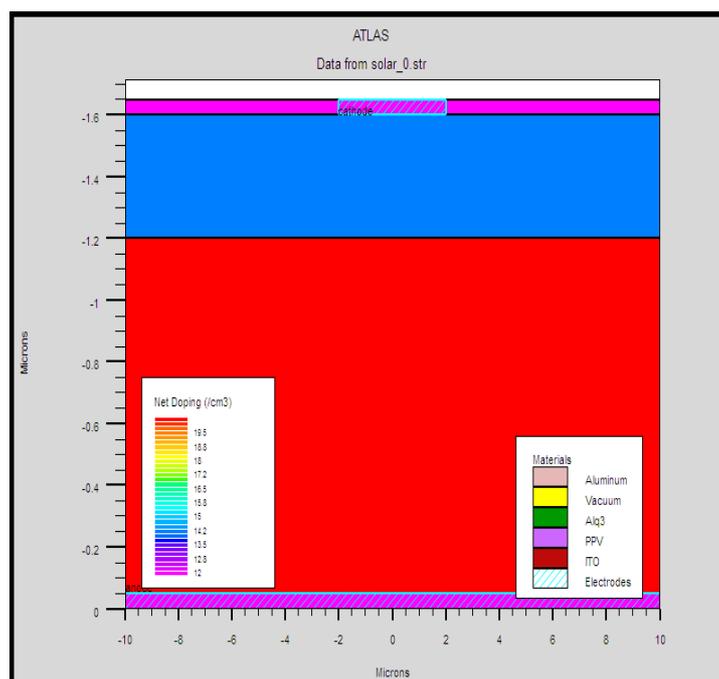


Figure III-6 : définition des régions, définition des électrodes, définition des dopages.

2. Spécification des modèles physiques

Après la construction de la structure, il est nécessaire de préciser les modèles physiques et de définir les matériaux. La spécification de modèles et matériaux comporte quatre étapes:

MATERIAL : associe des paramètres physiques aux matériaux dans la maille. Le logiciel a des paramètres de matériau définis par défaut pour les semi-conducteurs standards.

MODELS : Ils indiquent les inclusions de différents mécanismes physiques (recombinaison, mobilité, etc...). Le choix du modèle dépend des matériaux choisis pour la simulation.

CONTACT : indique les attributs physiques d'une électrode (résistivité, travail de sortie,...).

INTERFACE : indique les paramètres d'interface aux frontières des semi-conducteurs ou des isolants. Tous les paramètres s'appliquent seulement aux noeuds de frontière exceptés la où ils sont déjà indiqués.

3. Sélection de la méthode numérique

METHOD : Dans ATLAS, il existe essentiellement deux méthodes numériques pour la résolution des équations : les méthodes dites de Newton et de Gummel. La méthode de Newton correspond à la résolution itérative d'un système regroupant les trois équations différentielles régissant le fonctionnement de la structure. La méthode de Gummel consiste à découpler en trois sous-systèmes le système global décrit précédemment : les trois équations sont résolues itérativement les unes après les autres jusqu'à atteindre la convergence globale des solutions. L'intérêt potentiel de cet algorithme par rapport à celui de Newton réside dans la réduction des dimensions des systèmes matriciels à résoudre, ce qui permet a priori de diminuer le temps de calcul.

4. Spécification des solutions

Après avoir sélectionné la méthode numérique il est nécessaire de déterminer les solutions. La spécification de solution est donnée par les déclarations : LOG, SOLVE, LOAD, et SAVE.

LOG : permet à toutes les caractéristiques finales de simulation d'être sauvées dans un fichier (ouvre un fichier de type log). Notons que log en minuscule veut dire le type de fichier et LOG en majuscule veut dire la commande dans le programme. Les informations sauvées sont de type électrique. Aussi n'importe quel paramètre spécifié par la commande PROBRE est stocké dans le

fichier de type log. Si dans le programme, il y a plusieurs commandes LOG, chaque fois le fichier log qui a été ouvert avant est fermé et un nouveau fichier log est ouvert.

SOLVE : La déclaration SOLVE fait suite à la déclaration LOG. SOLVE effectue une solution pour un ou plusieurs points de polarisation.

LOAD : charge des solutions précédentes à partir de fichiers en tant que conjectures initiales à d'autres points de polarisation.

SAVE : sauve toutes les informations d'un point nœud du maillage dans un fichier de sortie (les fichiers de sortie sont de type structure). Les informations sauvées correspondent à un état électrique bien précis.

5. Analyse des résultats

Une fois la solution a été trouvée pour un problème de dispositif à semi-conducteurs, les informations peuvent être affichées graphiquement.

EXTRACT : les commandes de ce type sont utilisées pour extraire les valeurs bien précises des paramètres des deux types des fichiers log ou structure.

TONYPLOT : démarre le programme « TonyPlot » permettant une représentation graphique des données.

Une autre commande importante est BEAM, sa position est au niveau 4 des groupes de commande. BEAM indique un signal d'entrée optique sous forme d'un faisceau de lumière (mono ou multi-spectrale). Le faisceau ainsi déclaré est allumé et utilisé par la commande SOLVE, dans ce cas le module luminous2 est activé. Donc BEAM est utilisé pour simuler des courants sous lumière ou des réponses spectrales.

Références bibliographiques

- (1) Agence Internationale de l'Energie, World Energy Outlook 2007
- (2) <http://www.iea.org>
- (3) <http://www.ademe.fr>
- (4) P. Destruel et I. Séguy, Techniques de l'Ingénieur, dossier RE25-1
- (5) J.-C. Muller, Techniques de l'Ingénieur, dossier BE8579
- (6) J. Zhao, A. Wang, M.A. Green et F. Ferrazza, Applied Physics Letters 1998, 73, 1991
- (7) M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2008, 16, 61
- (8) M. Taguchi, K. Kawamoto, S. Tsuge, T. Baba, H. Sakata, M. Morizane, K. Uchihashi, N. Nakamura, S. Kiyama et O. Oota, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2000, 8, 503
- (9) R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif et N.H. Karam, Applied Physics Letters 2007, 90, 183516
- (10) B. O'Regan et M. Grätzel, Nature 1991, 353, 737
- (11) P. Wang, Q. Dai, S.M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D.R. MacFarlane et M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 13590
- (12) V.Y. Meritt, IBM Journal of Research and Development 1978, 22, 353
- (13) C.W. Tang, Applied Physics Letters 1986, 48, 183
- (14) S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J.C. Hummelen, Applied Physics Letters 2001, 78, 841
- (15) P. Peumans et S.R. Forrest, Applied Physics Letters 2001, 79, 126
- (16) J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, Applied Physics Letters 2004, 84, 3013
- (17) A.J. Attias, Techniques de L'ingénieur, dossier E1862
- (18) H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang et A.J. Heeger, Chem. Commun. 1977, 16, 578
- (19) D.M. Ivory, G.G. Miller, J.M. Sowa, L.W. Shacklette, R.R. Chance et R.H. Baughman, The Journal of Chemical Physics 1979, 71, 1506
- (20) A.F. Diaz, K.K. Kanazawa et G.P. Gardini, Chem. Comm. 1979, 14, 635
- (21) G. Tourillon et F. Garnier, Journal of Electroanalytical Chemistry 1982, 135, 173
- (22) N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend et A.B. Holmes, Nature 1993, 365, 628
- (23) T.C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger et F. Wudl, Physical Review B 1984, 30, 702

- (24) M.-A. Sato, S. Tanaka et K. Kaeriyama, *Synthetic Metals* 1986, 14, 279
- (25) G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich et G. Leising, *Synthetic Metals* 1992, 51, 383
- (26) R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A.D. Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund et W.R. Salaneck, *Nature* 1999, 397, 121
- (27) J.L. Brédas, *Handbook of Conducting Polymers*, Ed. M. Dekker, New York, 1986, Vol. 2, p 859
- (28) Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog et O. Inganäs, *Polymer* 1994, 35, 1347
- (29) S. Akoudad et J. Roncali, *Synthetic Metals* 1998, 93, 111
- (30) Y. Nagamune, H. Watabe, F. Sogawa et Y. Arakawa, *Applied Physics Letters* 1995, 67, 1535
- (31) M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M.R. Andersson et O. Inganäs, *Physical Review B* 2000, 61, 12957
- (32) J.E. Kroeze, T.J. Savenije, M.J.W. Vermeulen et J.M. Warman, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 7696
- (33) P. Peumans, A. Yakimov et S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics* 2003, 93, 3693
- (34) M. Schott, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics* 2000, 1, 381
- (35) W.-Y. Chou, C.-W. Kuo, H.-L. Cheng, Y.-R. Chen, F.-C. Tang, F.-Y. Yang, D.-Y. Shu et C.-C. Liao, *Applied Physics Letters* 2006, 89, 112126
- (36) M.J. Panzer et C.D. Frisbie, *Advanced Functional Materials* 2006, 16, 1051
- (37) J.O. Haerter, S.V. Chasteen, S.A. Carter et J.C. Scott, *Applied Physics Letters* 2005, 86, 164101
- (38) M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail et J.P. Parneix, *Organic Electronics* 2007, 8, 727
- (39) M. Oukachmih, Thèse 2003, Université Toulouse-Paul Sabatier
- (40) C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez et J.C. Hummelen, *Advanced Functional Materials* 2001, 11, 374
- (41) M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger et C.J. Brabec, *Advanced Materials* 2006, 18, 789
- (42) S. Gunes, H. Neugebauer et N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.* 2007, 107, 1324
- (43) S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon et F. Garnier, *Thin Solid Films* 1984, 111, 93
- (44) S. Glenis, G. Tourillon et F. Garnier, *Thin Solid Films* 1986, 139, 221
- (45) W. Riess, S. Karg, V. Dyakonov, M. Meier et M. Schwoerer, *Journal of Luminescence* 1994, 60-61, 906
- (46) G. Gustafsson, O. Inganäs, M. Sundberg et C. Svensson, *Synthetic Metals* 1991, 41, 499
- (47) F.J. Esselink et G. Hadziioannou, *Synthetic Metals* 1995, 75, 209
- (48) N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger et F. Wudl, *Science* 1992, 258, 1474

- (49) N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky et F. Wudl, *Applied Physics Letters* 1993, 62, 585
- (50) M.M. Koetse, J. Sweelssen, K.T. Hoekerd, H.F.M. Schoo, S.C. Veenstra, J.M. Kroon, X. Yang et J. Loos, *Applied Physics Letters* 2006, 88, 083504
- (51) T. Kietzke, D.A.M. Egbe, H.H. Horhold et D. Neher, *Macromolecules* 2006, 39, 4018
- (52) J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 2004, 85, 5757
- (53) G. Yu et A.J. Heeger, *Journal of Applied Physics* 1995, 78, 4510
- (54) J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti et A.B. Holmes, *Nature* 1995, 376, 498
- (55) A.J. Breeze, Z. Schlesinger et S.A. Carter. in *SPIE*. 2001. San Diego.
- (56) T. Kietzke, H.H. Horhold et D. Neher, *Chem. Mater.* 2005, 17, 6532
- (57) M. Al-Ibrahim, H.K. Roth et S. Sensfuss, *Applied Physics Letters* 2004, 85, 1481
- (58) L.S. Roman, W. Mammo, L.A.A. Pettersson, M.R. Andersson et O. Inganäs, *Advanced Materials* 1998, 10, 774
- (59) L.S. Roman, M.R. Andersson, T. Yohannes et O. Inganäs, *Advanced Materials* 1997, 9, 1164
- (60) C.J. Brabec, N.S. Sariciftci et J.C. Hummelen, *Advanced Functional Materials* 2001, 11, 15
- (61) M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss et G. Gobsch, *Applied Physics Letters* 2005, 86, 201120
- (62) J. Huang, G. Li et Y. Yang, *Applied Physics Letters* 2005, 87, 112105
- (63) G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao et Y. Yang, *J. Appl. Phys.* 2005, 98, 043704
- (64) L.J.A. Koster, V.D. Mihailetschi et P.W.M. Blom, *Applied Physics Letters* 2006, 88, 093511
- (65) P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele et C.J. Brabec, *Chem. Mater.* 2005, 17, 2175
- (66) Y. Kim, S.A. Choulis, J. Nelson, D.D.C. Bradley, S. Cook et J.R. Durrant, *Applied Physics Letters* 2005, 86, 063502
- (67) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Li et A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials* 2005, 15, 1617
- (68) T. Kietzke, R.Y.C. Shin, D.A.M. Egbe, Z.K. Chen et A. Sellinger, *Macromolecules* 2007, 40, 4424
- (69) R.Y.C. Shin, T. Kietzke, S. Sudhakar, A. Dodabalapur, Z.K. Chen et A. Sellinger, *Chem. Mater.* 2007, 19, 1892
- (70) M. Svensson, F. Zhang, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, J.C. Hummelen, J.M. Kroon, O. Inganäs et M.R. Andersson, *Advanced Materials* 2003, 15, 988
- (71) F. Zhang, W. Mammo, L.M. Andersson, S. Admassie, M.R. Andersson et O. Inganäs, *Advanced Materials* 2006, 18, 2169
- (72) D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana et C. Brabec, *Advanced Materials* 2006, 18, 2884

- (73) K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori et J. Sakai, *Applied Physics Letters* 2006, 88, 073514
- (74) P. Peumans, A. Yakimov et S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics* 2003, 93, 3693
- (75) G. Dennler, H.J. Prall, R. Koeppe, M. Egginger, R. Autengruber et N.S. Sariciftci, *Applied Physics Letters* 2006, 89, 073502
- (76) A. Hadipour, B. de Boer, J. Wildeman, F.B. Kooistra, J.C. Hummelen, M.G.R. Turbiez, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen et P.W.M. Blom, *Advanced Functional Materials* 2006, 16, 1897
- (77) V. Shrotriya, E. Wu, G. Li, Y. Yao et Y. Yang, *Applied Physics Letters* 2006, 88, 064104
- (78) J. Gilot, M.M. Wienk et R.A.J. Janssen, *Applied Physics Letters* 2007, 90, 143512
- (79) J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante et A.J. Heeger, *Science* 2007, 317, 222
- (80) José Miguel Navarro, *Cellules Photovoltaïques Organiques Transparentes Dans Le Visible*, thèse de doctorat, l'Université de Toulouse 2008
- (81) André Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*, collection Telecom, springer-verlag 2011
- (82) Emilien Parbaile, *Contribution à l'optimisation des techniques de dépôts sous vide de cellules solaires organiques*, thèse de doctorat, l'Université de Limoges 2009
- (83) Loïc Bailly, *Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface*, thèse de doctorat, l'Université de Bordeaux1, 2010.
- (84) Thanh-Xuan Lav, *Réseaux et réseaux interpénètres carbazole perylene a hétérojonction volumiques*, thèse de doctorat, l'Université de Cergy-Pontoise 2007
- (85) Habiba Bejbouji, *Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques*, thèse de doctorat, l'Université de Hassan premier 2009
- (86)(87) Mohamad Chakaroun, *Évaluation de nouveaux concepts d'encapsulation de cellules solaires organiques pour l'amélioration de leur durée de vie*, thèse de doctorat, l'Université de Limoges 2010
- (88)Roshanak Radbeh, *Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones*, thèse de doctorat, l'Université de Limoges 2008
- (89) Nichiporuk Oleksiy, *Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières inter-digités*, thèse de doctorat, INSA de Lyon, pp. 76-92, 2005
- (90) PINTO M.R, Conor S. Rafferty and Robert W. Dutton, "PSCES2 - Poisson and continuity equation solver", Stanford Electronics Laboratory Technical Report, Stanford University, September 1984
- (91) SHOCKLEY.W, READ.W.T, "Statistics of the recombinations of holes and electrons". *Physical Review*, 1952, vol. 87, no5, p. 835-842. (s.d.).

(92) HALL. R.N., "Electron Hole Recombination in Germanium", Physical Review, 1952, vol. 87, no2, p.387. (s.d.).

(93) -Atlas User's Manuel for from SILVACO International, version 5.14.0.R

(94) - (Virtual Wafer Fab) Manuel for from SILVACO International, version 5.14.0.R

(95) A.cuendet, copolymères a blocs constitués d'un bloc rigide conjugue synthèse et auto assemblage en solution, thèse de doctorat, université bordeaux-1 2007.