



UNIVERSITÉ D'ABOMEY-CALAVI

ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE L'INGENIEUR (ED-SDI)

**MASTER DE RECHERCHE en Efficacité Energétique et Energies
Renouvelables**

RAPPORT DE STAGE

THEME :

**Caractérisation électrique de cellule photovoltaïque
organique**

Présenté par :

ISSIAKO ABOUBAKARY Abdel Faras

Encadré par :

Dr Macaire AGBOMAHENA

Maître Assistant des Universités du CAMES.

Enseignant –Chercheur à l'EPAC/UAC

Sous la direction de :

Prof Antoine VIANOU

Professeur Titulaire des Universités du CAMES

Directeur de l'école doctorale Sciences de l'Ingénieur

(ED-SDI)

DEDICACE

A mon très cher père **Aboubakary ISSIAKO**

A ma tendre mère **Zaliatou ABASS**

REMERCIEMENTS

J'exprime toute ma reconnaissance à Allah pour sa clémence et sa miséricorde puis envers toutes les personnes qui de près ou de loin nous ont soutenus dans nos efforts et ont contribué ainsi à la réalisation de ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de caractérisation des matériaux thermophysiques et d'Appropriation énergétique en collaboration avec le laboratoire de chimie des matériaux nouveaux de l'UMons. Nous tenons à remercier tous les membres de ces deux laboratoires et particulièrement à :

- ❖ Professeur Antoine VIANOU, professeur titulaire des Universités du CAMES, Directeur de l'école Doctorale Science De l'ingénieur de l'EPAC.
- ❖ Professeur Clément AHOUANNOU, maître de conférences, Directeur Adjoint de l'EPAC et Coordonnateur du Master de Recherche Efficacité Energétique et Energie Renouvelable
- ❖ Professeur Aristide HOUNGAN, Maître de conférences, Coordonnateur Adjoint du Master de Recherche Efficacité Energétique et Energie Renouvelable
- ❖ Docteur Macaire AGBOMAHENA, maître Assistant et SA de l'Ecole Doctorale ; notre Encadrant qui nous a fait l'honneur de diriger nos travaux. infiniment merci pour votre indéfectible soutien, vos précieux conseils, votre disponibilité et votre grande humilité ; que Dieu vous bénisse et vous garde ;
- ❖ Docteur Armand DJOSSOU ; Mr Placide TOKPASSI, technicien du laboratoire d'Energie Renouvelable, madame AHOMADIKPOHOU Nathalie de l'ED-SDI, Mr ACHA, technicien du Laboratoire Génie électrique et Sylvain DJIKOU ; merci pour tous vos soutiens ;
- ❖ Tout le corps enseignant de l'Ecole Doctorale des Sciences De l'Ingénieur, auteur de notre formation ;
- ❖ Mon oncle Victor QUENUM, merci pour vos soutiens sans cesse, vos encouragements
- ❖ Mon oncle Honoré YERIMA, merci pour tous les conseils et soutiens ;

- ❖ Mon frère Patrice LOMPO, merci pour tes multiples soutiens, encouragements et la marque d'affection que tu entretiens à mon endroit ;
- ❖ Mon épouse et notre fille ainée, merci pour vos soutiens, vous êtes ma raison de vivre
- ❖ A tous mes frères et sœurs Kassim, Dine, Sirina , Anas, Jabbar, Faïza , Idaya , Djalilou ,Maktoum, Larissa sans oublier maman Zouliatou en témoignage de ma reconnaissance ineffable pour l'amour ,la générosité et la marque d'affection qu'ils ont entretenu à mon endroit
- ❖ A ma tante Adizatou, son époux Paul BIO SOROGO et ses enfants Nadjath et Yazid, merci pour tout
- ❖ A tous mes amis et grands frères Yasser GAMBARI, Tamiou, Guy, Salmane, Amidou, Hassane, Kemal.

TABLE DES MATIERES

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIERES	iv
TABLE DES NOTATIONS.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
RESUME.....	x
ABSTRAT.....	x
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA TECHNOLOGIE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES	3
I.1. Introduction	3
I.2. Etude théorique	3
I.3. Les différentes techniques de caractérisation des cellules photovoltaïques organiques ..	8
1.3.1. La Méthode des 4 pointes	8
I.3.3. La Méthode de Van der Pauw	10
I.3.4. La méthode basée sur le modèle électrique	10
I.4. Présentation de la cellule organique dans la technologie des couches minces organiques	11
I.5. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	13
I.5.1. Absorption des photons – création des excitons.....	17
I.5.2. Diffusion des excitons	18
I.5.3. Dissociation des excitons.....	18
I.5.4. Transport des charges jusqu'aux électrodes	19
I.6. Caractérisation électrique des Cellules photovoltaïques	20
I.6.1. Circuit des cellules photovoltaïques	20
I.6.1.1. Cellules idéale.....	20
I.6.1.2. Modèle réel d'une cellule photovoltaïque	21
I.6.2. Circuit équivalent	22
I.6.3. Détermination numérique des paramètres clés	22
I.6.3.1. Puissance débitée P	24

CHAIPTRE II : MATERIELS ET METHODES	27
II.1. Etude Pratique : fabrication des cellules photovoltaïques organiques.....	27
II.1.2. Les substrats utilisés.....	27
II.1.3. Processus de nettoyage.....	27
II.1.4. Dépôts des films du PEDOT : PSS et de P3HT : PCBM.....	28
II.1.4.1. Dépôt de la cathode	29
II.1.4.2. Le recuit.....	29
II.2. Méthode de la caractérisation électrique et technique d'extraction des paramètres.....	31
II.2.1. Description de la méthode choisie pour la caractérisation électrique	31
II.2.2. Détermination expérimentale des Paramètres des cellules photovoltaïques	32
II.2.2.1. La densité du Courant de court-circuit.....	34
II.2.2.2. Tension à circuit ouvert V_{oc}	34
II.2.2.3. Puissance débitée P	34
II.2.2.4. Facteur de forme.....	35
II.2.5. Le rendement η	35
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	40
III.1. Application de la méthode choisie à la comparaison des paramètres électriques des dispositifs avec sous atmosphère inerte et à 150° recuit puis sous air avec les mêmes conditions de recuit.....	40
III.2. Application à l'Analyse des paramètres des cellules de différentes surfaces à un recuit de 145° sous air et dont la caractéristique est mesurée sous irradiation.....	42
III.2.1. Cellule de 0,3 cm ² (Cell3) sous recuit 145°	42
III.2.2. Cellule de 0,6 cm ² (Cell2) sous recuit 145°	42
III.2.3. Cellule de 1 cm ² (Cell1) sous recuit 145°	43
III.2.4. Cellule de 0,32 cm ² (Cell4) sous recuit 145°	43
III.3. Analyse des paramètres des cellules recuit dans l'air avec diverses conditions.....	44
CONCLUSION GENERALE	48
REFERENCE BLIOGRAPHIQUE.....	49
ANNEXES	52

TABLE DES NOTATIONS

Abréviations

HOMO	: orbitale moléculaire occupée la plus élevée
LUMO	: orbitale moléculaire inoccupée la plus basse
PVO	: Photovoltaïque organique
CAMES	: Conseil Africain et Malgache pour l'Enseignement Supérieur.

Symboles

D	: Donneur
A	: Accepteur
Jsc	: Densité de courant de court- circuit
Voc	: tension de circuit ouvert
FF	: Facteur de forme
η	: Rendement
Rs	: Résistance série
Rp	: résistance parallèle
J	: Densité de courant
V	: Tension

Matériaux utilisés

P3HT	: poly 3-hexyl thiophène
PCBM	: [6, 6] - phenyl- C61 – butyric-Acid methyl ester

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Caractéristique physico-chimiques	7
Tableau III.1 : paramètres électriques pour cellule recuit dans l'air avec diverses conditions de dépôt (N ₂ ; air)	44
Tableau III.2 : paramètres électriques pour cellule recuit dans l'air avec diverses conditions de dépôt (N ₂ ; air)	44
Tableau III. 3 : paramètres électriques pour cellule recuit dans l'air avec diverses conditions de dépôt (N ₂ ; air)	45

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Illustration des orbitales moléculaires pour l'éthylène C_2H_2	6
Figure I.2 : Structure chimique du PCBM (a) et du P3HT (b).....	8
Figure I-3 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	9
Figure I-4 : Schéma d'une mesure 4 pointes	12
Figure I-5 : structure d'une cellule solaire organique	13
Figure I-6 : structure hétérojonction en volume d'une cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM	14
figure I-7 : (a) Cellule solaire organiques en structure sandwich, (b) Contact Schottky sous éclairement (c) contact Jonction p-n entre SC-p et SC-n.	19
Figure I-8 : Conditions de dissociation de l'exciton ($E_{ex} > PI - AE$)	20
Figure I-9 : Schéma électrique d'une cellule solaire idéale	21
Figure I.10 : Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque réelle sous éclairement	22
Figure I-11 : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées.....	26
Figure I-12 : caractéristiques J-V d'une cellule solaire sous illumination : a) Cellule idéal ($R_s = 0$, $R_{sh} = \infty$), b) Cellule avec faible R_{sh} , c) Cellule avec forte R_s	26
Figure II.1 : Schéma représentatif du dispositif photovoltaïque final présentant la cathode vers le haut (en gris) et les 4 anodes.....	27
Figure II.2 : face anode et face cathode des substrats des partiellement recouvertes.....	30
Figure II.3 : Caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité (pointillés) et sous illumination (trait continu)	31
Figure II.4 : Caractéristique densité de courant- tension d'une cellule photovoltaïque J(V).....	33

Figure II.5 : Caractéristiques courant-tension sous éclairement.....	37
Figure II.6 : Caractéristiques densité de courant-tension sous éclairement.....	38
Figure II.7 : Variation de la puissance fournit en fonction de la tension.....	39
Figure III-1 : Caractéristique J-V de la cellule N2 inerte	40
Figure III-2: J-V caractéristique de la cellule de l'air	41
Figure III-3: J-V caractéristique de la cellule C3 (0,6cm ²) sous air avec recuit 145°	42
Figure III-4: J-V caractéristique de la cellule C3 (0,6cm ²) sous air avec recuit 145°.....	42
Figure III-5: J-V caractéristique de la cellule C1 (1 cm ²) sous air avec recuit 145°	43
Figure III-6: J-V caractéristique de la cellule C4 (0,2 cm ²) sous air avec recuit 145°.....	43
Figure III-7 : Accélérer le test de durée de vie de la cellule 1cm ² fabriquée à l'air, encapsulée et non encapsulée.....	46

RESUME

Ce travail a porté sur la caractérisation électrique d'une cellule photovoltaïque dont le film actif est un mélange P3HT: PCBM, couche active d'hétérojonction en vrac. Après avoir étudié les différentes étapes de fabrication sur ces nouvelles générations de cellules nous les avons caractérisées en utilisant parmi les différentes techniques de caractérisation électrique celle du tracé de la courbe $J = f(V)$ dans l'obscurité et sous illumination qui a permis d'obtenir la caractéristique de cellules photovoltaïques par l'analyse du profil densité de courant-tension J-V du dispositif qui traité avec le logiciel de traitement en occurrence ORIGIN Pro8 permet d'accéder aux paramètres caractéristiques de la cellule notamment le J_{sc} ; V_{oc} ; FF ; P_m ; η ; R_s ; R_p . Ces paramètres nous ont permis non seulement de comparer la performance des cellules PVO mais aussi de prouver l'effet de couche barrière de protection de la couche d'alumine par la méthode ALD (Atomic layer Deposition).

Ainsi de l'analyse des résultats obtenus, il ressort que le recuit a permis de diminuer la résistance série responsable de l'amélioration de la performance de la cellule, ensuite le J_{sc} rend comment les charges se déplacent et sont collectées ; le V_{oc} détermine la nature des matériaux utilisés et enfin le FF rend compte de la stabilité de l'ensemble du dispositif.

Mots clés : Caractérisation électrique ; Tension en circuit ouvert ; Cellule photovoltaïque Organique ; La densité de courant ; P3HT : PCBM ; J_{sc} ; V_{oc} ; FF ; P_m ; η ; R_s ; R_p .

ABSTRAT

This work focused on the electrical characterization of a photovoltaic cell whose active film is a P3HT mixture: PCBM, bulk heterojunction active layer. After having studied the various manufacturing steps on these new generations of cells, we have characterized them by using among the various techniques of electrical characterization that of the plot of the curve $J = f(V)$ in the darkness and under illumination which allowed to obtain the characteristic of photovoltaic cells by analyzing the current-voltage density profile JV of the device which deals with the processing software in this case ORIGIN Pro8 makes it possible to access the characteristic parameters of the cell, in particular the J_{sc} ; V_{oc} ; FF; P_m ; η ; R_s ; R_p . These parameters allowed us not only to compare the performance of the PVO cells but also to prove the protective barrier layer effect of the alumina layer by the ALD (Atomic layer Deposition) method.

Thus, from the analysis of the results obtained, it appears that the annealing has made it possible to reduce the series resistance responsible for improving the performance of the cell, then the J_{sc} renders how the charges move and are collected, the V_{oc} determines the nature materials used and finally the FF accounts for the stability of the entire device.

Key words : Electrical characterization; Open circuit voltage; Organic photovoltaic cell; Current density; P3HT: PCBM ; J_{sc} ; V_{oc} ; FF ; P_m ; η ; R_s ; R_p .

INTRODUCTION GENERALE

Le développement des sources d'énergie renouvelable est une alternative à l'incitation d'avantage à la production d'énergie dite « propre » pour éviter ou limiter le rejet de dioxyde de carbone en partie responsable de l'effet de serre avec pour corollaire les phénomènes de changement climatiques. L'exploitation de l'énergie éolienne, de l'énergie hydraulique, de la biomasse, de la géothermie et de l'énergie solaire constitue un ensemble de sources complémentaires qu'il faut développer pour l'approvisionnement énergétique. Parmi ces différentes sources, l'énergie solaire recouvre en réalité plusieurs technologies parmi lesquelles le photovoltaïque, dont le principe de base est de transformer directement le rayonnement solaire en électricité.

Dans le domaine de la science des matériaux pour énergie, les semi-conducteurs organiques pour application photovoltaïque constituent une nouvelle source pour la fabrication des cellules solaires de troisième génération [1].

Ce travail se concentre sur la caractérisation électrique d'une cellule photovoltaïque dont le film actif est un mélange P3HT : PCBM.

La caractérisation électrique de la cellule et du module permet d'étudier le processus de dégradation à long terme. Les paramètres clés pour la caractérisation électrique de la cellule solaire basé sur la modélisation électrique sont la densité de courant court (J_{sc}); la tension de circuit ouvert (V_{oc}); le facteur de remplissage (FF) et la puissance maximale (P_m). La performance de la cellule est exprimée par sa puissance maximale qui dépend fortement de la densité de courant court et de la tension de circuit ouvert. Dans ce contexte, la caractérisation électrique permet l'étude de l'influence de l'environnement sur le dépôt de la couche active et le processus de post-recuit critique sur la densité de courant court et la tension de circuit ouvert. Afin de mieux comprendre l'influence de l'environnement de fabrication (atmosphère de dépôt de film et ambiance de recuit) sur le J_{sc} et le V_{oc} , notre étude est structurée comme suit: nous présentons d'abord la procédure expérimentale avec l'architecture de la cellule photovoltaïque organique (OPV). Ensuite, l'impact de l'atmosphère de spin-coating sur V_{oc} et J_{sc} est analysé. L'impact de l'environnement post-recuit est également analysé et le premier résultat de l'accélération des tests de durée de vie est présenté. Une technologie PV à couches minces améliorée est sûrement attrayante car un film mince peut être déposé sur presque

toutes les surfaces planes, telles que le verre, les plastiques et les matériaux fins et autres matériaux flexibles. Le rendant plus pratique pour les technologies émergentes de Building Integrated Photovoltaics (BIPV), récupération d'énergie et portable.

Pour mieux cerner cet objectif, il nous a semblé intéressant d'organiser notre travail comme suit : Dans le premier chapitre nous présenterons la synthèse bibliographique sur la technologie des cellules photovoltaïques, dans le deuxième chapitre nous présenterons le matériel et méthodes puis dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats de tous nos travaux.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA TECHNOLOGIE DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES

I.1. Introduction

Tous les semi-conducteurs organiques ont en commun leur structure électronique basée sur des électrons π conjugués, ce qui se traduit par l'alternance de liaisons simples σ et doubles ($\sigma + \pi$) le long de la chaîne carbonée. Par comparaison aux systèmes saturés, la présence du système d'électrons π confère aux systèmes conjugués des propriétés originales telles que l'absorption, l'émission de la lumière, la génération et le transport de charges.

Le caractère donneur ou accepteur d'un semi-conducteur organique est déterminé par rapport à l'échelle d'électronégativité du matériau. Plus il est électronégatif, plus son caractère accepteur est affirmé, car il attire plus les électrons, qui vont occuper la LUMO (type n). Le matériau de type P est donc donneur. Par la position relative des HOMO (High Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de matériaux organiques différents, il est possible de les classer en Donneur (bon conducteur de trous) et Accepteur d'électron (bon conducteur d'électrons).

Un matériau est d'autant plus donneur que son potentiel d'ionisation est faible. Un matériau est d'autant accepteur qu'il possède une grande affinité électronique. L'historique des cellules photovoltaïques sera brièvement présenté pour la technologie basée du silicium et de façon plus détaillée pour la filière photovoltaïque organique

I.2. Etude théorique

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique semi-conducteur simple ou composé qui transforme la lumière en courant électrique continu par création de paires trou-électron et séparation des deux types de porteurs par un champ électrique né de la jonction de matériaux dopés différemment.

La découverte de l'effet photovoltaïque par Becquerel survient en 1839) [3], mais c'est en 1954 que la toute première cellule photovoltaïque voit le jour dans les laboratoires Bell. Le semi-conducteur utilisé est le silicium et il continue d'occuper environ 90% de la part du marché jusqu'à ce jour. Différentes technologies sont mises au point au fil des ans selon le domaine d'application.

Le silicium cristallin qui donne des valeurs record en termes de rendement de conversion de plus de 25% en laboratoire) [4]. Les rendements commerciaux sont de l'ordre de 17%, le meilleur rendement pour des panneaux produits en masse, mais cette technologie souffre de rendements médiocres sous une luminosité faible ou diffuse, en plus d'un coût de production élevé.

Le silicium multicristallin, qui est souvent produit en jetant du silicium fondu dans un creuset. Les cellules polycristallines supportent mieux les impuretés que les monocristallines. Elles sont moins coûteuses d'un point de vue énergétique et financier. Un rendement record de 19,6% en laboratoire était annoncé en 2010 par Mitsubishi pour une cellule 15x15cm. Le rendement commercial est de l'ordre de 14%.

Le silicium nanocristallin et amorphe donne accès aux applications flexibles. Il offre l'avantage d'être facilement déposable sur de grandes surfaces avec un fort coefficient d'absorption et de pouvoir fonctionner sous faible éclairage. Sa fabrication utilise moins d'énergie. Le rendement industriel est de l'ordre de 10% mais le principal inconvénient est la dégradation de ces performances avec le temps passé sous éclairage.

La technologie des couches minces utilisant les chalcogénures comme les matériaux à base de Tellure de Cadmium (CdTe) donne des rendements de l'ordre de 16,5% en laboratoire, avec une bande interdite de 1,45eV bien adaptée au spectre solaire [5] et un coefficient d'absorption élevé.

Toutefois, l'utilisation du cadmium pose un problème environnemental pour le développement de ces panneaux.

Les cellules multi jonctions III-V dites de troisième génération sont conçues pour absorber l'ensemble du spectre solaire. L'empilement obtenu par croissance épitaxiale permet de capter une grande partie du spectre solaire et conduit à une cellule qui fonctionne comme plusieurs cellules en série. Ces cellules permettent d'atteindre des rendements records de 40% sous lumière concentrée) [6], mais le coût de fabrication très élevé en raison du procédé et des matériaux utilisés fait que ces cellules ne sont utilisées que pour des applications spatiales.

Les cellules hybrides, aussi appelées cellules à colorant ou encore cellule de type Graätzel, sont composées de colorants organiques déposées sur une couche d'oxyde métallique de dioxyde de titane (TiO₂), le tout baignant dans un électrolyte le plus généralement liquide de

type I/I³⁻. Elle est considérée comme une cellule organique et son fonctionnement est basé sur le principe de la photosynthèse. Translucide, les modules s'intègrent particulièrement dans les habitats et les rendements sont de l'ordre de 10%) [7,8] avec un pic de 15% sur de petites surfaces. Les premiers sensibilisateurs étaient des complexes organométalliques à base de ruthénium ou d'osmium, puis des sensibilisateurs organiques comme les mérocyanines, les coumarines ou les phénothiazines ont été utilisés) [9]. Ces cellules ne font pas toujours l'unanimité car on leur reproche des problèmes de stabilité dans le temps face à la chaleur, ainsi que la consistance visqueuse de la couche active qui l'expose à des risques de fuites

La recherche pour la réalisation des cellules photovoltaïques organiques performantes ne s'est vraiment intensifiée que dans les années 1990. La découverte de C.W. Tang en 1986 qui a obtenu la première cellule photovoltaïque de rendement 1% en utilisant une hétérojonction organique composée de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et d'un dérivé de pérylène) [10] est une étape importante dans l'historique de l'électronique organique.

Les cellules photovoltaïques organiques présentent plusieurs avantages liés à la nature de ces matériaux mais le développement industriel de cette technologie prometteuse est freiné par des performances faibles par rapport aux autres filières du photovoltaïque. Dès lors, de nombreux travaux sont effectués sous différents axes notamment les études sur l'optimisation du semi-conducteur organique, des électrodes, des structures et morphologies des couches, les techniques de dépôt pour atteindre un rendement de l'ordre de 10% de nos jours.

Du point de vue technologique, différentes possibilités d'amélioration sont expérimentées par la modification de l'architecture. Les cellules monocouches organiques de rendement très faible sont utilisées pour l'étude des caractéristiques courant-tension des diodes) [11]. Les cellules bicouches avec utilisation de deux couches organiques séparées ont permis de favoriser la séparation des porteurs. Différents polymères sont testés pour la structure bicouche depuis la première publication en 1993) [12] sur MEH-PPV/C₆₀. Les rendements les plus élevés pour les cellules photovoltaïques organiques bicouches ont été obtenus avec des phtalocyanines de métal (MPc) et du C₆₀. Il est clair que la structure bicouche permet d'obtenir des rendements supérieurs aux cellules monocouches de type Schottky, mais avec cette configuration le domaine actif est limité et seuls les excitons proches de l'interface donneur-accepteur sont susceptibles de participer au photo-courant par dissociation.

Des travaux de recherche sur des structures bicouches alternatives sont effectués et d'autres sont toujours en cours pour l'optimisation du rendement mais pour améliorer la surface de contact, donc élargir le domaine actif, les cellules basées sur le concept de milieux interpénétrés (bulk heterojunctions) se révèlent comme une alternative plus importante. Les premières structures de ce type de mélanges ont été décrites par Hiramoto et al en 1991) [13]. Les travaux de solubilisation du C₆₀ par J.C. Hummelen en 1995 ont conduit à l'utilisation du PCBM [6,6]-phényl-C61- butyrate de méthyle dans les réseaux interpénétrés déposés à la tournette) [14]. Les travaux de Padinger et al) [15] sur le traitement postproduction de cellules photovoltaïques organiques composées de P3HT Poly(3-hexylthiophène) comme donneur et PCBM comme accepteur ont permis une amélioration significative de la densité de courant de court-circuit et de l'efficacité quantique externe (IPCE : Incident photon to collected electron efficiency). Ainsi de 2003 à nos jours, les cellules photovoltaïques organiques à réseaux interpénétrés (bulk-heterojunction) de P3HT : PCBM ont connu un regain d'intérêt et des rendements de conversion de l'ordre de 10 % sont annoncés.

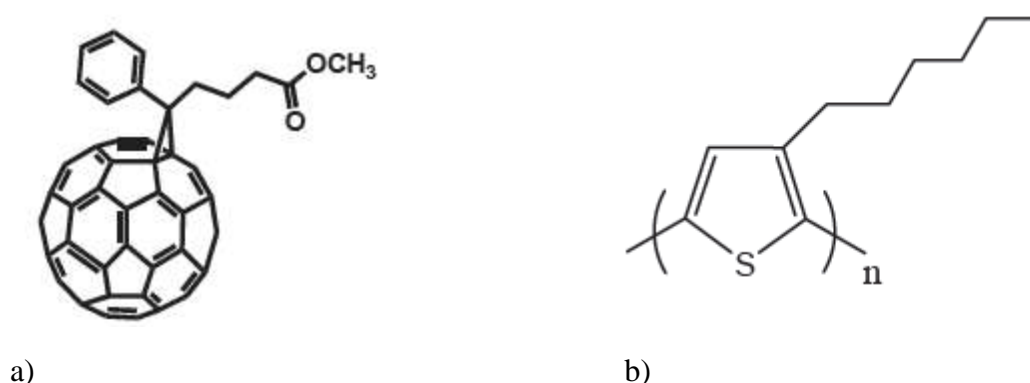


Figure I.1 : Structure chimique du PCBM (a) et du P3HT (b)

Les caractéristiques chimiques et électroniques du P3HT et du PCBM sont données dans le tableau ; Il s'agit essentiellement du gap énergétique E_g , des niveaux HOMO et LUMO de la température de transition vitreuse T_g et de la masse molaire moléculaire.

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques

	Formule	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)	M(g.mol ⁻¹)
P3HT-RR	(C ₁₀ H ₁₄ S) _n	-5,1	-3,4	1,7	37680
PCBM	C ₇₂ H ₁₄ O ₂	-6,1	-3,7	2,4	910

Le PCBM est un bon accepteur qui présente une grande stabilité et une bonne mobilité de charge. La mobilité dans le PCBM a été évaluée entre 2.10^{-3} et $4,5.10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [**16 ,17,18**] mais son spectre d'absorption présente un faible recouvrement avec le spectre solaire et il ne participe donc pas à la création d'exciton même s'il montre une bonne diffusion excitonique.

Les principales étapes de la conversion photovoltaïque dans une cellule organique sont résumées sur la figure I.3. Le phénomène photovoltaïque de conversion du rayonnement solaire en électricité est un processus complexe combinant dans le cas des structures organiques des mécanismes physico-chimiques diverses : optique avec l'absorption des photons dans la couche active ; électroniques avec la diffusion des excitons photogénérés et leur dissociation sous forme de paires électrons-trous ; électriques avec le transport et la collecte des charges à leurs électrodes respectives. Chacune de ces étapes est fondamentale pour le bon fonctionnement de la cellule. Ce processus va de l'excitation radiative d'une molécule (échelle microscopique) à la génération de puissance électrique (échelle macroscopique).

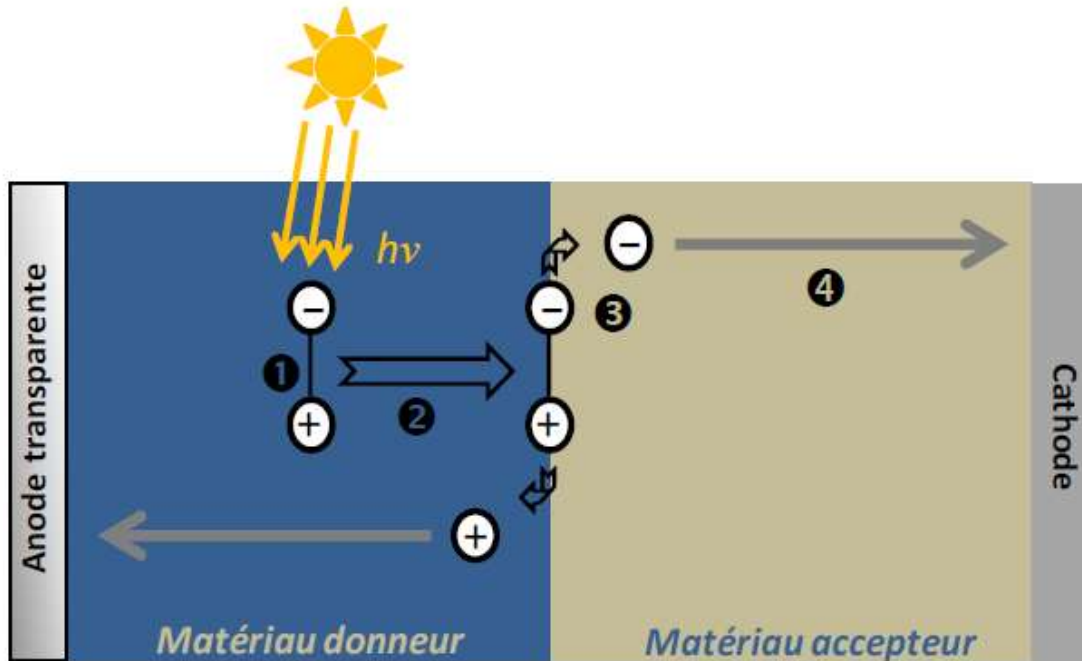


Figure I-2 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

I.3. Les différentes techniques de caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

1.3.1. La Méthode des 4 points

La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée et/ou la résistivité d'un semi-conducteur massif. Elle consiste en quatre pointes alignées (Fig.9.3), équidistantes d'une distance S petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, et qui appuient sur la surface de la couche. On envoie un courant I entre la pointe 1 et la pointe 4 et on mesure la ddp V entre les pointes 2 et 3, le rapport $\frac{V}{I}$ est lié à la résistivité en fonction des dimensions et la profondeur de l'échantillon.

La méthode 4 pointes (à bien distinguer de la méthode de Van der Pauw) est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes loin des bords de la couche à caractériser, et les aligner.

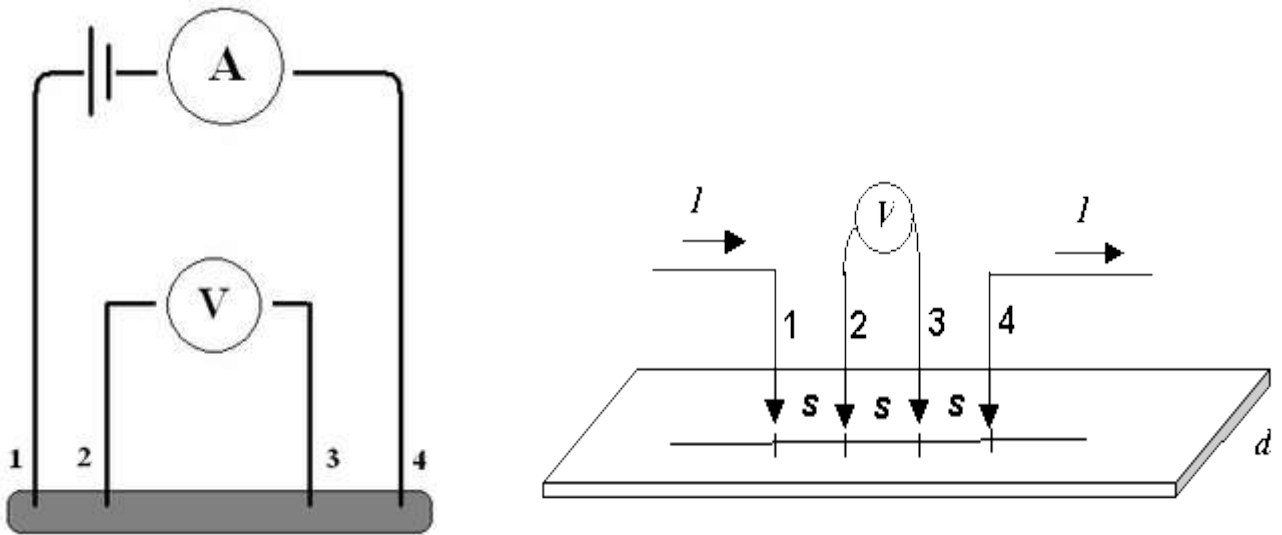


Figure I-3 : Schéma d'une mesure 4 pointes carrée par la méthode des quatre pointes

expérience de mesure de la résistance

Le courant est envoyé par un générateur de courant entre les pointes 1 et 4, tandis que la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3. Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon donne la résistance du tronçon entre les pointes 2 et 3.

Pour obtenir la résistivité de cette section, on est amené à intégrer les résistances infinitésimales entre la pointe 1 et les pointes 2 et 3.

En modélisant l'échantillon comme une plaque infinie, deux cas sont à envisager selon la nature des équipotentielles : la répartition des courants peut être à symétrie demi-sphérique ou cylindrique.

Pour le modèle d'une plaque infinie et une répartition de type cylindrique, donc pour une plaque peu épaisse, si e est l'épaisseur de la plaque, alors à une distance r de la source en 1, on aura en considérant la partie à droite de la pointe $dR = \frac{\rho}{\pi r e} dr$. Selon la distance entre les pointes, un facteur correctif de la résistance apparaîtra lors de l'intégration. Si les pointes sont à égale distance, on trouve $R = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I}$

Si la plaque présente de faibles dimensions devant sa longueur, le modèle de la pièce rectiligne homogène donne $R = \frac{U}{I}$ et $R = \rho \frac{L}{S}$ avec S correspondant à la section et L à la longueur de l'échantillon étudié.

I.3.3. La Méthode de Van der Pauw

Soit un rectangle dont les côtés sont numérotés de 1 à 4 en partant du bord supérieur, et en comptant dans le sens des aiguilles d'une montre. On injecte le courant entre deux points du bord 1 et on mesure la tension entre les deux points du bord opposé (bord 3). Le rectangle pouvant ne pas être strictement un carré nous effectuons une deuxième mesure en injectant cette fois-ci le courant entre les deux points du bord 4, et comme précédemment nous mesurons ensuite la tension entre les deux points du bord opposé (bord 2). Il suffit ensuite de calculer à l'aide de la loi d'ohm, le rapport V/I pour chaque configuration de mesures.

Nous obtenons ainsi $R_{AB,CD}$ et $R_{AC,BD}$.

$$\exp\left(-\frac{\pi e}{\rho} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi e}{\rho} R_{AC,BD}\right) = 1 \quad (E1.1)$$

Où e est l'épaisseur de la couche.

Une méthode de résolution consiste à calculer la résistance équivalente par la formule suivante

$$R_{eq} = \frac{\pi (R_{AB,CD} + R_{AC,BD}) FF}{2 \ln 2} \quad (E1.2)$$

FF étant le facteur de forme obtenu d'après la relation :

$$\text{Cosh} \left[\left(\frac{R_{AB,CD} - R_{AC,BD}}{R_{AB,CD} + R_{AC,BD}} \right) \frac{\ln 2}{FF} \right] = \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln 2}{FF} \right) \quad (E1.3)$$

Nous calculons ensuite la résistivité avec

$$\rho = R_{eq} e$$

La résistivité ρ est la solution de l'équation dite **équation de Van der Pauw** :

où e est l'épaisseur de la couche.

I.3.4. La méthode basée sur le modèle électrique

La caractéristique de cellules photovoltaïque est obtenue par l'analyse du profil courant-tension J-V du dispositif.

Pour accéder aux paramètres caractéristiques de la cellule notamment le J_{sc} ; V_{oc} ; FF ; P_m ; η ; R_s ; R_p ; nous procédons au tracé de la variation de la densité de courant en fonction de la tension dans l'obscurité et sous illumination.

Après la construction on obtient deux courbes superposables dont l'une représente la cellule sous illumination et l'autre la cellule sous obscurité. L'analyse de ces courbes permet non seulement d'extraire ces paramètres mais aussi d'évaluer les performances et le comportement électriques des cellules photovoltaïques organiques

La méthode de caractérisation basée sur le modèle électrique est choisie pour notre travail car

- Elle nous permet après acquisition des données sous différentes natures de par un tracé de courbe extraire des paramètres clés lesquels permettent d'étudier les performances et le vieillissement des cellules PVO
- Notre champs d'étude est réduit du fait que nous étudions que des cellules et non des modules cellulaires.

I.4. Présentation de la cellule organique dans la technologie des couches minces organiques

La découverte de la photoconductivité dans l'anthracène à la suite de la communauté scientifique a donné l'espoir d'une alternative par rapport aux difficultés liées à l'exploitation des matériaux inorganiques pour la conversion photovoltaïque. Pour la simulation des performances des cellules photovoltaïques organiques, notre choix s'est porté sur les cellules à base de P3HT(donneur) et de PCBM(accepteur), la différence d'affinité électronique entre les deux matériaux offre un taux acceptable de dissociation des excitons à l'interface. Les cellules simulées possèdent une structure hétérojonction en volume.

Ainsi On appelle P3HT_ poly (3-hexylthiophène), voire poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl) un polymère semi-conducteur de type *p* (donneur d'électrons). Structurellement, il appartient aux polythiophènes et est activement étudié dans le cadre de la conception de diodes électroluminescentes organiques et de cellules photovoltaïques en polymères performantes en mélangeant le P3HT avec un accepteur d'électrons pour avoir la conversion photovoltaïque, notamment avec le PCBM (matériau de type *n*) , des nanotubes de carbone ou des nanoparticules métalliques

Une cellule solaire se compose généralement d'une anode transparente, d'une couche active et d'une cathode ; ces couches possèdent une épaisseur d'une dizaine à une centaine de

nanomètres. Elles sont déposées sur un substrat épais, une plaque de verre dans la plus part des cas.

Pour l'anode nous allons utiliser l'oxyde d'indium-étain (ITO) qui est un mélange d'oxyde d'indium (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (SnO_2), dans la proportion massique de 90% du premier et de 10% pour le second. Ce composé présente une conductivité électrique et une transparence optique satisfaisante en couches minces. Le dépôt de l'ITO sera fait par évaporation sous vide.

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

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

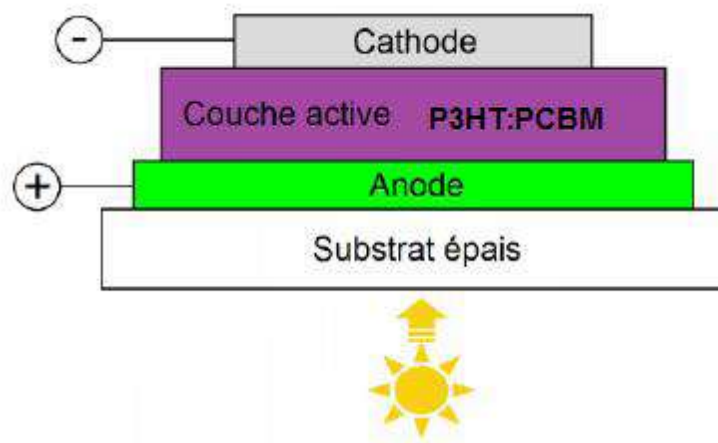


Figure I-4 : structure d'une cellule solaire organique

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

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

Tout l'intérêt de la structure hétérojonction en volume est l'augmentation significative des interfaces donneur/accepteur en formant un réseau interpénétré, un mélange nanométrique de deux matériaux, Le P3HT et le PCBM dans notre cas, cette structure est représentée dans la figure I.6.

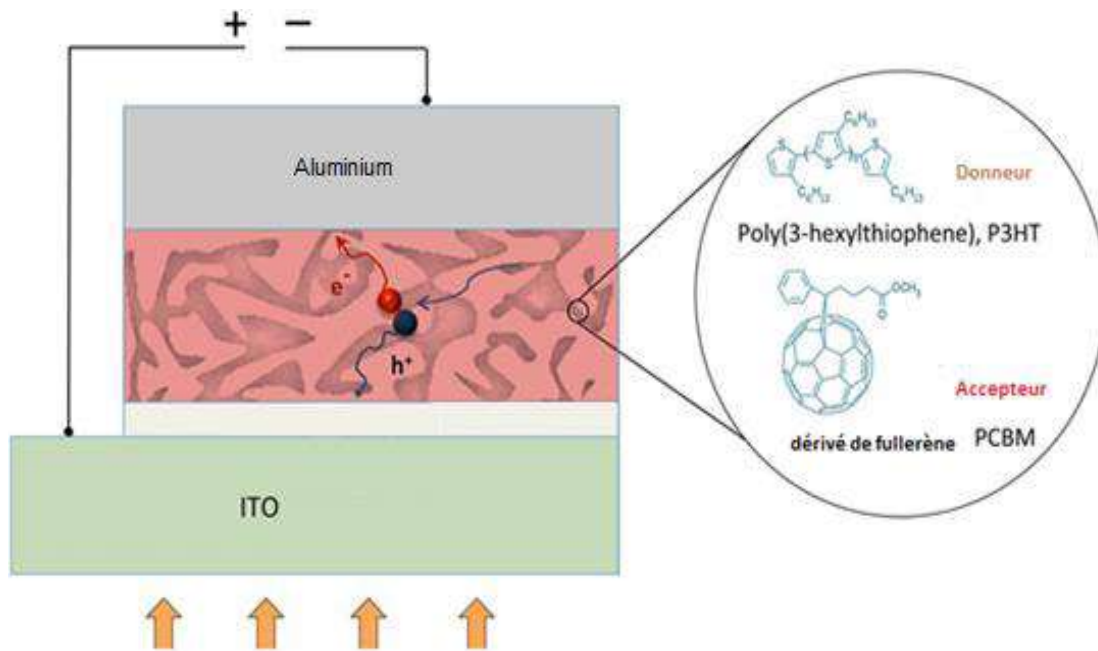


Figure I-5 : structure hétérojonction en volume d'une cellule solaire organique à base de P3HT/PCBM

I.5. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.

La conversion photovoltaïque est un processus photoélectronique qui fait intervenir l'interaction entre un photon (quantum d'énergie lumineuse) et un électron. On peut donc dire que le processus générique à cette conversion est l'effet photoélectrique décrit par Einstein en 1905 dans les annales de Physique. En réponse, les solides peuvent réagir de différentes façons, en produisant par exemple une photoconduction (conduction du matériau sous irradiation) ou un effet photovoltaïque, génération d'une tension sous illumination, ce dernier phénomène ayant été initialement présenté à l'Académie des Sciences par Antoine Becquerel en 1839. C'est l'effet photovoltaïque que l'on utilise aujourd'hui dans le cas des semi-conducteurs pour la conversion de l'énergie solaire en électricité. Nous allons décrire cet effet dans le cas particulier des cellules solaires organiques.

De façon générale, suite à l'exposition d'un semi-conducteur à un rayonnement optique, les porteurs de charge peuvent être générés par :

- Les transitions bande à bande (bande de valence – bande de conduction) des électrons.
- Les transitions d'électrons depuis des états localisés dans la bande interdite jusqu'à la bande de conduction, ou de la bande de valence à des états localisés vide du gap.
- La création des excitons, suivie de leur dissociation ou de leur ionisation. On précisera que les excitons sont des paires électron-trou, excitée par rapport à leur états de séparation : électron dans la bande conduction et trou dans la bande de valence ; cet états de séparation peut être obtenue sous l'effet d'un champs électrique (interne) qui attire (et sépare) dans des directions opposées les charges (électron et trou) constituant l'exciton ; dans cet état excitonique, l'électron et le trou sont liés par une force électrostatique (inversement proportionnelle à la permittivité diélectrique relative ϵ_r) importante dans les milieux organiques (où ϵ_r est petit et de l'ordre de 2) et bien inférieur à celle des semi-conducteur inorganiques ($\epsilon_r \approx 10$).

Majoritairement, le premier processus est rencontré dans les solides inorganiques cristallins ; le deuxième processus se rencontre dans les inorganiques amorphes, alors que le troisième est essentiel dans les solides organiques.

Quoi qu'il en soit, l'effet photovoltaïque requiert en fait 3 étapes :

- La photo-génération des charges (par l'un des trois mécanismes précédents).
- La séparation des charges photo-générées et leur transport (et éventuellement leur multiplication) aux bornes du composant
- La réalisation de contacts électriques aux électrodes où soit la tension V_{CO} est photogénérée en circuit ouvert, soit le courant I_{CC} est collecté en court-circuit

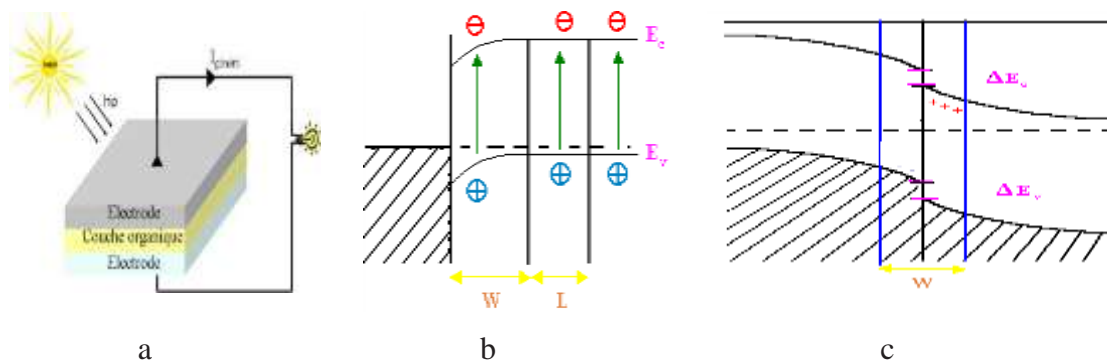


figure I-6 : (a) Cellule solaire organiques en structure sandwich, (b) Contact Schottky sous éclairement (c) contact Jonction p-n entre SC-p et SC-n.

Très schématiquement, une cellule solaire organique est une structure sandwich, représentée figure I-6-a, constituée d'une couche active organique qui absorbe la lumière et de deux électrodes. La lumière pénètre par l'anode qui est un oxyde conducteur transparent (l'ITO est le plus utilisé) sur un substrat transparent (verre ou couche barrière plastique souple), puis est absorbée par la couche active. Quand un photon est absorbé par la couche active, une paire électron-trou (qui constitue un exciton) est créée par l'excitation bande à bande d'un électron (de la bande de valence vers la bande de conduction). Il convient alors de séparer les deux charges de cette paire et de les acheminer vers leur électrode respective, le trou vers l'anode et l'électron vers la cathode. Pour assurer cette séparation il est donc nécessaire d'avoir recours à un champ électrique interne au dispositif, qui puisse compenser l'interaction coulombienne de la paire électron-trou. Ce champ électrique interne est disponible à la zone de charge d'espace créée soit à l'interface d'un contact métal semi-conducteur, et l'effet photovoltaïque est limité à la surface du semi-conducteur (il s'agit alors d'une diode Schottky, figure I-6-b-), soit à l'interface d'une jonction pn, et l'on obtient un effet photovoltaïque dans le volume du semi-conducteur, figure I-6-c-. Nous nous intéresserons plus particulièrement à cette deuxième option.

Un semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un film moléculaire ou polymère, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'une bande HOMO (pour « Highest Occupied Molecular orbital ») qui est l'homologue de la bande de valence pour les SC inorganiques, d'une bande LUMO (pour « Lowest Unoccupied Molecular Orbital »), l'homologue de la bande de conduction des SC inorganiques, et d'une bande interdite. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique, ou électronique plastique. Par organique, on entend que les molécules utilisées sont à base de carbone. On dit organique par opposition aux semi-conducteurs inorganiques comme le silicium ou l'arséniure de gallium par exemple. Les semi-conducteurs organiques offrent plusieurs avantages comme : légèreté, flexibilité, facilité de fabrication et l'auto-assemblage et jetable, mais cette technologie présente cependant une limitation due au temps de vie cela est dû à la sensibilité des matériaux organiques vis à vis de l'humidité et de l'oxygène, et parfois à la durée de vie des matériaux eux même.

Au préalable quelques précisions s'imposent sur la définition d'une jonction pn dans le cas des cellules solaires organiques. Dans la plupart des cas ces cellules solaires sont fabriquées à partir de matériaux non dopés. Pris isolément et dans le cas idéal (en l'absence de toute impureté) ces matériaux ne sont ni de type n, ni de type p. Bien que leur dopage soit possible, il est très difficile d'obtenir une jonction pn avec un seul de ces matériaux. Il est toutefois possible d'obtenir cette jonction par la juxtaposition de deux matériaux différents. Il s'agit dans ce cas d'une hétérojonction, où l'un des matériaux est « donneur » d'électrons et l'autre est « accepteur » d'électron. Une telle appellation ne peut s'établir qu'en comparant les niveaux d'énergie d'un matériau par rapport à l'autre.

Le matériau donneur a son niveau LUMO (lowest Unoccupied Molecular Orbital, ce qui correspond au bas de la bande de conduction) à un niveau d'énergie potentiel plus élevé que le matériau accepteur. Lors de la juxtaposition de ces deux matériaux, un électron dans la bande LUMO du matériau donneur, à proximité de l'interface, migrera préférentiellement vers le matériau accepteur dont la bande LUMO est à un potentiel inférieur.

Réciproquement, le matériau accepteur a son niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, ce qui correspond au haut de la bande de valence) à un niveau d'énergie potentiel plus bas que le matériau donneur. Lors de la juxtaposition de ces deux matériaux, un trou dans la bande HOMO du matériau accepteur, à proximité de l'interface, migrera préférentiellement vers le matériau donneur dont la bande HOMO est à un potentiel supérieur.

Il en résulte la création d'une charge d'espace similaire à celle que l'on rencontre dans une homojonction pn. En comparant cette hétérojonction avec l'homojonction figure I-4-b, il apparaît que l'accepteur d'électron agit comme un semi-conducteur de type n, et le donneur d'électron comme un semi-conducteur de type p. Du point de vue de la physique, la formation de la jonction pn est explicable de la même manière que pour les semi-conducteurs inorganiques : les matériaux (donneur et accepteur) étant considérés comme intrinsèques, leur niveau de Fermi respectifs se trouvent au milieu de la bande d'énergie interdite. La mise en contact des deux matériaux conduira donc à un alignement des niveaux de Fermi avec création d'une charge d'espace à l'interface.

La conversion de la lumière en électricité par une cellule photovoltaïque organique peut être schématiquement résumée en 4 étapes :

- l'absorption d'un photon conduisant à la formation d'un état excité du matériau organique avec la création de pair électron-trou localisée en forte interaction (exciton).

- la diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation.
- la dissociation de l'exciton et la création de porteurs de charges libres.
- le transport des charges (trous et électrons) dans chacun des matériaux organiques et la collection des charges aux électrodes.

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. Ces différentes étapes sont détaillées ci-après et illustrées par la Figure I-13.

I.5.1. 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-13 :). 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).

I.5.2. 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-13). 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 [19], elle est beaucoup plus courte dans les organiques avec une valeur de 5,5 nm pour les polythiophènes par exemple [20,21]. 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.

I.5.3. 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-14 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-13). 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 ECT est inférieure à l'énergie initiale de l'exciton E_{ex} [22]. 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.

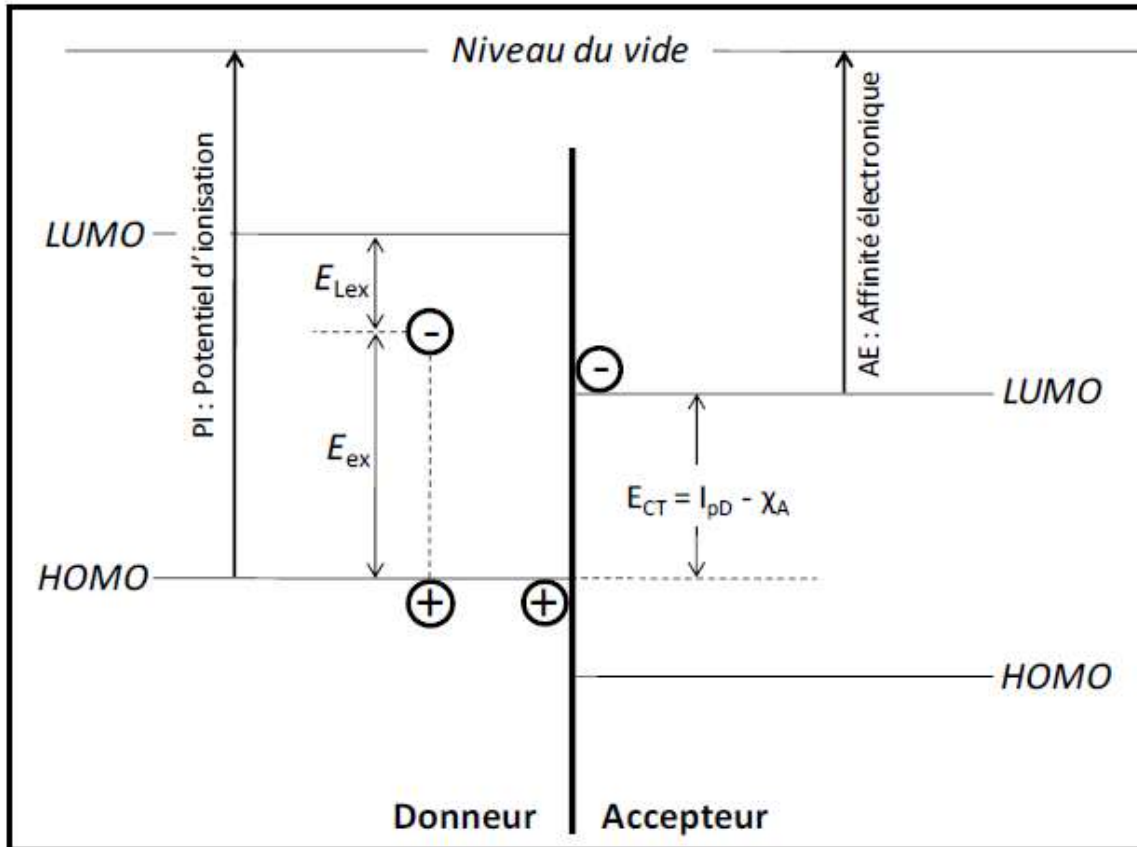


Figure I-7 : Conditions de dissociation de l'exciton ($E_{ex} > PI - AE$)

I.5.4. Transport des charges jusqu'aux électrodes

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges électriques vers les électrodes (Figure I-13). Les propriétés de transport des matériaux organiques ont été discutées par Schott [23]. 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 ($\approx 2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [26] et du poly(3-hexylthiophène) ($\approx 0,7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [24]. 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[25]. 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 [27]

I.6. Caractérisation électrique des Cellules photovoltaïques

I.6.1. Circuit des cellules photovoltaïques

I.6.1.1. Cellules idéale

Le fonctionnement d'une cellule solaire peut être modélisé en considérant le schéma électronique équivalent ci-dessous (figure I-10). Nous pouvons considérer le cas d'une cellule idéale comprenant d'une source du courant et une diode en parallèle. La source du courant I_{ph} représente le photo- courant (généré) et la branche de diode un courant I_D .

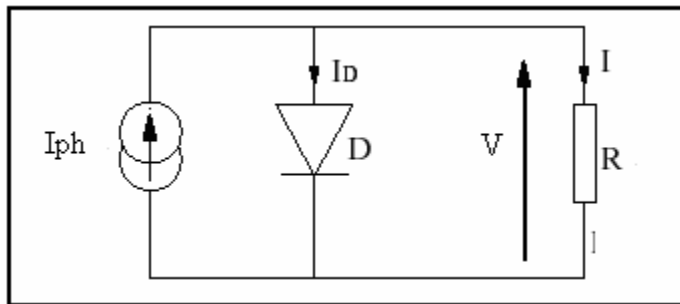


Figure I-8 : Schéma électrique d'une cellule solaire idéale

Le courant délivré par la cellule photovoltaïque éclairée sur une charge R s'écrit :

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

I_{ph} : photo- courant générée.

I_D : Courant traversant la diode.

$$I_D = I_s \left[\exp \left(\frac{V_D}{V_s} \right) - 1 \right] \quad (E1.4)$$

$$V_D = KT/q \quad (E1.5)$$

q : charge de l'électron.

K : la constante de Boltzmann.

V_T : tension thermique.

I_s : courant de saturation.

V_D : tension à la borne de la diode.

T : température absolue (en kelvin).

Dans l'obscurité, une cellule solaire organique suit le comportement d'une diode classique. Selon que la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension de seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante. Le courant I_D dans la diode suit une équation de type Schottky

$$I_D = I_s \left[\exp \left(\frac{eV}{nKT} \right) - 1 \right] \quad (E1.6)$$

Avec I_s : le courant de saturation sous polarisation inverse ; q : la charge de l'électron ; k : la constante de Boltzmann ; T : la température et n : le facteur d'idéalité ($1 < n < 2$, le cas idéal étant $n=1$).

D'où

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp \left(\frac{V_D}{V_s} \right) - 1 \right] \quad (E1.7)$$

I.6.1.2. Modèle réel d'une cellule photovoltaïque

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte des effets résistifs, des recombinaisons, des fuites vers les bords.... doivent être pris-en

Considération. Le modèle mathématique du générateur photovoltaïque est basé sur le circuit équivalent. Ce circuit est représenté sur la figure (...) par un générateur de courant I_{ph} , une diode et deux résistances R_s et R_{sh}

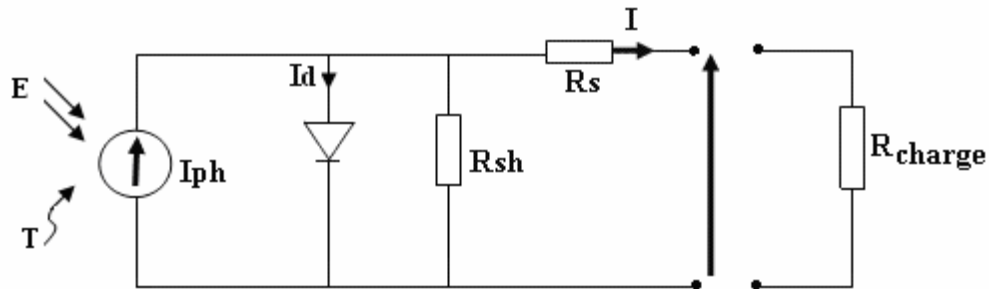


Figure I-9 : Schéma électrique réel d'une cellule photovoltaïque

Selon le schéma équivalent d'une cellule solaire dans La figure

$$I = I_{ph} - I_D - I_p \quad (E1.8)$$

$$I_p = \frac{V_D}{R_{sh}} = \frac{V + I.R_s}{R_{sh}}$$

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp \left(\frac{V + I R_s}{A V_T} \right) - 1 \right] - \frac{V + I R_s}{R_{sh}} \quad (E_{1.9})$$

I.6.2. Circuit équivalent

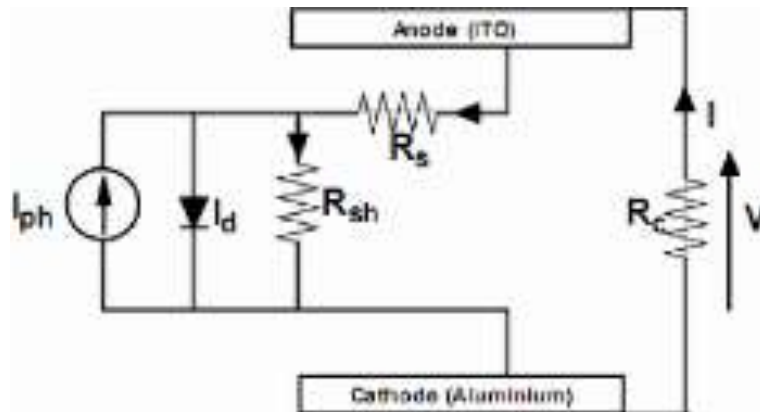


Figure I.10: Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque réelle sous éclairement

I.6.3. Détermination numérique des paramètres clés

La densité de courant (J), la tension du circuit ouvert et la relation qui les lie

D'après la loi des nœuds et des mailles la densité de courant devient :

$$J = -J_{ph} + J_{diode} + J_p \quad (E_{1.10})$$

$$V_{diode} = V - J R_s A \quad (E_{1.11})$$

$$J_p = \frac{V_p}{R_p A} = \frac{V_{diode}}{R_p A} \quad (E_{1.12})$$

A désigne l'aire de la cellule photovoltaïque, J_{diode} (J_p) et V_{diode} (V_p) désignent respectivement la densité de courant et la tension à travers la diode (la résistance R_p)

En utilisant l'expression analytique du courant-tension à travers la diode on a :

$$J_{diode} = J_s \left[\exp \left(\frac{e V_{diode}}{n K B T} \right) - 1 \right] \quad (E_{1.13})$$

On montre que les caractéristiques courant-tension global s'écrit :

$$J = \frac{1}{1 + R_s / R_p} \left[J_s \exp \left(\frac{V - J R_s A}{n K B T / e} \right) - 1 \right] - \left(J_{ph} - \frac{V}{R_p A} \right) \quad (E_{1.14})$$

Dans cette expression, k_B désigne la constante de Boltzmann, T la température en kelvin et e la charge élémentaire [2]. Cette équation doit être résolue numériquement étant donné que V et J ne sont pas séparables à moins que R_s soit suffisamment petit.

Une autre option de résolution est d'introduire de nouvelles variables (V' , J') en relation linéaire avec (V, J) suivant les équations

$$V' = V - J R_s A \quad (E1.15)$$

$$J' = \left(1 + \frac{R_s}{R_p}\right) J - \frac{V}{R_p A} \quad (E1.16)$$

Ce changement de variable permet d'obtenir une expression plus simple de J' en fonction de V' qui traduit le cas de cellule solaire idéale soit une diode en parallèle avec une source de courant. Par conversion linéaire inverse, on déduit J et V une fois J' et V' déterminées.

Ainsi en exploitant l'expression de l'équation (E 1.7) et les définitions, on peut accéder par traitement numérique à certains paramètres notamment J_{sc} , V_{oc} , R_s , R_p , FF .

Pour $V = 0$ on obtient J_{sc} par

$$J_{sc} = - \frac{1}{1 + R_s/R_p} \left\{ J_{ph} - J_s \left(\exp\left(\frac{|J_{sc}| R_s A}{n k T / e}\right) - 1 \right) \right\} \quad (E 1.17)$$

Des deux relations précédentes, on peut noter qu'une valeur faible de R_p et une valeur élevée de R_s vont contribuer à diminuer considérablement la valeur de la tension en circuit ouvert V_{oc} et de la densité de courant de court-circuit.

Entre autre il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule ($V=0$). 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 de charge et de la température.

La densité de courant J_{sc} représente le courant I_{cc} délivré par la cellule divisé par sa surface. Elle est exprimée en mA/cm². Cette densité de courant est fournie par le dispositif sans application de tension aux bornes de ce dernier. Ce paramètre dépend principalement de la densité de charges photogénérées et de leur mobilité dans le matériau.. La densité de courant est donnée par l'équation (E 1.18)

$$J_{sc} = n e \mu E / S \quad (E 1.18)$$

Où :

n la densité de porteurs de charges (positives et négatives)

e la charge élémentaire

μ la mobilité

E le champ électrique interne

S la surface de la cellule

Il faut noter que la densité de courant J_{sc} dépend aussi de la mobilité des porteurs de charges libres dans la couche photo-active. Il en résulte que la densité de courant prend en compte l'ensemble des matériaux (donneur/accepteur) constituant la cellule solaire (ce qui limite l'épaisseur de la couche). Le faible gap énergétique et la mobilité élevée des matériaux représentent généralement les facteurs essentiels pour améliorer la densité de courant. Des études ont montrées que la morphologie de la couche photo-active a un impact direct sur la densité de courant J_{sc} et sur le rendement de conversion $\eta\%$

La tension du circuit ouvert (Voc)

Ainsi en exploitant l'expression de l'équation (E1.7) et les définitions, on peut accéder par traitement numérique à certains paramètres notamment le Voc

$$J = \frac{1}{1+R_s/R_p} [J_s \exp\left(\frac{V-JR_sA}{nKBT/e}\right) - 1] - \left(J_{ph} - \frac{V}{RpA}\right) \quad (E 1.19)$$

Pour $J=0$ dans cette relation on en déduit l'expression suivante contenant Voc

$$V_{oc} = n \frac{KT}{e} \ln \left\{ 1 + \frac{J_{ph}}{J_s} \left(1 - \frac{V_{oc}}{J_{ph}RpA} \right) \right\} \quad (E 1.20)$$

Le facteur de forme

Le fill factor est déterminé par rapport à V en cherchant la condition pour laquelle la dérivée du produit $J.V$ est nulle dans la zone $0 < V < V_{oc}$. Il n'existe pas de relation analytique permettant de déterminer directement FF mais certains travaux comme celui de Shockley et Quesser [39] donnent quelques conditions d'obtention du fill factor idéal (R_s nul et R_p infini)

I.6.3.1. Puissance débitée P

La puissance fournie par la pile est donnée par le produit $V \times I$:

$$P = V \times I = V \times \left[I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{V+I.R_s}{A.VT}\right) - 1 \right] - \frac{V+I.R_s}{R_{sh}} \right] \quad (E 1.21)$$

Cette puissance est maximum au point P_m (Figure. (I-12)) Défini par :

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0$$

$$P_m = V_m \times I_m = FF \times V_{oc} \times I_{cc} \quad (E1. 22)$$

La résistance série R_s et la résistance de shunt ou parallèle R_p

- En utilisant la relation globale de la caractéristique courant-tension, on montre par dérivation que :

$$\left(\frac{dJ}{dV}\right)^{-1} \approx R_s A + \frac{nV_T}{J} \approx R_s A \quad (V \gg V_{oc}) \quad (E 1.23)$$

$$\left(\frac{dJ}{dV}\right)^{-1} \approx R_p A + R_s A \approx R_p A \quad (V \ll -nV_T \text{ et } J_{ph} R_s A \ll nV_T) \quad (E 1.24)$$

Avec $V_T = \frac{kT}{e}$ la tension thermique ou thermique voltage

R_s et R_p sont déterminés sur la courbe J-V respectivement dans les sens passant en régime d'injection et bloquant en régime de collecte (voir fig.1.11)

R_s : est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux.

R_{sh} : est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques.

A : Facteur de qualité

La résistance série rend compte de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact semi-conducteur-métal. Sa valeur est déterminée par l'inverse ($1/R_s$) de la pente de la caractéristique I(V) pour une tension V égale a V_{OC} (figure I-35). La résistance shunt traduit la présence de courants de fuite dans la diode dus a la recombinaison des porteurs a proximité des sites de dissociation des charges (a l'interface D/A et aux électrodes) et à la possible existence de fuite initiée par des inhomogénéités géométriques des couches. La valeur de la résistance shunt est égale a l'inverse ($1/R_{sh}$) de la pente de la caractéristique au point de court-circuit

($V=0$) (figure I-17).

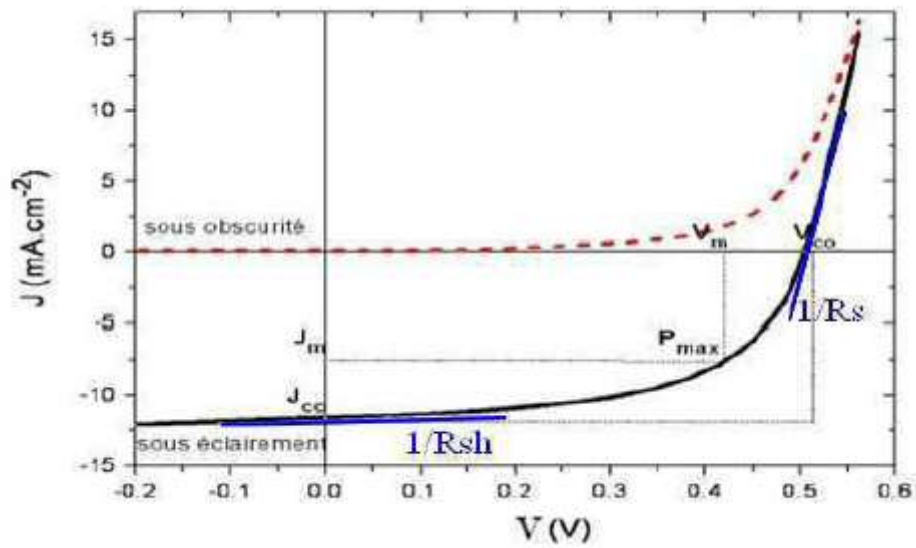


Figure I-11 : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées

Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Une cellule photovoltaïque idéale est caractérisée par une résistance série nulle et une résistance shunt égale à l'infinie [5].

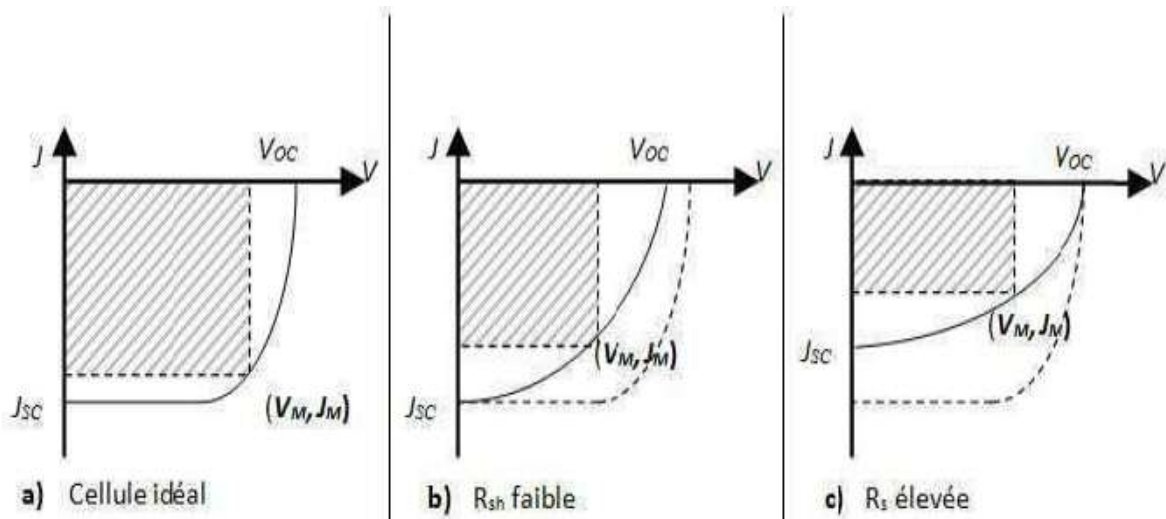


Figure I-12 : caractéristiques J-V d'une cellule solaire sous illumination : a) Cellule idéal ($R_s = 0$, $R_{sh} = \infty$), b) Cellule avec faible R_{sh} , c) Cellule avec forte R_s

CHAIPTRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Etude Pratique : fabrication des cellules photovoltaïques organiques

Cette section détaille les étapes du processus de fabrication des cellules solaires organiques.

II.1.2. Les substrats utilisés

Le substrat servant de support à la cellule est en verre ($3 \times 3 \text{ cm}^2$). Les verres utilisés sont de minces lamelles pourvues d'un film d'ITO d'une épaisseur de 85 nm et d'une résistivité de $15 \Omega \cdot \text{sq}$. Ces verres-ITO sont fournis par la société Naranjo. Un schéma des motifs d'ITO sur verre est donné à la figure II.3.

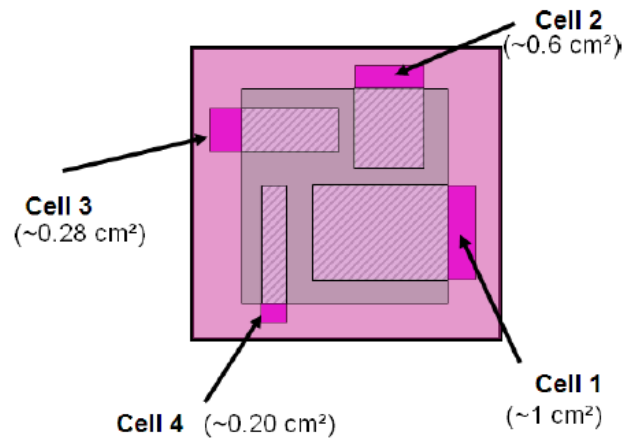


Figure II.1 : Schéma représentatif du dispositif photovoltaïque final présentant la cathode vers le haut (en gris) et les 4 anodes partiellement recouvertes.

II.1.3. Processus de nettoyage

Il est nécessaire de procéder à un nettoyage minutieux de ces substrats avant d'entamer les étapes suivantes, dans le but de s'affranchir de tout résidu susceptible d'altérer l'uniformité des dépôts polymères et par conséquent la performance du dispositif. La procédure de nettoyage s'exécute en 5 étapes :

- nettoyage au RBS (agent concentré liquide alcalin moussant à base de tensio-actifs) 30 minutes au bain à ultrasons;
- eau distillée 10 minutes au bain à ultrasons afin de se débarrasser des résidus de détergent;

- acétone 10 minutes au bain à ultrasons;
- isopropanol 20 minutes à 70°C;
- séchage sous flux d'azote

Une fois les substrats correctement nettoyés, on les soumet à un traitement UV-ozone pendant 10 à 15 minutes. Ce traitement a pour but d'améliorer la qualité de mouillage de la solution sur les substrats en créant des radicaux -OH hydrophiles (provenant de l'action combinée UV-ozone surface ITO). Cette tâche est réalisée au moyen d'un four à rayonnements UV dans lequel un flux d'oxygène est injecté, l'ozone étant alors formé par interaction entre cet oxygène et le rayonnement UV.

II.1.4. Dépôts des films du PEDOT : PSS et de P3HT : PCBM

- PEDOT : PSS

Le PEDOT-PSS est déposé par spincoating. La vitesse de spincoating est de 4000 rpm pendant 30 secondes. Ces conditions mènent à une épaisseur de dépôt d'environ 30 à 40 nm. Avant de procéder au dépôt du film, il est nécessaire de soumettre la solution de PEDOT-PSS au bain ultrasons pendant 15 minutes afin de favoriser la suspension individuelle des molécules en solution. La solution est ensuite filtrée avant dépôt. Ces deux précautions permettent d'assurer la formation d'un film uniforme sur toute la surface du substrat. Après ce dépôt, l'échantillon est placé dans une étuve à 100°C pendant une heure au minimum afin d'évaporer l'eau restant dans le film. Un vide primaire peut être réalisé dans l'étuve pour favoriser cette évaporation.

- P3HT : PCBM

La préparation de la solution s'effectue en boîte à gants, i.e. sous atmosphère inerte (N₂) dépourvue d'oxygène et de vapeur d'eau pour disposer d'une solution efficace de référence qui puisse s'adapter à toute condition de dépôt. La couche active est composée du mélange de semi-conducteur organique P3HT: PCBM. Les proportions correspondent à un rapport en masse entre ces deux matériaux est de 1: 0.7. La concentration de la solution en P3HT est de 12,5 mg/mL. Le choix de la concentration est important car elle conditionne l'épaisseur de la couche active lors du spincoating. Les quantités adéquates de polymère et de PCBM sous forme solide sont mises simultanément en solution dans du chlorobenzène. La solution est ensuite chauffée à 50°C et sous agitation pendant une nuit pour permettre une bonne

solubilisation des matériaux. Elle est ensuite filtrée avant le dépôt (seuil de rétention du filtre : $0.45\mu\text{m}$) afin d'éviter le dépôt d'agrégats partiellement dissous.

Les vitesses imposées pour les différentes étapes du spincoating sont :

- 500 rpm durant 2 secondes (phase d'accélération);
- 700 rpm durant 30 secondes;
- 500 rpm durant 90 secondes, afin de s'assurer d'avoir une bonne évaporation du solvant et de figer la morphologie du film d'épaisseur 100nm.

L'épaisseur optimale de la couche active est déterminée par un compromis d'optimisation entre l'absorption (film épais) et transport (film mince).

II.1.4.1. Dépôt de la cathode

Cette étape consiste à déposer sous vide par évaporation successive une couche d'ytterbium (20 nm) et une couche d'aluminium (200 nm) sur la couche active. Des masques sont positionnés sur les cellules de manière à laisser de l'espace sur les pourtours du verre pour une connectique anodique externe. L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couches minces. Le matériau à déposer est évaporé sous vide dans une enceinte hermétique, le vide favorisant l'évaporation. Tous les systèmes d'évaporation sont équipés d'une chambre dans laquelle sont placés la source et l'échantillon, d'une pompe pour faire le vide et d'une source d'énergie pour l'évaporation. Dans la méthode *thermique* que nous avons utilisée, le matériau à déposer est placé dans un creuset qui est chauffé par effet Joule. Le matériau évaporé se dépose de manière uniforme, l'homogénéité spatiale du dépôt étant, entre autres, garantie par la rotation du plateau soutenant le support

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer les variations de masse et donc la vitesse de croissance des couches.

II.1.4.2. Le recuit

La dernière étape du processus de fabrication consiste à recuire les cellules. Cette opération vise à abaisser la résistance de série en favorisant l'ohmicité des contacts aux électrodes, et le

transport des trous par la cristallisation partielle du P3HT. La température de recuit est fixée à 150°C et la durée de recuit à 10 minutes pour certains films et 140°C avec 15 minutes pour d'autres. Cette différence de traitement se justifie par le fait que les batches de PCBM et P3HT utilisés ne sont pas toujours identiques. L'éventuelle formation de micro-aiguilles polycristallines se traduit par l'opacification de la couche d'aluminium, nous permettant ainsi de suivre ce phénomène. La diffusion du PCBM, négative pour les performances du dispositif, est grandement diminuée par l'ajout de la couche d'Yb entre le film actif et la cathode.

Le post traitement thermique permet une meilleure structuration du polymère au sein du film photoactif, ce qui augmente la mobilité des charges.

La dernière étape du processus est la connectique qui est réalisée avec de la laque d'argent, composé liquide, qui après avoir été appliqué aux zones de contact va sécher et durcir pour réaliser une soudure. Cette technique de connectique est utilisée sur la plupart de nos cellules avant la réalisation d'un support plus élaboré qui diminue les effets liés aux résistances de contact. Les échantillons fabriqués comportent par substrat quatre cellules photovoltaïques. On identifie sur l'échantillon ces cellules par quatre anodes figure 4a et une cathode commune figure 4b. Une étude de vieillissement effectuée sur ces cellules sous différents climats présente une variation analogue des rendements de conversion photovoltaïque [18]



Figure II.2 : face anode et face cathode des substrats

II.2. Méthode de la caractérisation électrique et technique d'extraction des paramètres

II.2.1. Description de la méthode choisie pour la caractérisation électrique

La détermination des caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques est faite à partir de la courbe densité de courant en fonction de la tension $J(V)$. On distingue deux types de courbe $J(V)$ (ou bien $I(V)$), sous obscurité et sous éclaircissement

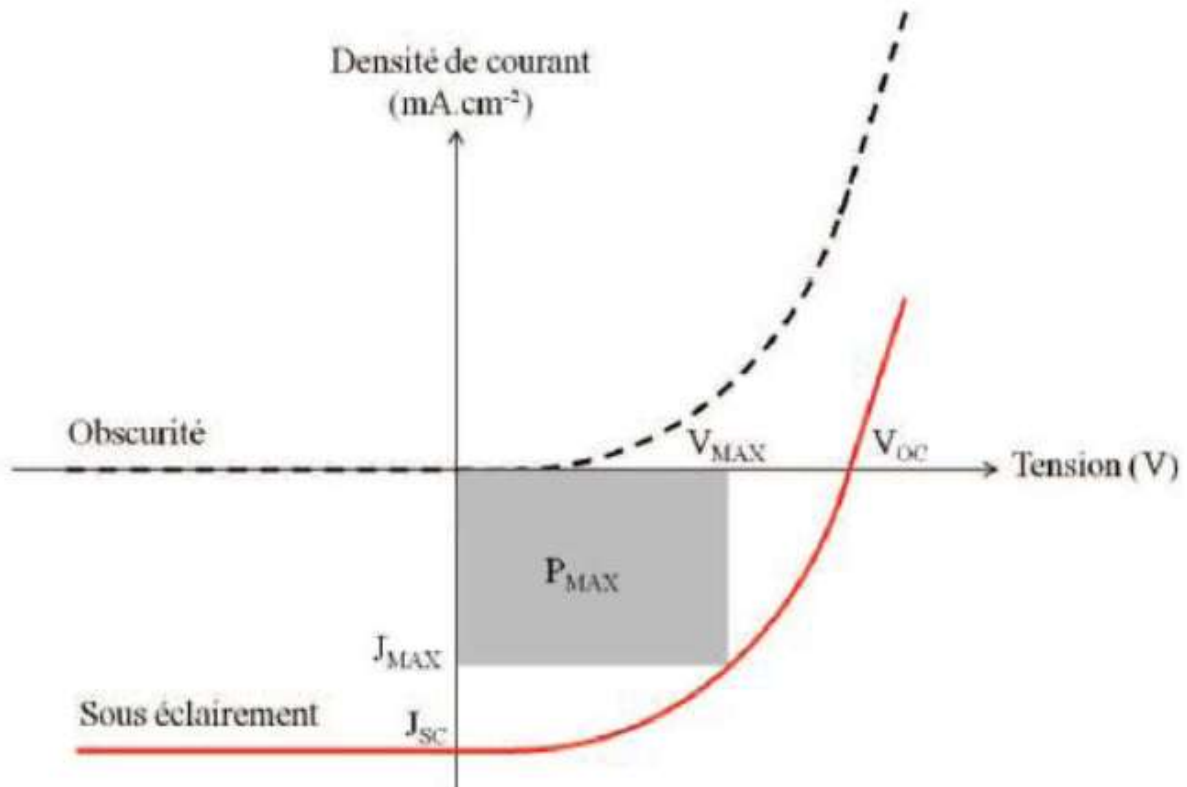


Figure II.3 : Caractéristique $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité (pointillés) et sous illumination (trait continu)

La caractérisation de cellules photovoltaïque est obtenue par l'analyse du profil courant-tension $J-V$ du dispositif ; dans le cas des modèles PVO c'est une méthode qui permet de tracer la courbe caractéristique $I=f(V)$ ou $J = f(V)$ où I représente l'intensité du courant, J la densité du courant et V le voltage.

Les données issues de l'acquisition sont traitées dans le logiciel origin pro8 puis de ce traitement nous obtenons deux différentes courbes plus ou moins superposables :

- La première en noir pointillée décrit le comportement de la cellule sous obscurité. dans ce cas la cellule solaire suit le comportement d'une diode classique. Si la tension appliquée est supérieure ou inférieure à la tension seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante ;

La courbe sous obscurité permet de qualifier la qualité de la jonction et d'extraire le paramètre de la diode comme la résistance série (inverse de la pente de la courbe à forte tension) et parallèle (inverse de la pente de la courbe autour de l'origine).

- La seconde courbe qui est en rouge décrit le comportement de la cellule sous illumination. cette dernière caractéristique ne passe plus par l'origine comme celle obtenue sous obscurité (voir fig II.4).

De cette courbe plusieurs paramètres clés sont susceptibles d'être déterminés

II.2.2. Détermination expérimentale des Paramètres des cellules photovoltaïques

Le tracé de la variation du courant en fonction de la tension, à la fois dans le noir et sous éclairage, permet d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque. La Figure II.5 donne deux exemples de caractéristiques $J(V)$, dans le noir et sous éclairage.

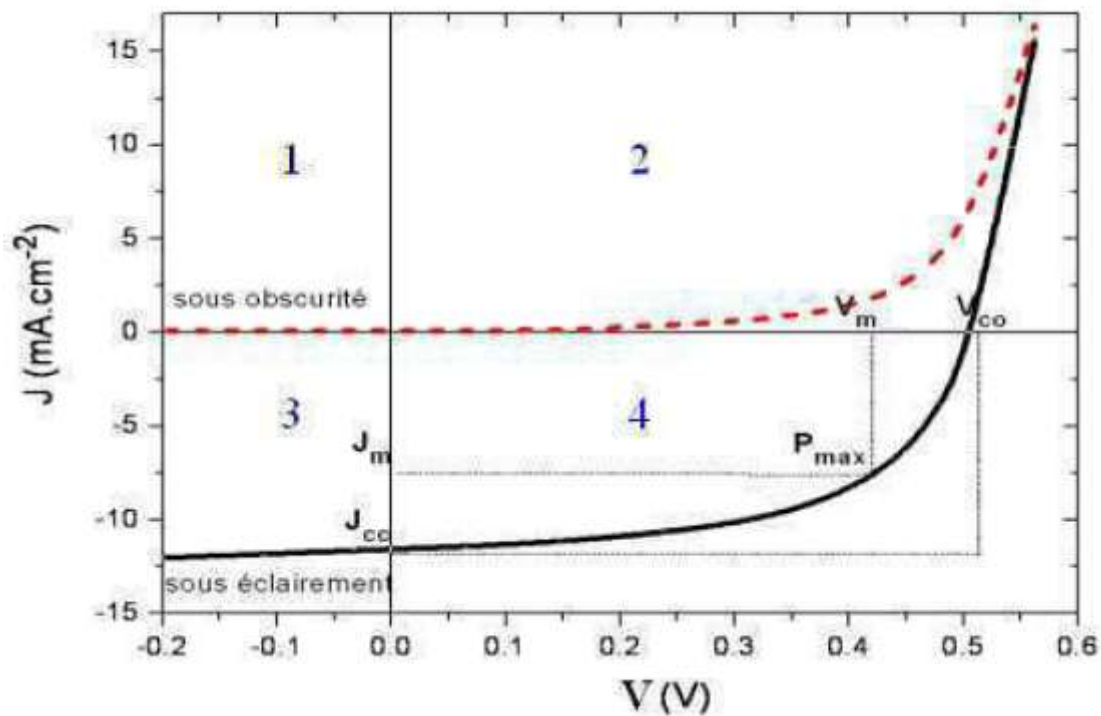


Figure II.4 : Caractéristique densité de courant- tension d'une cellule photovoltaïque J(V)

On partage la courbe caractéristique de la densité de courant-tension d'une cellule Photovoltaïque J(V) en quatre zones en fonction de la valeur du produit $J \times V$:

Zone 1 : $V < 0$ et $J > 0$, la puissance est négative : cette zone ne correspond a aucun régime de fonctionnement.

Zone 2 : $V > 0$ et $J > 0$, la puissance est positive : cas d'une diode qui laisse passer le courant suite à l'application d'une polarisation. Dans ce cas le nombre de charges injectées est largement supérieur aux charges photogénérées.

Zone 3 : $V < 0$ et $J < 0$, la puissance est positive : cas d'un photodecteur. Le transport des charges injectées est défavorisé par la nature des semi-conducteurs. Le courant mesuré, qui a le même sens que la polarisation, est issu uniquement des charges photogenerées ce qui garantit la sensibilité du détecteur.

Zone 4 : $V > 0$ et $J < 0$, la puissance est négative : l'énergie fournie par la cellule alimente le circuit extérieur, c'est le cas des cellules photovoltaïques. A l'obscurité, le produit $J \times V$ est toujours positif car la cellule photovoltaïque ne produit pas d'énergie.

Le trace de la variation de la densité de courant en fonction de la tension d'une cellule photovoltaïque (Figure I-33), dans l'obscurité et sous illumination, permet d'accéder à bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant. Ces paramètres sont la densité de courant de court-circuit J_{sc} , la tension à circuit ouvert V_{oc} , et le facteur de forme FF. Chacune de ces grandeurs permet de comparer des cellules différentes, éclairées dans des conditions identiques.

Les paramètres de la cellule PV qui peuvent être extraits de la courbe sous éclairement sont :

II.2.2.1. La densité du Courant de court-circuit

- La densité de courant de court-circuit (J_{sc}) qui est égale au courant maximal débité par la cellule lorsque la tension appliquée est nulle, divisé par la surface active correspond à la superposition de l'électrode, la couche active éclairée et la contre-électrode.

Cette valeur est obtenue sur l'intersection de la courbe sous illumination et l'axe des densités de courant (J) (voir figure II.5)

II.2.2.2. Tension à circuit ouvert V_{oc}

La tension de circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend de la barrière d'énergie, de la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.

La tension de circuit ouvert (V_{oc}), mesurée lorsqu'aucun courant ne traverse la cellule, est quant à elle étroitement liée à la structure du dispositif.

Elle est obtenue au point d'intersection de la courbe sous illumination et l'axe des tensions (V) (voir figure II.5)

II.2.2.3. Puissance débitée P

La densité de puissance maximale (P_{MAX}) par unité de surface fournit sous éclairement correspond à la valeur maximale du produit de la tension par la valeur absolue de la densité de courant.

Expérimentalement elle est déterminée par deux méthodes :

- Premièrement il est déduit à partir de la courbe caractéristique $J = f(V)$

En effet après le tracé de la courbe on cherche sur celle sous illumination un rectangle formé avec sa première pente. La puissance maximale est donc obtenue au niveau de cette pente qui

projetés permet d'avoir la densité de courant maximale sur l'axe des J et la tension maximale sur l'axe des V (voir figure II.5);

- La seconde méthode expérimentale consiste à construire la courbe caractéristique $V \cdot J = f(V)$

De cette courbe on cherche son pic qui projeté suivant les différents axes permet d'obtenir la tension maximale et la puissance maximale (voir figure II.5)

II.2.2.4. Facteur de forme

Le Facteur de remplissage, ou facteur de forme (FF) est le rapport des aires de ces deux rectangles, Il permet de juger de la qualité d'une cellule photovoltaïque et est défini comme le rapport entre le point de puissance maximum et le produit courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert suivant :

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{V_m \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

J_{sc} et V_{oc} représentent la densité de courant en court-circuit et la tension circuit ouvert. J_m et V_m représentent la densité et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule.

Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique $J = f(V)$ ressemble à celle d'une source idéale. Dans le cas limite $FF=1$, la puissance extraite de la cellule est maximale.

Le FF permet d'avoir une idée sur la qualité de la courbe $J(V)$, théoriquement égale à 0.25 pour un comportement résistif et 1 pour un comportement rectifiant. Pour augmenter la puissance absorbée il faut que la valeur de FF soit proche de 1. Le FF peut être influencé par certains paramètres comme la résistance aux interfaces de la cellule et la mobilité des porteurs de charge [28-29].

II.2.5. Le rendement η

Nous pouvons définir le rendement d'une cellule photovoltaïque comme le quotient de la puissance maximale et de la puissance lumineuse reçue par la cellule. Cette puissance lumineuse correspond au produit de l'aire de la cellule par l'ensoleillement.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}$$

avec : - P_{\max} , la puissance maximale délivrée par le dispositif ;

- P , la puissance incidente ;
- J_{SC} , le courant de court-circuit
- V_{OC} , la tension de circuit ouvert ;
- FF , le facteur de forme

Ces grandeurs permettent de comparer des dispositifs différents, éclairés dans des conditions identiques (puissance, répartition spectrale, température).

NB : $P_{in}=0.1W/cm^2$

Le rendement maximum 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 de masse d'air AM1,5 ; d'où la valeur $0,1W/cm^2$ pour P_{in} [30].

Cas pratique

Mesures I-V :

Nous avons effectué une mesure I-V (**Figure II.5**) pour déterminer les performances de la cellule, à l'aide du banc de mesure décrit précédemment.

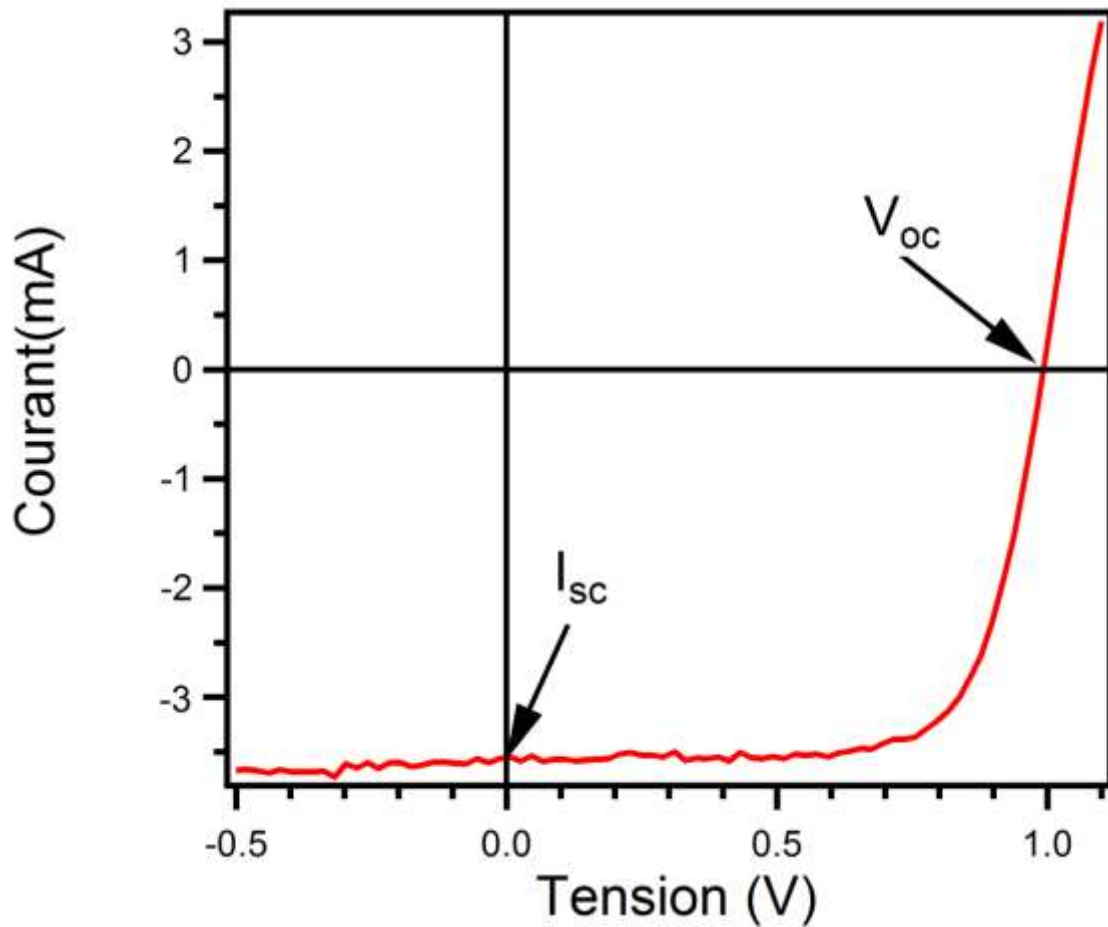


Figure II.5 : Caractéristiques courant-tension sous éclairnement.

La figure ci-dessus présente la courbe I-V obtenue pour une cellule solaire sous éclairnement de $100\text{mW}/\text{cm}^2$. On a obtenu un courant de court-circuit de 3.6 mA et une tension de circuit ouvert de 1.1 V pour une surface active de 0.3 cm^2 . A partir de la caractéristique sous éclairnement, on peut extraire d'autres grandeurs caractéristiques comme la densité de courant de court-circuit, la puissance maximale fournit et le facteur de forme

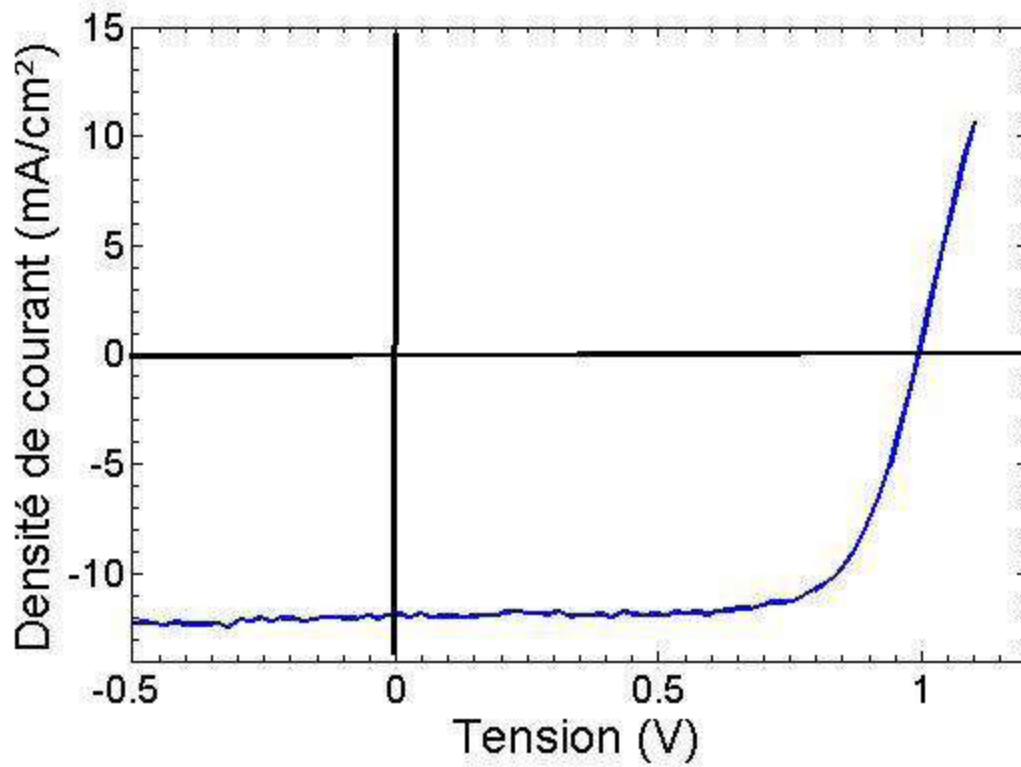


Figure II.6 : Caractéristiques densité de courant-tension sous éclairnement.

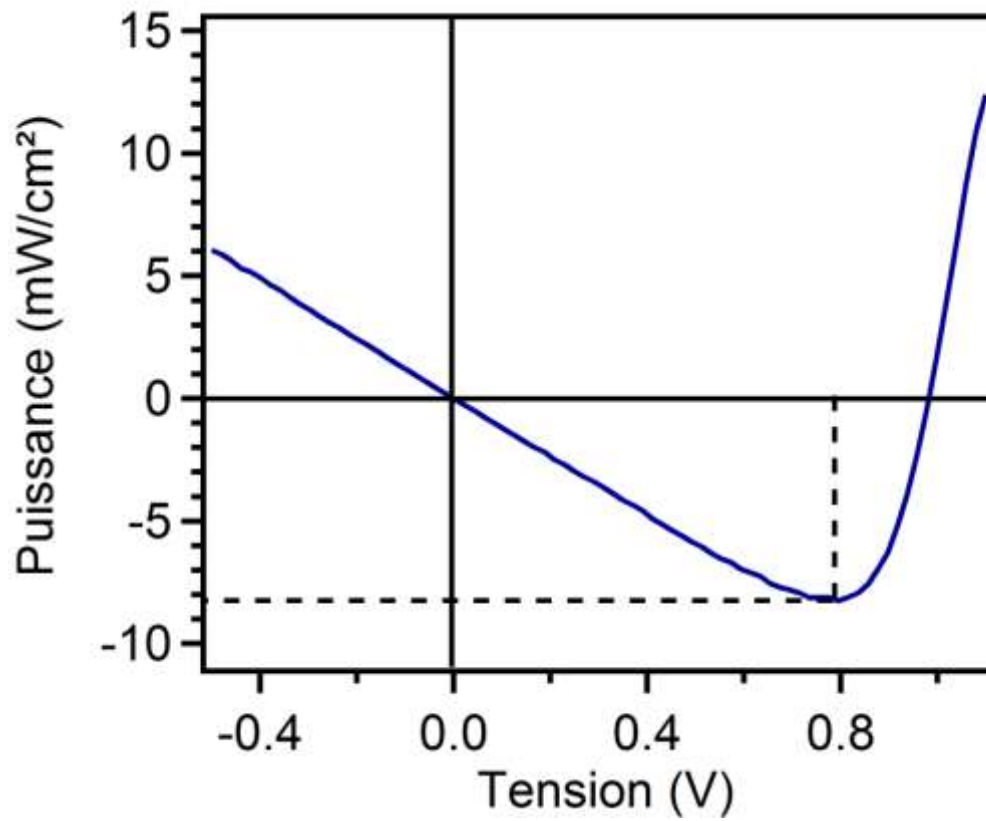


Figure II.7 : Variation de la puissance fournit en fonction de la tension.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

A partir de la méthode de caractérisation basée sur le modèle électrique, nous l'avons appliqué aux cellules différentes sous différents milieux, nous avons ensuite extraire les différents paramètres suscités et enfin nous avons pu à partir de ces paramètres physiques comparer les performances de ces cellules suivant ces milieux étudiés.

III.1. Application de la méthode choisie à la comparaison des paramètres électriques des dispositifs avec sous atmosphère inerte et à 150° recuit puis sous air avec les mêmes conditions de recuit

La compréhension du comportement caractéristique des matériaux serait importante dans l'application photovoltaïque. Nous avons décrit dans cette section la comparaison des paramètres électriques des dispositifs avec différents environnements de spincoating et de recuit. Chaque dispositif a pour des cellules avec la zone différente respectivement 0.20cm²; 0,3 cm²; 0.6cm² et 1cm². Nous présentons d'abord sur la figure I.1. la caractéristique J-V de la cellule de 0,2 cm² du dispositif recuit dans l'atmosphère ambiante et avec une couche active spinciée dans l'air. La figure III.1 montre la caractéristique J-V du dispositif réalisé sous atmosphère d'azote inerte. Les différentes valeurs sont représentées sur la figure différente.

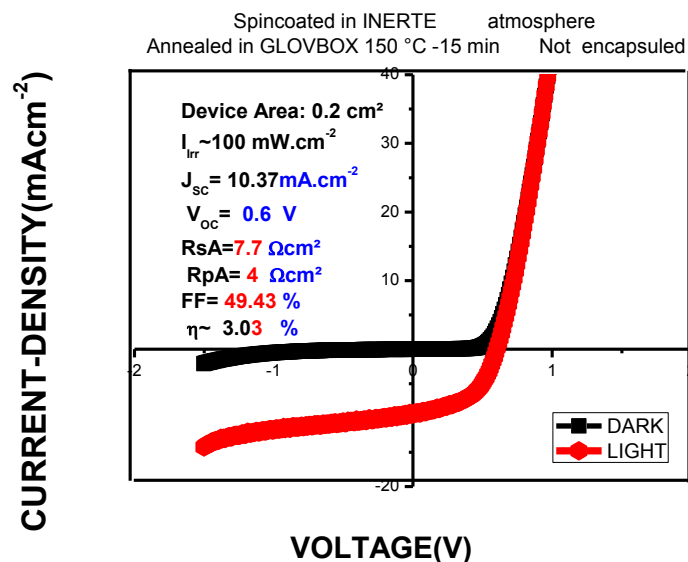


Figure III-1 : Caractéristique J-V de la cellule N2 inerte

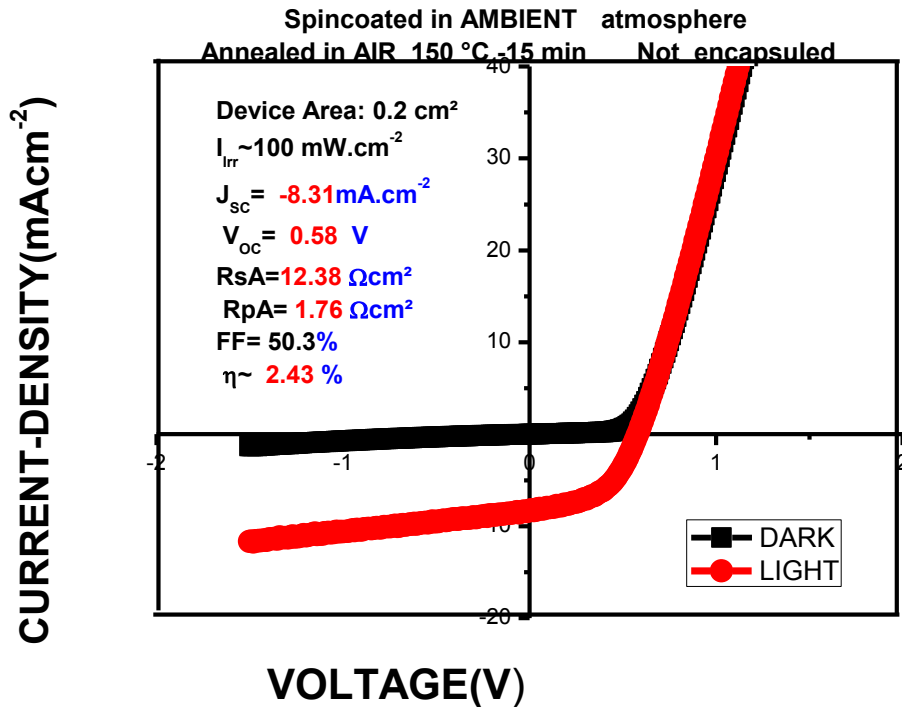


Figure III-2: J-V caractéristique de la cellule de l'air

Des résultats en comparaison aux cellules on constate que pour la cellule Cell4 pendant que son J_{sc} est faible la R_s est élevée et le FF est faible tandis que pour la fig III.2 pendant que la R_s est élevé le J_{sc} est faible

Ainsi on peut conclure que la diminution de la densité de courant de court-circuit peut être directement corrélée avec l'augmentation de la résistance série de l'appareil faite dans l'air par rapport à celle fabriquée par N₂ et cela affecte aussi l'efficacité de conversion de puissance (η). Cette légère diminution de J_{sc} peut être un attribut oxygène qui peut créer un état de piège à la fois dans P3HT et PCBM, ce qui augmente le taux de recombinaison des porteurs dans le film composite [31]

Avec des performances comparatives initiales, les dispositifs fabriqués à l'air restent à approfondir tout en se dégradant pour déterminer l'impact spécifique de l'oxydation du P3HT sur les performances dans le temps.

III.2. Application à l'Analyse des paramètres des cellules de différentes surfaces à un recuit de 145° sous air et dont la caractéristique est mesurée sous irradiation

III.2.1. Cellule de 0,3 cm² (Cell3) sous recuit 145°

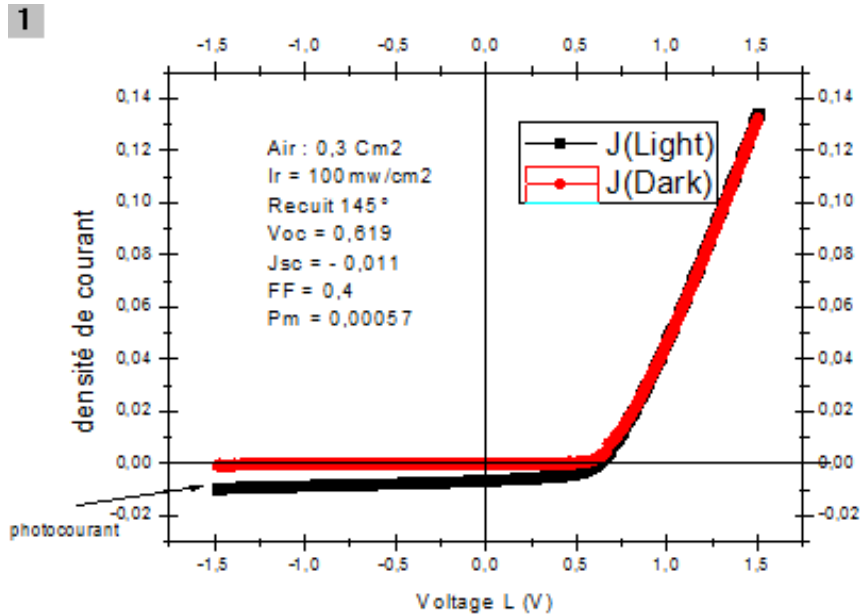


Figure III-3: J-V caractéristique de la cellule C3 (0,6cm²) sous air avec recuit 145°

III.2.2. Cellule de 0,6 cm² (Cell2) sous recuit 145°

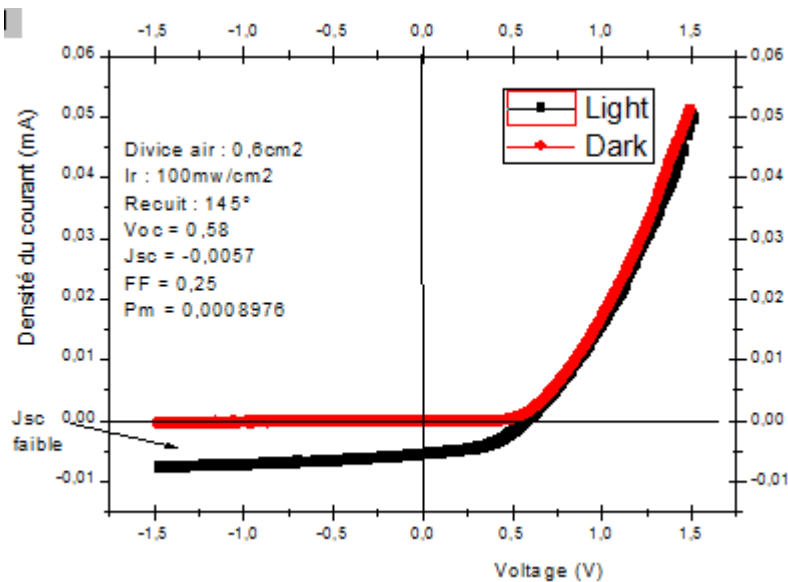


Figure III-4: J-V caractéristique de la cellule C2 (0,6cm²) sous air avec recuit 145°

III.2.3. Cellule de 1 cm² (Cell1) sous recuit 145°

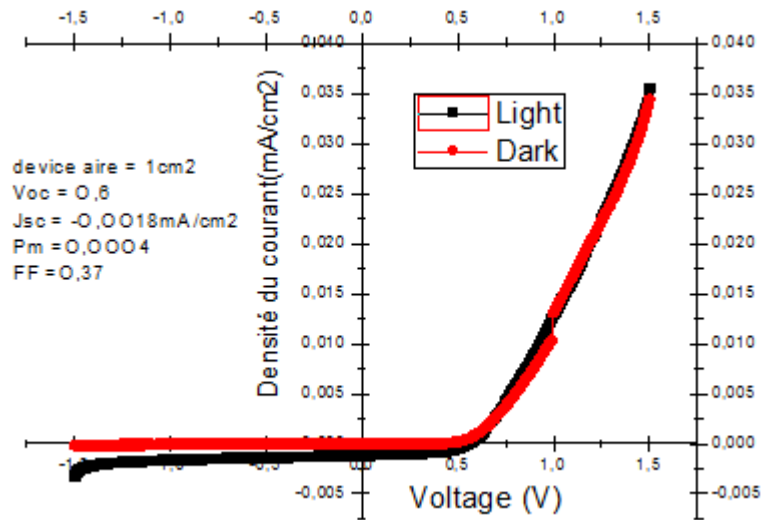


Figure III-5: J-V caractéristique de la cellule C1 (1 cm²) sous air avec recuit 145°

III.2.4. Cellule de 0,32 cm² (Cell4) sous recuit 145°

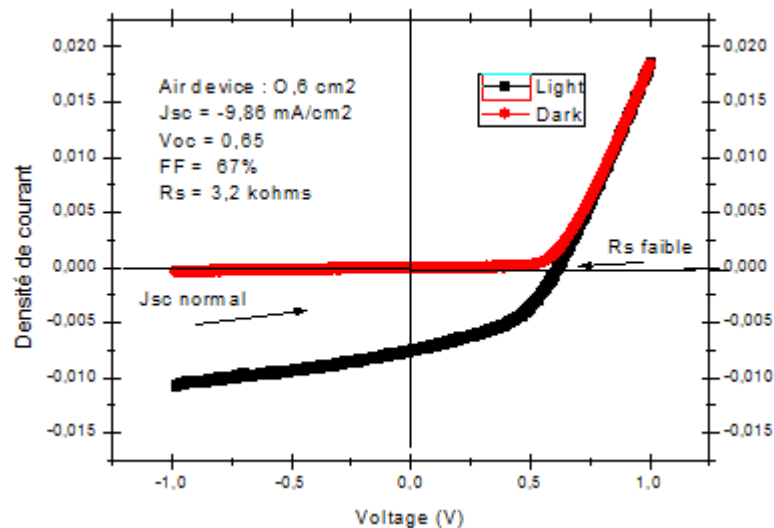


Figure III-6: J-V caractéristique de la cellule C4 (0,2 cm²) sous air avec recuit 145°

De l'analyse de ces quatre cellules aux deux autres précédemment étudiée on peut conclure que la température de recuit permet de diminuer la résistance en ce sens que les deux premières cellules soumises sous un recuit de 150° a donné les meilleures performances que les quatre autres recuits à 145°

De plus nous avons remarqué que plus la est élevée, la densité de courant à tendance à tendre vers zéro

III.3. Analyse des paramètres des cellules recuit dans l'air avec diverses conditions

Pour la deuxième section de l'enquête, nous nous concentrons sur la cellule de 0,20 cm²; C1 et cellule de 1cm²; C2 sous air et sous azote inerte

TABLEAU III.1: PARAMÈTRES ÉLECTRIQUES POUR CELLULE RECUIT DANS L'AIR AVEC DIVERSES CONDITIONS DE DÉPÔT (N₂; AIR)

	Air-Air	Air-Air	N ₂ -Air	N ₂ -Air
	C1	C2	C1	C2
V_{oc}(V)	0,54	0,55	0,57	0,59
J _{sc}	-6,9	-7,2	-7,9	-6,4
FF	43	47	38	39
R _{sA}	25	20	28	29
R _{pA}	17	13	4	6
η(%)	1,6	1,9	1,7	1,5

TABLEAU III.2 : Paramètres électriques pour cellule recuit dans l'air avec diverses conditions de dépôt (n₂; air)

	N ₂ - N ₂		Air-N ₂	Air-Air
	C1	C2	C1	C2
V _{oc}	0,56	0,56	0,55	0,56
J_{sc}	-6,5	-7,2	-6,9	-7,9
FF	38,5	38	40	51
R _{sA}	40	27	30	8
R _{pA}	5	4,5	14,5	6
η	1,4	1,5	1,5	1,5

L'impact du spin-coating en atmosphère ambiante apparaît sur la ligne 2 du tableau 1: diminution du Voc. La diminution du Voc pendant l'étape de dépôt en fonctionnement dans l'air est à attribuer à la perturbation des niveaux électroniques à l'interface entre les matériaux formant le mélange, notamment avec le P3HT oxydé.

L'impact du post-recuit en atmosphère ambiante apparaît sur la ligne 4 du tableau 2: augmentation de la JSC. L'augmentation du JSC dans l'air lors du recuit émerge d'un effet

combiné du dopage du P3HT lors de l'oxydation améliorant ses propriétés conductrices et l'auto-organisation de la morphologie du mélange vers une meilleure infrastructure pour le transport de charge. Afin de confirmer les observations précédentes. Nous répétons l'expérience avec l'échantillon différent de taille et nous concentrons la mesure électrique sur la cellule C2 de 1cm². Les résultats sont représentés sur le tableau 3.

Tableau III. 3 : Paramètres électriques pour cellule recuit dans l'air avec diverses conditions de dépôt (n₂; air)

	N ₂ -N ₂	Air-Air
V_{OC} (V)	0,59 ± 0,2	0,52 ± 0,01
J_{SC} (mA.Cm²)	-8 ,1 ± 0,4	-9±1
FF	50±2	49±1
η	2,4±0,2	2,2±0,1
R _S A (ΩCm ²)	4,0±0,4	3,7±0,7
R _P A (KΩcm ²)	6±1	6±1

Le résultat fondamental est que le fonctionnement dans l'air montre mieux J_{sc} et opérant dans N₂; meilleur Voc. La meilleure efficacité énergétique est pour la cellule N₂, mais comparable à l'efficacité énergétique avec cellule fabriquée à l'air.

Sur la figure 6, nous présentons un résultat avec un test de durée de vie accélérée avec la cellule fabriquée à l'air afin de tester l'efficacité de notre système de dépôt de couche atomique. Ce n'est pas une encapsulation rigide

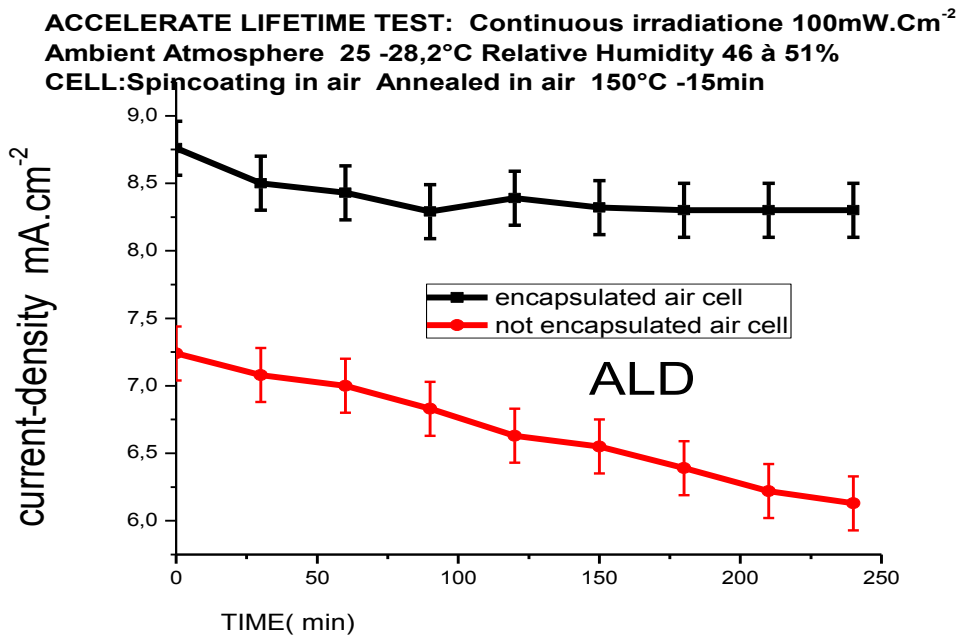


Figure III-7 : Accélérer le test de durée de vie de la cellule 1cm² fabriquée à l'air, encapsulée et non encapsulée

Les performances des appareils fabriqués à l'air se comparent aux performances des appareils fabriqués dans des conditions de haute technologie pour tester les efficacités du protocole de base de fabrication à l'Université d'Abomey-Calavi où la portée est d'obtenir un protocole de fabrication complet. Le dispositif fabriqué dans l'air ne donne pas la haute valeur pour la performance, mais cette condition essentiellement de l'environnement de fabrication n'accélère pas la dégradation par rapport aux dispositifs fabriqués en N₂. Il sera donc possible d'installer un processus de fabrication au Bénin avec quelques équipements pour des activités de recherche

En sommes nous pouvons retenir de toutes ces expériences que La densité de courant court est le photocourant produit par la cellule solaire lorsqu'aucune polarisation n'est appliquée. J_{sc} est influencé par les conditions d'irradiation, la zone d'exposition, la mobilité des porteurs de charge, la température, les résistances parallèles et série du circuit. Son optimisation dépendra de la morphologie des films. L'utilisation de structures composites correspondant à des hétérojonctions en volume augmentant la surface de l'interface donneur-accepteur, l'absorption, l'optimisation de la récupération du spectre solaire des matériaux, et les mécanismes de transport au sein des couches actives et des interfaces du dispositif, mobilité

dans les films minces organiques. La tension en circuit ouvert est la tension appliquée en polarisation directe pour annuler le photocourant [3 ;9]. Voc est déterminé par la nature des matériaux, il est également influencé par la résistance du circuit et les conditions d'irradiation

CONCLUSION GENERALE

Les cellules photovoltaïques organiques les plus performantes reposent aujourd'hui sur des couches à base de mélanges de polymères semi-conducteurs qui forment un réseau interpénétré à caractère respectivement donneur et accepteur d'électrons. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la caractérisation électrique de ces nouveaux modèles de cellules organiques particulièrement le P3HT : PCBM. Les travaux effectués après l'étude théorique de base sur la physique des semi-conducteurs organiques nous ont permis d'abord de comprendre les différentes étapes de fabrication de cellule photovoltaïque organique sur verre de structure ITO /PEDOT-PSS /P3HT : PCBM/Yb/Al, ensuite les techniques de caractérisation en général et principalement la caractérisation basée sur le tracé de courbe $J = f(V)$. Enfin des modules constitués de cellules de petite surface ont été fabriqués sous air et sous azote et leurs performances comparées. Pour les matériaux utilisés pour les différents dispositifs la valeur attendue de tension en circuit ouvert V_{oc} se situe entre 0,6 et 0,7 volts, valeur prédite théoriquement.

Enfin cette maîtrise de caractérisation nous a permis de réaliser l'application à l'Analyse des paramètres des cellules de différentes surfaces à un recuit de 145° sous air et dont la caractéristique est mesurée sous irradiation de même l'application de la méthode choisie à la comparaison des paramètres électriques des dispositifs avec sous atmosphère inerte et à 150° recuit puis sous air avec les mêmes conditions de recuit.

REFERENCE BLIOGRAPHIQUE

- [1] A. Moliton, *Les sources de lumières, traité d'optoélectronique*, J. P. Goure, Ed. Paris, 2001.
- [2] S. Yoo, "Organic solar cells based on liquid crystalline and polycrystalline thin films," in *Thèse de doctorat de philosophie*. Université d'Arizona, 2005, p. 36.
- [3] A. E. Becquerel, *Compte rendu de l'Académie de sciences*, vol. 9, pp. 561-567, 1839.
- [4] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, and F. Ferrazza, *Applied Physics Letters*, vol. 73, p. 1991, 1998.
- [5] J. -C. Muller, *Techniques de l'Ingénieur*, p. dossierBE8579.
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Reserach and Applications*, p. 61, 2008.
- [7] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, pp. 269-277, 2000.
- [8] M. K. Nazeeruddin, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 1613-1624, 2001.
- [9] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 481, p. 183, 1986.
- [10] F. T. Reis, et al., *Journal Non Crystalline Solids*, vol. 599, pp. 338-340, 2004.
- [11] H. Spanggaard and F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar cells*, vol. 83, pp. 125-146, 2004.
- [12] M. Hiramoto, H. Fukusumi, and M. Yokoyama, *Appl. Phys.Lett.*, vol. 58, p. 1062, 1991.
- [13] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, vol. 270, pp. 1789-1791, 1995 progress in Photovoltaics.
- [14] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mat.*, vol. 13, p. 85, 2003.
- [15] R. Pacios, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 4764, 2003.
- [16] H. Hoppe and N. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 07, pp. 1924-1945, 2004.
- [17] K. M. Coakley and M. D. McGehee, *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 4533-4542, 2004.

- [18] M.B.AGBOMAHENA, O.Douhéret, B.Kounouhewa, C.Awanou, A.Vianou, R. Lazzaroni, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol117, pp. 93-97, 2013
- [19] Y. Nagamune, H. Watabe, F. Sogawa et Y. Arakawa, *Applied Physics Letters* **1995**, *67*, 1535
- [20] M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M.R. Andersson et O. Inganäs, *Physical Review B* **2000**, *61*, 12957
- [21] J.E. Kroeze, T.J. Savenije, M.J.W. Vermeulen et J.M. Warman, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7696
- [22] P. Peumans, A. Yakimov et S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 3693
- [23] M. Schott, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics* **2000**, *1*, 381
- [24] 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
- [25] M.J. Panzer et C.D. Frisbie, *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 1051
- [27] J.O. Haerter, S.V. Chasteen, S.A. Carter et J.C. Scott, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 164101
- [28] D. Gupta, S. Mukhopadhyay and K. S. Narayan, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, , **94**, 1309,(2010).
- [29] M.-S. Kim, B.-G. Kim and J. Kim, *Applied Materials & Interfaces*, **1**, 1264,(2009)
- [30] Seunghyup Yoo. Cellules solaires organiques basées sur des couches minces cristallines et polycristallines liquides, Thèse de doctorat, université d'Arizona, (2005).
- [31] C.J. Brabec, Photovoltaïque organique: technologie et marché, *Matériaux d'énergie solaire et cellules solaires* **83**, 273-292 (2004).
- [32] M.A.Green et al. *Progress in photovoltaics*.**25**:3-13, (2017).

[33] MOERMAN David. Caractérisation du transport de charge dans des polymères semi-conducteurs auto-organisés pour dispositifs photovoltaïques, thèse de doctorat, Université de Mons, (2014).

WEBOGRAPHIE

[34] [https : //serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/ToFSIMS.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/ToFSIMS.html)
du 04/10/2012

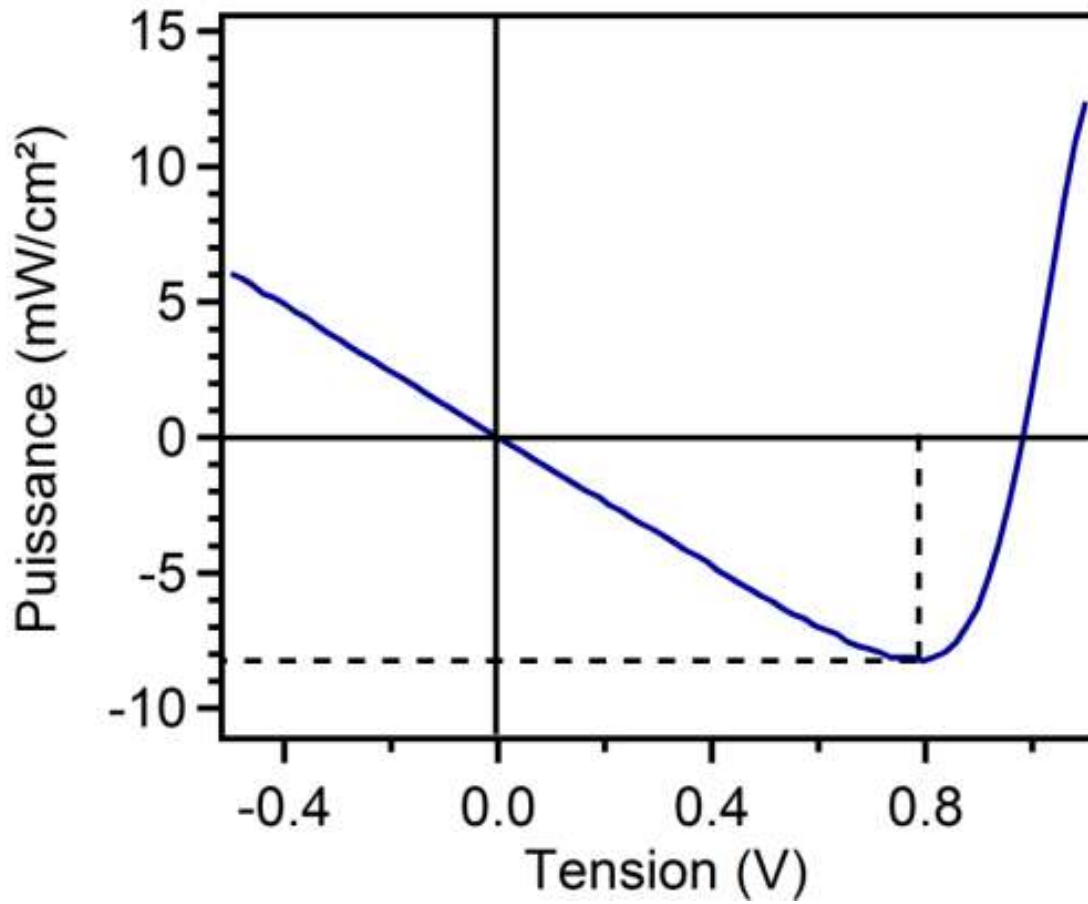
[35] <https://mathias.borella.fr/2-2-Ellipsometrie-spectroscopique.htm>

[36]<https://www.google.com/search?q=circuit+equivalent+d%27un+panneau+solaire&ie=utf-8&oe=utf-8&client=firefox-b-ab>

ANNEXES

- 1- Méthode expérimentale de détermination de la puissance maximale
- 2- Données de mesures

1. Méthode expérimentale de détermination de la puissance maximale



Annexe 2 : Données de mesure

Tableau IV.1.a. : donnés de mesure de la cellule 3 (O,3 cm²) sous air et recuit 145° en présence de la lumière

Voltage (V)	Current (mA)	Voltage (V)	Current (mA)	Voltage (V)	Current (mA)
-1.500006E+00	-2.580445E-03	-1.199064E+00	-2.428748E-03	-8.980489E-01	-2.340901E-03
-1.490018E+00	-2.546243E-03	-1.188991E+00	-2.468147E-03	-8.880671E-01	-2.335223E-03
-1.479981E+00	-2.571497E-03	-1.178984E+00	-2.433582E-03	-8.779923E-01	-2.322618E-03
-1.469886E+00	-2.548709E-03	-1.168956E+00	-2.449047E-03	-8.679365E-01	-2.310233E-03
-1.459895E+00	-2.538873E-03	-1.158919E+00	-2.438083E-03	-8.579328E-01	-2.304363E-03
-1.449922E+00	-2.555818E-03	-1.148980E+00	-2.453107E-03	-8.479322E-01	-2.328492E-03
-1.439837E+00	-2.536973E-03	-1.138947E+00	-2.445888E-03	-8.379164E-01	-2.329645E-03
-1.429751E+00	-2.532464E-03	-1.128802E+00	-2.420707E-03	-8.278581E-01	-2.299200E-03
-1.419847E+00	-2.521329E-03	-1.118843E+00	-2.412186E-03	-8.178105E-01	-2.280829E-03
-1.409770E+00	-2.504324E-03	-1.108804E+00	-2.409478E-03	-8.077904E-01	-2.289456E-03
-1.399750E+00	-2.537648E-03	-1.098747E+00	-2.412966E-03	-7.977133E-01	-2.278661E-03
-1.389753E+00	-2.529619E-03	-1.088776E+00	-2.436983E-03	-7.877593E-01	-2.305452E-03
-1.379679E+00	-2.506857E-03	-1.078681E+00	-2.433524E-03	-7.776164E-01	-2.306634E-03
-1.369689E+00	-2.517766E-03	-1.068651E+00	-2.400832E-03	-7.675716E-01	-2.268234E-03
-1.359734E+00	-2.495822E-03	-1.058644E+00	-2.386140E-03	-7.576211E-01	-2.272889E-03
-1.349619E+00	-2.514008E-03	-1.048577E+00	-2.409316E-03	-7.475930E-01	-2.282909E-03
-1.339583E+00	-2.501606E-03	-1.038601E+00	-2.391487E-03	-7.374353E-01	-2.275096E-03
-1.329505E+00	-2.501986E-03	-1.028545E+00	-2.406146E-03	-7.275304E-01	-2.253555E-03
-1.319591E+00	-2.477087E-03	-1.018453E+00	-2.401110E-03	-7.174551E-01	-2.243761E-03
-1.309438E+00	-2.485902E-03	-1.008422E+00	-2.374077E-03	-7.073678E-01	-2.258974E-03
-1.299431E+00	-2.480304E-03	-9.984512E-01	-2.390040E-03	-6.973103E-01	-2.239205E-03
-1.289306E+00	-2.498313E-03	-9.883589E-01	-2.371549E-03	-6.872770E-01	-2.244735E-03
-1.279322E+00	-2.497097E-03	-9.782861E-01	-2.367781E-03	-6.773095E-01	-2.238593E-03
-1.269434E+00	-2.462461E-03	-9.681930E-01	-2.367734E-03	-6.671886E-01	-2.223794E-03
-1.259375E+00	-2.460284E-03	-9.582889E-01	-2.367191E-03	-6.572019E-01	-2.216349E-03
-1.249122E+00	-2.480913E-03	-9.481182E-01	-2.353381E-03	-6.471321E-01	-2.217539E-03
-1.239224E+00	-2.477147E-03	-9.381948E-01	-2.342996E-03	-6.371107E-01	-2.236389E-03
-1.229141E+00	-2.421804E-03	-9.281109E-01	-2.345234E-03	-6.270396E-01	-2.194611E-03
-1.219099E+00	-2.456488E-03	-9.180632E-01	-2.328839E-03	-6.170485E-01	-2.184214E-03
-1.209049E+00	-2.472874E-03	-9.081290E-01	-2.347893E-03	-6.070113E-01	-2.192739E-03

-5.970417E-01	-2.192724E-03	-2.358047E-01	-1.966356E-03	+1.253124E-01	-1.628806E-03
-5.869496E-01	-2.199647E-03	-2.256657E-01	-1.960828E-03	+1.353626E-01	-1.619108E-03
-5.769503E-01	-2.189263E-03	-2.156976E-01	-1.926687E-03	+1.453912E-01	-1.591034E-03
-5.668911E-01	-2.163119E-03	-2.056447E-01	-1.923242E-03	+1.554318E-01	-1.585040E-03
-5.568552E-01	-2.159107E-03	-1.956617E-01	-1.930074E-03	+1.653814E-01	-1.566234E-03
-5.468402E-01	-2.171742E-03	-1.855882E-01	-1.923212E-03	+1.754889E-01	-1.560271E-03
-5.368603E-01	-2.145444E-03	-1.755358E-01	-1.899884E-03	+1.855237E-01	-1.565906E-03
-5.268006E-01	-2.165779E-03	-1.655400E-01	-1.909102E-03	+1.955163E-01	-1.551776E-03
-5.167332E-01	-2.165241E-03	-1.554580E-01	-1.885004E-03	+2.056448E-01	-1.522151E-03
-5.067158E-01	-2.122748E-03	-1.454619E-01	-1.886967E-03	+2.156110E-01	-1.509624E-03
-4.966793E-01	-2.125280E-03	-1.354205E-01	-1.892666E-03	+2.256755E-01	-1.504253E-03
-4.866099E-01	-2.128824E-03	-1.253714E-01	-1.872584E-03	+2.357516E-01	-1.490923E-03
-4.765705E-01	-2.121974E-03	-1.153628E-01	-1.865522E-03	+2.457872E-01	-1.490901E-03
-4.665900E-01	-2.139127E-03	-1.053129E-01	-1.856995E-03	+2.557706E-01	-1.474228E-03
-4.564641E-01	-2.121017E-03	-9.525581E-02	-1.826752E-03	+2.658138E-01	-1.453845E-03
-4.464647E-01	-2.095519E-03	-8.522090E-02	-1.818990E-03	+2.758434E-01	-1.436700E-03
-4.364092E-01	-2.063112E-03	-7.516464E-02	-1.822964E-03	+2.859676E-01	-1.438681E-03
-4.263845E-01	-2.110393E-03	-6.510608E-02	-1.831070E-03	+2.959604E-01	-1.425354E-03
-4.163963E-01	-2.085500E-03	-5.514878E-02	-1.791599E-03	+3.059019E-01	-1.395729E-03
-4.063015E-01	-2.088610E-03	-4.505646E-02	-1.788179E-03	+3.159659E-01	-1.393989E-03
-3.962880E-01	-2.063718E-03	-3.506469E-02	-1.776830E-03	+3.261819E-01	-1.362482E-03
-3.862628E-01	-2.055443E-03	-2.511620E-02	-1.771945E-03	+3.360625E-01	-1.353786E-03
-3.762591E-01	-2.075649E-03	-1.505788E-02	-1.779471E-03	+3.461010E-01	-1.352384E-03
-3.661864E-01	-2.068769E-03	-4.974002E-03	-1.767458E-03	+3.561094E-01	-1.336442E-03
-3.561535E-01	-2.039009E-03	+4.940560E-03	-1.741255E-03	+3.661127E-01	-1.299607E-03
-3.461059E-01	-2.030960E-03	+1.502361E-02	-1.734639E-03	+3.761763E-01	-1.289720E-03
-3.361021E-01	-2.027217E-03	+2.511490E-02	-1.725973E-03	+3.862143E-01	-1.262694E-03
-3.261239E-01	-2.029427E-03	+3.505465E-02	-1.719695E-03	+3.963420E-01	-1.241680E-03
-3.160471E-01	-2.031236E-03	+4.512983E-02	-1.699117E-03	+4.062113E-01	-1.224744E-03
-3.060053E-01	-2.010442E-03	+5.513927E-02	-1.689264E-03	+4.163980E-01	-1.195443E-03
-2.959154E-01	-2.002296E-03	+6.521045E-02	-1.700982E-03	+4.263600E-01	-1.159946E-03
-2.859330E-01	-1.995162E-03	+7.519114E-02	-1.673942E-03	+4.363214E-01	-1.133489E-03
-2.759197E-01	-2.005168E-03	+8.525036E-02	-1.670472E-03	+4.464557E-01	-1.081653E-03
-2.659278E-01	-1.996779E-03	+9.518086E-02	-1.657206E-03	+4.564466E-01	-1.038995E-03
-2.559014E-01	-1.973210E-03	+1.051956E-01	-1.641153E-03	+4.665941E-01	-1.001803E-03
-2.458665E-01	-1.952620E-03	+1.152954E-01	-1.624901E-03	+4.765495E-01	-9.492961E-04

+4.864960E-01	-8.848060E-04	+5.869758E-01	+7.634316E-05	+6.872998E-01	+1.606056E-03
+4.964975E-01	-8.191717E-04	+5.970153E-01	+2.038918E-04	+6.971964E-01	+1.787291E-03
+5.067171E-01	-7.478253E-04	+6.069476E-01	+3.377083E-04	+7.073358E-01	+1.968082E-03
+5.166244E-01	-6.671158E-04	+6.170053E-01	+4.854065E-04	+7.174563E-01	+2.151945E-03
+5.267227E-01	-5.891374E-04	+6.271008E-01	+6.274016E-04	+7.274212E-01	+2.340887E-03
+5.367551E-01	-4.890371E-04	+6.370658E-01	+7.792586E-04	+7.374304E-01	+2.532014E-03
+5.467430E-01	-3.887323E-04	+6.470900E-01	+9.380832E-04	+7.474845E-01	+2.725740E-03
+5.568423E-01	-2.768032E-04	+6.571856E-01	+1.096640E-03	+7.575337E-01	+2.925697E-03
+5.669180E-01	-1.761486E-04	+6.671123E-01	+1.264931E-03	+7.674390E-01	+3.126266E-03
+5.768046E-01	-5.314402E-05	+6.772038E-01	+1.433779E-03		

Tableau.IV.1.b. : donnés de mesure de la cellule 3 (O,3 cm²) sous air et recuit 145° en absence de la lumière

Voltage(V)	Current(mA)			-1.199040E+00	-1.038957E-04
				-1.188908E+00	-1.024515E-04
		-1.349630E+00	-1.249583E-04	-1.178969E+00	-1.013295E-04
-1.500043E+00	-1.466037E-04	-1.339512E+00	-1.220077E-04	-1.168917E+00	-1.000509E-04
-1.489986E+00	-1.426657E-04	-1.329537E+00	-1.216320E-04	-1.158864E+00	-9.871834E-05
-1.479945E+00	-1.445060E-04	-1.319507E+00	-1.199973E-04	-1.148877E+00	-9.763931E-05
-1.469951E+00	-1.431498E-04	-1.309463E+00	-1.192721E-04	-1.138945E+00	-9.632868E-05
-1.459799E+00	-1.411036E-04	-1.299447E+00	-1.171715E-04	-1.128813E+00	-9.469970E-05
-1.449872E+00	-1.398637E-04	-1.289407E+00	-1.160456E-04	-1.118812E+00	-9.365021E-05
-1.439842E+00	-1.379782E-04	-1.279331E+00	-1.147971E-04	-1.108845E+00	-9.246518E-05
-1.429731E+00	-1.366208E-04	-1.269349E+00	-1.132299E-04	-1.098784E+00	-9.128092E-05
-1.419806E+00	-1.351223E-04	-1.259307E+00	-1.118597E-04	-1.088830E+00	-8.982265E-05
-1.409796E+00	-1.334059E-04	-1.249189E+00	-1.103716E-04	-1.078789E+00	-8.858629E-05
-1.399841E+00	-1.316926E-04	-1.239148E+00	-1.093836E-04	-1.068644E+00	-8.759768E-05
-1.389788E+00	-1.293986E-04	-1.229165E+00	-1.081936E-04	-1.058699E+00	-8.637857E-05
-1.379705E+00	-1.282536E-04	-1.219107E+00	-1.065729E-04	-1.048636E+00	-8.531529E-05
-1.369611E+00	-1.266249E-04	-1.209065E+00	-1.052810E-04	-1.038565E+00	-8.411029E-05
-1.359689E+00	-1.247772E-04			-1.028516E+00	-8.305370E-05
		Voltage(V)	Current(mA)	-1.018506E+00	-8.217935E-05
				-1.008422E+00	-8.067525E-05
Voltage(V)	Current(mA)			-9.984040E-01	-7.949191E-05

-9.883727E-01	-7.846192E-05	-6.271535E-01	-4.221519E-05	-2.659122E-01	-1.501499E-05
-9.783077E-01	-7.740536E-05	-6.170697E-01	-4.136812E-05	-2.558423E-01	-1.433687E-05
-9.683262E-01	-7.618768E-05	-6.070631E-01	-4.049583E-05	-2.458562E-01	-1.380685E-05
-9.582884E-01	-7.508420E-05	-5.970373E-01	-3.974743E-05	-2.358131E-01	-1.309536E-05
-9.481966E-01	-7.380261E-05	-5.869502E-01	-3.890872E-05	-2.256940E-01	-1.249194E-05
-9.381568E-01	-7.294842E-05	-5.769671E-01	-3.791095E-05	-2.156624E-01	-1.203383E-05
-9.281172E-01	-7.171916E-05	-5.669671E-01	-3.715672E-05	-2.056531E-01	-1.140257E-05
-9.180592E-01	-7.086709E-05	-5.569217E-01	-3.621223E-05	-1.956453E-01	-1.067055E-05
-9.080646E-01	-6.985146E-05	-5.468300E-01	-3.535699E-05	-1.855507E-01	-1.013543E-05
-8.979812E-01	-6.888320E-05	-5.368724E-01	-3.463217E-05	-1.755768E-01	-9.567475E-06
-8.880144E-01	-6.771636E-05	-5.268486E-01	-3.383041E-05	-1.655111E-01	-9.050733E-06
-8.780007E-01	-6.674298E-05	-5.167471E-01	-3.305760E-05	-1.553653E-01	-8.481315E-06
-8.679644E-01	-6.545571E-05	-5.067309E-01	-3.227453E-05	-1.455453E-01	-7.844245E-06
-8.579213E-01	-6.454406E-05	-4.966758E-01	-3.148619E-05	-1.354147E-01	-7.214627E-06
-8.479353E-01	-6.339302E-05	-4.866399E-01	-3.057193E-05	-1.254515E-01	-6.702731E-06
-8.378995E-01	-6.258803E-05	-4.766303E-01	-2.972179E-05	-1.153797E-01	-6.156342E-06
-8.277903E-01	-6.123914E-05	-4.666080E-01	-2.904762E-05	-1.052876E-01	-5.698370E-06
-8.177852E-01	-6.042021E-05	-4.565063E-01	-2.838197E-05	-9.526627E-02	-5.158794E-06
-8.076875E-01	-5.959032E-05	-4.465406E-01	-2.751579E-05	-8.515225E-02	-4.546613E-06
-7.976911E-01	-5.842544E-05	-4.364118E-01	-2.687008E-05	-7.525543E-02	-4.011996E-06
-7.877392E-01	-5.723984E-05	-4.263732E-01	-2.614162E-05	-6.510432E-02	-3.357869E-06
-7.777000E-01	-5.635450E-05	-4.163766E-01	-2.529004E-05	-5.516491E-02	-2.885114E-06
-7.676222E-01	-5.534966E-05	-4.062789E-01	-2.454832E-05	-4.517369E-02	-2.505696E-06
-7.576397E-01	-5.440669E-05	-3.963093E-01	-2.381286E-05	-3.509048E-02	-1.912290E-06
-7.475374E-01	-5.343134E-05	-3.861985E-01	-2.303889E-05	-2.499857E-02	-1.371477E-06
-7.375625E-01	-5.243241E-05	-3.761629E-01	-2.249152E-05	-1.503256E-02	-8.608566E-07
-7.274629E-01	-5.149900E-05	-3.661664E-01	-2.173789E-05	-4.932115E-03	-2.847308E-07
-7.174419E-01	-5.063965E-05	-3.561317E-01	-2.105000E-05	+4.974113E-03	+1.815809E-07
-7.072617E-01	-4.980166E-05	-3.461260E-01	-2.051725E-05	+1.510758E-02	+7.534322E-07
-6.973853E-01	-4.858436E-05	-3.361089E-01	-1.962647E-05	+2.505584E-02	+1.180880E-06
-6.873231E-01	-4.763834E-05	-3.261239E-01	-1.891617E-05	+3.498668E-02	+1.742921E-06
-6.772256E-01	-4.675095E-05	-3.160405E-01	-1.828720E-05	+4.507739E-02	+2.323998E-06
-6.671498E-01	-4.592129E-05	-3.059211E-01	-1.759979E-05	+5.517043E-02	+2.826458E-06
-6.571943E-01	-4.497931E-05	-2.960147E-01	-1.707114E-05	+6.527039E-02	+3.278139E-06
-6.471522E-01	-4.390536E-05	-2.859460E-01	-1.632763E-05	+7.523434E-02	+3.828839E-06
-6.370767E-01	-4.321606E-05	-2.759084E-01	-1.572283E-05	+8.525822E-02	+4.482971E-06

+9.531458E-02	+4.933606E-06	+4.564849E-01	+4.887838E-05	+8.177060E-01	+4.119037E-03
+1.052547E-01	+5.408310E-06	+4.666194E-01	+5.682349E-05	+8.278328E-01	+4.337458E-03
+1.154119E-01	+5.969728E-06	+4.765981E-01	+6.667367E-05	+8.378881E-01	+4.562326E-03
+1.253327E-01	+6.594639E-06	+4.865330E-01	+7.890281E-05	+8.478331E-01	+4.789678E-03
+1.353644E-01	+7.185083E-06	+4.965852E-01	+9.453067E-05	+8.577775E-01	+5.022010E-03
+1.454437E-01	+7.698446E-06	+5.067762E-01	+1.132151E-04	+8.678861E-01	+5.256257E-03
+1.554191E-01	+8.231130E-06	+5.166954E-01	+1.371493E-04	+8.780339E-01	+5.492084E-03
+1.656001E-01	+8.784923E-06	+5.267503E-01	+1.651788E-04	+8.879227E-01	+5.732183E-03
+1.754383E-01	+9.357349E-06	+5.368226E-01	+1.994352E-04	+8.979634E-01	+5.977599E-03
+1.855887E-01	+1.004718E-05	+5.468464E-01	+2.397693E-04	+9.080331E-01	+6.225591E-03
+1.955924E-01	+1.055442E-05	+5.569125E-01	+2.873745E-04	+9.179942E-01	+6.477888E-03
+2.056448E-01	+1.121733E-05	+5.668934E-01	+3.414746E-04	+9.280748E-01	+6.729766E-03
+2.157250E-01	+1.174331E-05	+5.769220E-01	+4.038883E-04	+9.381536E-01	+6.987225E-03
+2.256602E-01	+1.237378E-05	+5.869330E-01	+4.753854E-04	+9.481206E-01	+7.250031E-03
+2.357901E-01	+1.304947E-05	+5.969952E-01	+5.550525E-04	+9.582293E-01	+7.516169E-03
+2.457586E-01	+1.362002E-05	+6.070353E-01	+6.432158E-04	+9.682625E-01	+7.781302E-03
+2.558114E-01	+1.416322E-05	+6.170137E-01	+7.412088E-04	+9.782684E-01	+8.050453E-03
+2.658383E-01	+1.489147E-05	+6.270629E-01	+8.462644E-04	+9.883851E-01	+8.317528E-03
+2.758893E-01	+1.566445E-05	+6.370614E-01	+9.600405E-04	+9.983063E-01	+8.595346E-03
+2.859496E-01	+1.611596E-05	+6.471066E-01	+1.082913E-03	+1.008393E+00	+8.872432E-03
+2.959773E-01	+1.693378E-05	+6.571257E-01	+1.214041E-03	+1.018389E+00	+9.151678E-03
+3.060558E-01	+1.752127E-05	+6.671242E-01	+1.351312E-03	+1.028513E+00	+9.426034E-03
+3.160523E-01	+1.824341E-05	+6.772291E-01	+1.496590E-03	+1.038526E+00	+9.715855E-03
+3.260762E-01	+1.909434E-05	+6.872906E-01	+1.649639E-03	+1.048474E+00	+1.000508E-02
+3.360631E-01	+1.988744E-05	+6.972554E-01	+1.807072E-03	+1.058602E+00	+1.029501E-02
+3.461179E-01	+2.066852E-05	+7.072313E-01	+1.972223E-03	+1.068579E+00	+1.074549E-02
+3.560937E-01	+2.168143E-05	+7.173502E-01	+2.142601E-03	+1.078619E+00	+1.102656E-02
+3.660934E-01	+2.258146E-05	+7.274168E-01	+2.318101E-03	+1.088702E+00	+1.132192E-02
+3.762429E-01	+2.376910E-05	+7.374621E-01	+2.498718E-03	+1.098654E+00	+1.160514E-02
+3.862416E-01	+2.524739E-05	+7.474391E-01	+2.686538E-03	+1.108859E+00	+1.190418E-02
+3.962435E-01	+2.677005E-05	+7.574813E-01	+2.878761E-03	+1.118773E+00	+1.221354E-02
+4.062140E-01	+2.870502E-05	+7.675286E-01	+3.074368E-03	+1.128774E+00	+1.251160E-02
+4.163531E-01	+3.118123E-05	+7.776152E-01	+3.275082E-03	+1.138818E+00	+1.282771E-02
+4.262979E-01	+3.410982E-05	+7.876760E-01	+3.478772E-03	+1.148919E+00	+1.313986E-02
+4.364065E-01	+3.786003E-05	+7.976830E-01	+3.687930E-03	+1.158861E+00	+1.345469E-02
+4.464135E-01	+4.274119E-05	+8.077568E-01	+3.901471E-03	+1.168844E+00	+1.377686E-02

+1.178909E+00	+1.409930E-02	+1.289340E+00	+1.775451E-02	+1.399662E+00	+2.164827E-02
+1.188899E+00	+1.441195E-02	+1.299355E+00	+1.809688E-02	+1.409703E+00	+2.199398E-02
+1.199006E+00	+1.474577E-02	+1.309388E+00	+1.843876E-02	+1.419599E+00	+2.235381E-02
+1.209098E+00	+1.506962E-02	+1.319428E+00	+1.880560E-02	+1.429745E+00	+2.271706E-02
+1.219079E+00	+1.539957E-02	+1.329511E+00	+1.914833E-02	+1.439722E+00	+2.309872E-02
+1.229028E+00	+1.571169E-02	+1.339477E+00	+1.948909E-02	+1.449843E+00	+2.350214E-02
+1.239136E+00	+1.605029E-02	+1.349560E+00	+1.986925E-02	+1.459812E+00	+2.385060E-02
+1.249151E+00	+1.639427E-02	+1.359575E+00	+2.021497E-02	+1.469894E+00	+2.427967E-02
+1.259201E+00	+1.673415E-02	+1.369522E+00	+2.056208E-02	+1.479915E+00	+2.461310E-02
+1.269225E+00	+1.706398E-02	+1.379705E+00	+2.090469E-02	+1.489939E+00	+2.497850E-02
+1.279240E+00	+1.743010E-02	+1.389627E+00	+2.127570E-02	+1.499970E+00	+2.537832E-02