



**UNIVERSITE D'ABOMEY-CALAVI**

\*\*\*\*\*

**MASTER DE RECHERCHE EN EFFICACITE ENERGETIQUE ET  
ENERGIES RENOUVELABLES**

**Rapport de Stage**

**THEME**

**Etude de l'évolution de l'absorption du film organique  
P3HT-PCBM par caractérisation UV-visible**

**Rédigé par :**

Epiphane ZINGBE

**Encadreur**

Dr Macaire Bienvenu AGBOMAHENA

Maître Assistant des Universités CAMES

**Sous la direction de :**

Dr Basile KOUNOUHEWA

Maître de conférences des Universités CAMES

**Année Académique: 2017 - 2018**

## **Dédicaces**

A Dieu le Père Tout Puissant

A mes Parents

A mon amie Evodie

# Remerciements

Je remercie Dieu le Père Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce travail.

Je remercie tout particulièrement Dr **Macaire Bienvenu AGBOMAHENA** d'avoir dirigé mon mémoire de Master. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance pour son aide, son soutien et ses conseils pour ses fructueuses remarques, ses encouragements. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je remercie également, Monsieur **Basile KOUNOUHEWA**, Maitre de Conférences à l'université d'Abomey-Calavi pour avoir accepté que l'un de ces Etudiants en thèse apporte son soutien à ce travail.

Je remercie toute les personnes ayant contribué de près ou de loin à la mise au point de ce travail. J'adresse mes reconnaissances à tous les membres de laboratoire du Professeur Antoine VIANOU, aux membres de l'Administration de l'Ecole Doctorale Sciences Pour Ingénieurs, aux doctorants et aux étudiants de Master.

A mère Sessou Rufine Zoudjo ; mes frères et sœurs, je dis un profond merci pour toute marque de fraternité et de soutien à mon égard.

Enfin, mes plus vifs remerciements vont également à l'endroit de mon amie GOKE Evodie et toute la famille GOKE pour leurs prières et encouragements.

## Résumé

Ce travail a pour but d'étudier l'évolution de l'absorption du film organique P3HT-PCBM par caractérisation UV-visible des cellules solaires organiques. En effet, l'optimisation des performances et l'augmentation de la durée de vie de ces cellules sont des facteurs clés qui permettront de les rendre compétitives sur le marché du photovoltaïque. Nous avons étudié la dégradation du film P3HT et du mélange P3HT:PCBM tous deux, recuit et non-recuit à l'obscurité et à la lumière. Les données expérimentales, nous ont permis d'évaluer l'effet d'absorption de ces cellules en fonction de la longueur d'onde de la lumière. Les résultats obtenus révèlent que le P3HT non-recuit et à l'obscurité vieillit très rapidement que le P3HT non-recuit et à la lumière. Il en est de même pour le P3HT recuit. Le recuit ralentit donc le vieillissement de P3HT. Nous avons surtout remarqué que le P3HT recuit et à la lumière présente une bonne absorption dans le mélange que seul. Cette absorption est donc favorisée par le PCBM. L'absorption de P3HT:PCBM recuit et à la lumière diminue dans le temps même si elle reste faible devant celle de P3HT recuit et à la lumière. Cette diminution se traduit par un élargissement de la bande interdite et son décalage vers les courtes longueurs d'onde. Il ressort donc que le vieillissement des cellules solaires organiques se traduit par une faible absorption.

**Mots clés :** Vieillissement, Caractérisation du film P3HT-PCBM, Cellules solaires organiques ; absorption, Bande interdite

## Abstract

This work aims to study aging by optical characterization of organic solar cells. Indeed, optimizing the performance and increasing the life of these cells are key factors that will make them competitive in the photovoltaic market. We have studied the degradation of the P3HT film and the P3HT:PCBM mixture, both annealed and non-annealed in the dark and in the light. The experimental data allowed us to evaluate the absorption effect of these cells as a function of the wavelength of light. The results obtained reveal that non-annealed and dark P3HT ages very rapidly as non-annealed P3HT and in light. It is the same for the annealed P3HT. Annealing thus slows the aging of P3HT. We have especially noticed that the P3HT annealed and in light has a good absorption in the mixture that alone. This absorption is therefore favored by the PCBM. The absorption of P3HT:PCBM annealed at light decreases over time even though it remains low compared to that of annealed P3HT at light. This decrease results in an enlargement of the forbidden band and its shift towards the short wavelengths. It is therefore apparent that the aging of organic solar cells results in low absorption.

**Key words:** Aging, Optical characterization, Organic solar cells; absorption, Band forbidden

# Table des Matières

Dédicaces .....	ii
Remerciements .....	iii
Résumé .....	iv
Abstract .....	iv
Table des Matières .....	v
Liste des figures .....	vii
Liste des tableaux .....	ix
Introduction Générale.....	1
Chapitre 1 : Généralité et vieillissement des cellules solaires organiques .....	3
Introduction .....	4
1. Généralité sur les cellules solaires organiques .....	4
1.1. Définition cellule solaire organique .....	4
1.2. Architecture des cellules solaires organiques.....	4
1.2.1. Structure générale d'une cellule solaire organique.....	4
1.2.2. L'anode.....	5
1.2.3. La cathode .....	5
1.2.4 Structure bicouche .....	6
1.2.5. Hétérojonction en volume .....	7
1.2.6. Structure inverse.....	8
1.3. Différentes formes de cellules solaires organiques. ....	9
1.3.1- La filière du silicium cristallin .....	9
1.3.2. La filière du silicium amorphe .....	10
1.4. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique .....	11
1.4.1. Mécanismes mis en jeu .....	11
1.4.3. Diffusion de l'exciton.....	13
1.4.4. Dissociation de l'exciton.....	13
1.4.5. Collecte des charges .....	14
Chapitre 2 : Vieillissement des cellules solaires organiques.....	16
2.1. Origines du vieillissement des cellules solaires organiques .....	16

2.2. Principaux modes du vieillissement des cellules solaires organiques .....	16
2.2.1. La corrosion.....	17
2.2.2. Impact de la délamination sur la couche active.....	18
2.2.3. Les fissures et bris verre.....	19
2.2.4. Les points chauds ou Hot-spots.....	20
2.2.5. Les bulles.....	21
2.2.6. Le PID – Potentiel Dégradation.....	21
2.3 Différentes techniques de caractérisation du vieillissement des cellules solaires organiques.....	22
2.3.1. Caractérisation morphologique par microscopie à force atomique(AFM).....	22
2.3.2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible .....	24
1. Principe.....	24
1. Méthode des quatre pointes en lignes.....	25
2.3.4. Inspection visuelle.....	27
2.3.5. Mesure de la puissance.....	27
2.3.5. Imagerie infrarouge .....	28
2.3.6. Thermographie .....	29
2.3.7. Imagerie par électroluminescence et photoluminescence .....	29
Chapitre 2 Matériels et Méthode .....	31
2.1. Préparation de la couche active .....	32
2.2. Condition de dépôt de la couche active.....	32
2.3. Condition de recuit de la couche active.....	32
2.4. Technique de mesure des données .....	33
2.5. Traitement des données .....	35
Chapitre 3 : Résultats et Discussions.....	36
Introduction .....	37
3.1. Le film actif (P3HT: PCBM) .....	37
3.2. Présentation des spectres de P3HT.....	39
3.3. Présentation du spectre de blend (mélange P3HT : PCBM) .....	41
3.4. Comparaison entre le spectre du P3HT et le spectre de blend .....	42
Conclusion générale et Perspectives .....	44
Références bibliographiques .....	46
Annexe .....	50

# Liste des figures

Figure 1: Structure générale d'une cellule .....	4
Figure 2: Structure moléculaire du PEDOT et du PSS .....	5
Figure 3:EH-DDP-TFPV.....	6
Figure 4: structure chimique de la phtalocyanine de cuivre.....	7
Figure 5 : Structure chimique du MDMO-PPV (à gauche) et du PCBM (à droite).....	7
Figure 6 : Schéma conventionnel de cellule photovoltaïque (à gauche) et d'une structure inverse (à droite).....	8
Figure 7: Filière du silicium (Photon International).....	9
Figure 8 : Cellules monocristalline et polycristalline.....	10
Figure 9: Module en silicium amorphe .....	11
Figure 10: Etapes de la conversion photovoltaïque.....	12
Figure 11: Dissociation de l'exciton .....	14
Figure 12: Les différents composants du module photovoltaïque soumis au vieillissement. ...	17
Figure 13: Module PV atteint par la corrosion. ....	17
Figure 14: Module photovoltaïque présentant une delamination .....	19
Figure 15: Module photovoltaïque présentant des bris de verre .....	20
Figure 16: Modules présentant des points chauds sur les bords des coins supérieurs.....	20
Figure 17 : Bulles présentes sur la face arrière d'un module PV .....	21
Figure 18: Schéma du principe de l'AFM.....	23
Figure 19: Schéma du principe de l'AFM.....	23
Figure 20: Domaine spectral de l'UV-visible .....	25
Figure 21: Pointes équidistantes en ligne .....	25
Figure 22: Dispositif de mesure de réséitivité.....	27
Figure 23: Image thermographique d'une cellule PV en Silicium.....	29
Figure 24: Image par électroluminescence d'un module PV avec des cellules dégradées.....	30
Figure 25: Opération de recuit en atmosphère ambiante.....	33
Figure 26: Spectrophotomètre UV-visible .....	34
Figure 27 Tableau associant la longueur d'onde dans le vide à la couleur perçue par l'œil humain.....	34
Figure 28: Structure chimique du PCBM (a) et du P3HT (b) .....	37

Figure 29 Spectre en transmission d'ITO d'une couche de 40nm de PEDOT: PSS et de l'ITO/PEDOT: PSSS.....	38
Figure 30: Spectre d'absorption UV-visible des composés utilisés et du spectre solaire AM1.5 .....	39
Figure 31: Absorption du P3HT non recuit dans l'obscurité et à la lumière (le 8è et 15è jour) .....	40
Figure 32: Absorption du P3HT recuit dans l'obscurité et à la lumière (le 8è et 15è jour) .....	40
Figure 33: Absorption du P3HT:PCBM non-recuit dans l'obscurité (le 5è et 15è jour) .....	42
Figure 34: Absorption du P3HT:PCBM recuit dans l'obscurité et à la lumière (le 5è et 15è jour) .....	42

## Liste des tableaux

Tableau 1: Principaux modes de dégradation des modules PV en Silicium cristallin (Wohlgemuth J, 2010).....	16
Tableau 2: Caractéristique physico-chimiques .....	37
Tableau 3: Analyse des spectres d'absorption UV-visible du P3HT .....	38

## Introduction Générale

Les cellules photovoltaïques organiques connaissent un regain d'intérêt ces dernières années à cause des avantages qu'elles offrent par rapport aux cellules photovoltaïques inorganiques. Potentiellement flexibles et semi-transparentes, elles présentent une facilité d'intégration et un accès aux grandes surfaces. . Pour être viable économiquement, les cellules photovoltaïques doivent dépasser 10% de rendement et atteindre plusieurs milliers d'heures de durée de vie. Toutefois le grand défi que la communauté scientifique tente de relever pour ces cellules est la stabilité et la durée de vie des cellules en plus des efforts d'investigation pour élever le rendement de conversion photovoltaïque. La morphologie de la couche active est un paramètre très important. Elle conditionne l'absorption du photon par la couche active. Cette étape est une étape cruciale de la conversion de la lumière en électricité. Nous avons étudié la dégradation du film P3HT et du mélange P3HT:PCBM tous deux, recuit et non-recuit à l'obscurité et à la lumière. Ces cellules se dégradent sous l'effet de la lumière (spectre et intensité), de la chaleur, de l'eau et de l'oxygène à cause de la sensibilité des semi-conducteurs organiques. Si les causes de la dégradation sont connues, de nombreux travaux de recherche se poursuivent pour mieux comprendre le comportement des cellules photovoltaïques à long terme. Les applications de l'énergie solaire d'origine photovoltaïques (PV) se sont multipliées de manière vertigineuse. L'approche volontariste des premières années a fait place depuis certains temps à une démarche plus rigoureuse introduisant de nouveaux concepts de nouvelles technologies propres favorables à la protection de l'environnement. Les chercheurs visent à améliorer le rendement des cellules photovoltaïques et à abaisser leur coût de production afin d'étendre leurs applications au-delà des spécificités liées à l'isolement des sites, le domaine spatial, et de les rendre compétitives par rapport aux sources traditionnelles d'énergie.

Dans cette optique, il sera nécessaire d'aborder une étude approfondie par rapport aux vieillissements des cellules solaires organiques. Ceci nous amène à développer le thème intitulé « étude de l'évolution de l'absorption du film organique P3HT-PCBM par caractérisation UV-visible »

Notre travail sera structuré comme suit :

Le premier chapitre fait un rappel sur la structure de base des cellules solaires organiques ainsi que le rôle de ses éléments constitutifs. Nous avons décrit le principe de fonctionnement de ces cellules. Les causes du vieillissement et quelques techniques de caractérisation ont été présentées. Un accent particulier est mis sur l'absorption qui est le paramètre d'étude

Le second chapitre expose la préparation, les conditions de dépôt et de recuit de la couche active étudiée. Nous avons présenté la technique utilisée et l'environnement de travail.

Le troisième chapitre expose les spectres d'absorption des matériaux donneur et accepteur. Nous avons comparé ces spectres avec celui du blend (couche active). Une évolution du spectre dans le temps a été présentée.

Enfin, une conclusion générale et nos perspectives ont mis un terme à ce mémoire.

## **Chapitre 1**

# **Généralité et vieillissement des cellules solaires organiques**

# Introduction

Ce chapitre est consacré à la généralité et au vieillissement des cellules solaires organiques. Il est important de rappeler la définition de cellule solaire organique ; l'architecture suivie des différentes formes des cellules solaires organiques. Leur constitution et leur principe de conversion photovoltaïque permettant de transformer la lumière en électricité ainsi que les différents paramètres pouvant influencer leur fonctionnement sont aussi présentés. La deuxième partie est consacrée aux causes du vieillissement; les techniques de caractérisation du vieillissement ainsi qu'au choix de la technique de caractérisation.

## 1. Généralité sur les cellules solaires organiques

### 1.1. Définition cellule solaire organique

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui exposé à la lumière solaire produit de l'électricité par effet photovoltaïque. Elle est dite organique lorsqu'au moins la couche active est constituée d'une molécule organique.

### 1.2. Architecture des cellules solaires organiques

Nous présentons la structure générale d'une cellule solaire organique sans oublier le rôle de ses éléments. Par ailleurs les différentes structures de cellules à base de polymères, qui se différencient essentiellement par la composition de la couche active sont aussi présentées.

#### 1.2.1. Structure générale d'une cellule solaire organique

La cellule solaire organique est constituée d'un film actif qui est un mélange de type Bulk hétérojonction de poly (3-hexylthiophène) et de [6,6]-phényl-C61- butyrate de méthyle (P3HT :PCBM1 :0.7) puis d'une couche d'ytterbium/Aluminium (Yb/Al) qui est la cathode et d'une couche de PEDOT : PSS/ITO représentant l'anode (figure 1).

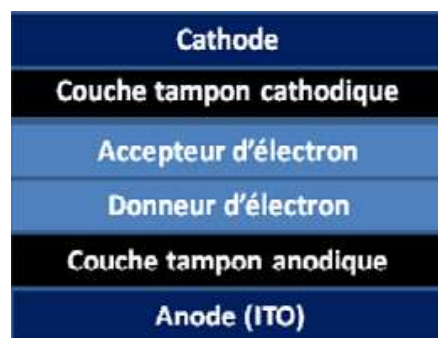
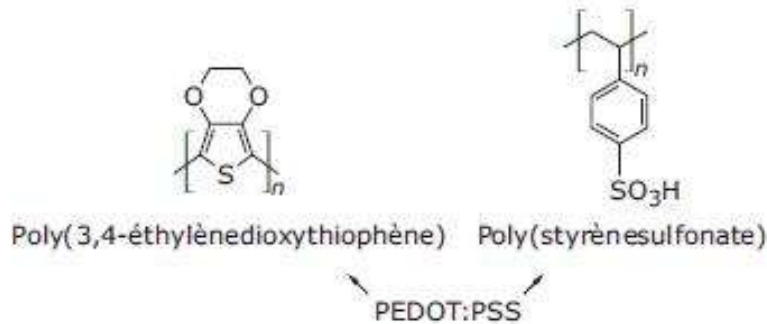


Figure 1: Structure générale d'une cellule

### 1.2.2. L'anode

L'anode est constituée de l'oxyde d'indium-étain (ITO) qui est un conducteur transparent car il présente une grande transmission optique qui lui permet un transport efficace des photons jusqu'à la couche active. L'ITO est un semi-conducteur qui est composé d'un mélange de 90% d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et 10% d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) (Z.Ovadyahu et Al,1983) dont le gap optique est de l'ordre de 3,7eV, ce qui le rend transparent dans le domaine du visible. Il collecte les charges (trous) après la séparation des excitons et assure le transport des charges. L'énergie du niveau de Fermi de l'ITO varie selon les procédés de fabrication mais la valeur communément admise est 4,8eV. Il présente un travail de sortie relativement grand. Les électrodes d'ITO sont recouvertes d'un film de PEDOT : PSS déposé par spin-coating à partir d'une solution aqueuse. Le PEDOT : PSS est une couche de transport de trous très connue. La représentation de sa molécule est indiquée par la figure 2.



**Figure 2: Structure moléculaire du PEDOT et du PSS**

Le dépôt de PEDOT : PSS (poly (3,4-éthylènedioxythiophène) : poly (styrène sulfonate)) permet un alignement des niveaux énergétiques du film actif avec le niveau de vide du PEDOT (F. Zhang,et Al ,2002).L'interface électrode–film joue un rôle très important dans le processus de la conversion photovoltaïque. Cependant son acidité est réputée causer certains problèmes notamment de vieillissement de l'ITO (Hwajeong Kim et al, 2011).

### 1.2.3. La cathode

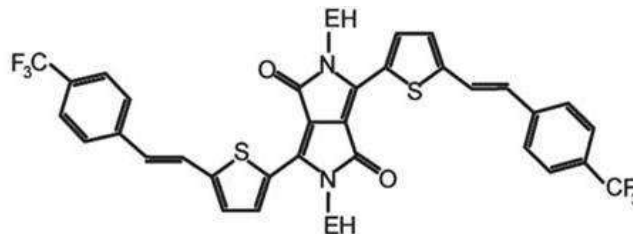
La couche Al/Yb est utilisée comme cathode. Sa principale fonction dans la structure est la collecte des charges négatives. La couche d'aluminium présente une grande rugosité de surface; son travail de sortie est de l'ordre de 4 à 4,2eV. La couche d'ytterbium est soupçonnée de diminuer la rugosité de surface de l'aluminium. Elle forme une couche barrière entre le film actif et l'aluminium afin d'empêcher des réactions susceptibles de modifier la résistance en série et d'altérer le Voc du dispositif. L'ytterbium limite donc

l'électrochimie entre l'aluminium et l'atome de soufre du P3HT du film et permet une amélioration du Voc, du RsA et du fill factor FF (**K.-J. Wang, 2006**).

La couche active représente le noyau du phénomène de conversion photovoltaïque. Elle est constituée de P3HT-régiorégulier et de PCBM. La structure chimique de ces molécules est donnée sur la figure 1.3 de P3HT-RR et du PC70BM.

#### 1.2.4 Structure bicouche

Une structure bicouche, aussi appelée hétérojonction PN, se compose de deux matériaux semi-conducteurs organiques de natures différentes : accepteur et donneur d'électrons mis en contact entre deux électrodes. Les interfaces anode/donneur et cathode/accepteur présentent des contacts ohmiques ; la dissociation de l'exciton se fait donc à l'hétérojonction entre les deux semi-conducteurs grâce au champ électrique présent. Ce type de structure a été étudié dès les années 1990. L'équipe du prix Nobel d'Heeger et Sariciftci a travaillé sur un couple donneur/accepteur que sont le poly [2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV) et le C<sub>60</sub> et a montré l'existence d'un transfert de charge ultra-rapide entre ces deux entités. Cependant les rendements de ces cellules n'étaient que de l'ordre de 0,05%. Récemment, un rendement de 3,3% a été atteint pour un couple EH-DPP-TFPV/C<sub>60</sub> (EH-DPP-TFPV : 3,6-bis-[2,20] bithiophenyl-5-yl-2,5-di-ethylhexylpyrrolo [3,4-c]pyrrole-1,4-dione-trifluoromethyl phenyl-vinylene) (Figure 3).

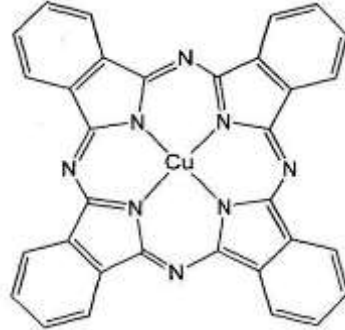


**Figure 3:EH-DDP-TFPV**

Il est à noter que les performances obtenues pour des structures bicouches à base de petites molécules sont bien supérieures à celles obtenues pour des cellules à base de polymères grâce à une grande pureté des produits et à une non polymolécularité. L'équipe de Forrest a notamment développé des cellules à base de Cu PC (phthalocyanine de cuivre) et de C<sub>60</sub> atteignant un rendement record de 5,7 %.

Ces cellules souffrent néanmoins d'une faible absorption dans le cas de couches dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de l'exciton. Dans le cas où ces couches sont plus épaisses et absorbent mieux, il n'en reste pas moins que seule l'interface entre les deux matériaux permet la conversion photovoltaïque. Ainsi de

nombreuses pertes de photo-courant peuvent avoir lieu dues aux recombinaisons des excitons générés loin de l'interface.

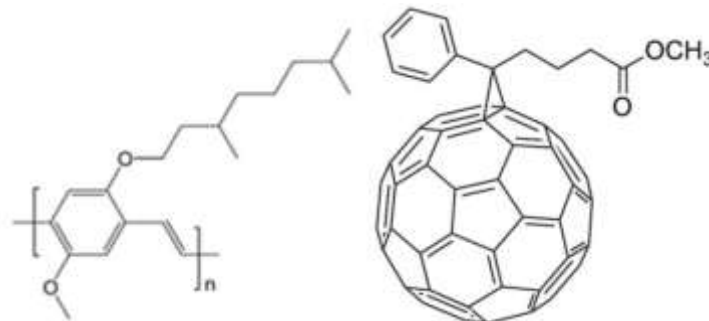


**Figure 4: structure chimique de la phtalocyanine de cuivre**

### 1.2.5. Hétérojonction en volume

La structure à hétérojonction D/A en volume, ou Bulkhétérojonction, est un mélange physique de deux semi-conducteurs organiques. Ce type d'architecture présente l'avantage de démultiplier l'interface donneur/accepteur, zone de dissociation des excitons, et ainsi réduire le problème de pertes par recombinaisons des excitons générés loin de l'interface (dans le cas des structures bicouches).

C'est en 2001 que **Sariciftci *et al*** montrent le potentiel de cette structure en utilisant le poly(2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène) (MDMO-PPV, Figure 5) comme matériau donneur et le [6,6]-phényl-C<sub>61</sub>-butanoate de méthyle (PCBM, dérivé de fullerène) en matériau accepteur. Grâce à ce dernier « nouveau » matériau qui est plus soluble et forme de plus petites cristallites, un rendement de 2,5% est atteint. En 2003 ce rendement atteint 3% après optimisation.



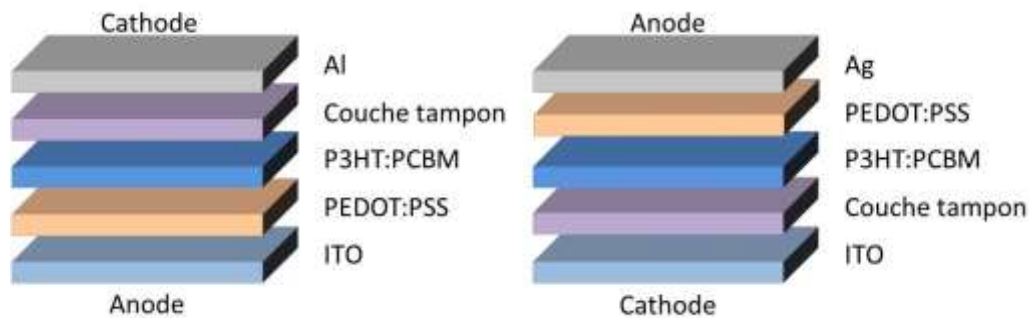
**Figure 5 : Structure chimique du MDMO-PPV (à gauche) et du PCBM (à droite)**

Les progrès viendront ensuite systématiquement grâce à de nouveaux polymères conjugués.

C'est d'abord le poly-3-hexylthiophène (P3HT) qui, pendant de longues années et de nombreuses études va donner les meilleures performances. Ce polymère possède une meilleure absorption dans le rouge que les dérivés de PPV et une meilleure stabilité environnementale. En jouant sur les solvants utilisés lors du dépôt et les traitements thermiques post-production, des valeurs de rendement de plus de 5% furent atteintes. Depuis quelques années, de nouveaux polymères ont permis de dépasser le seuil des 5% de rendement, et actuellement **Mitsubishi Chemicals** détient le record avec un système présentant un rendement de 11,1% (source NREL)

### 1.2.6. Structure inverse

Les cellules photovoltaïques à architecture classique intégrant une couche active sous forme d'hétérojonction en volume (comme par exemple le P3HT:PCBM) sont composées par une succession de couches : substrat de verre (ou PET)/ ITO/ PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/ Al (Figure 6).



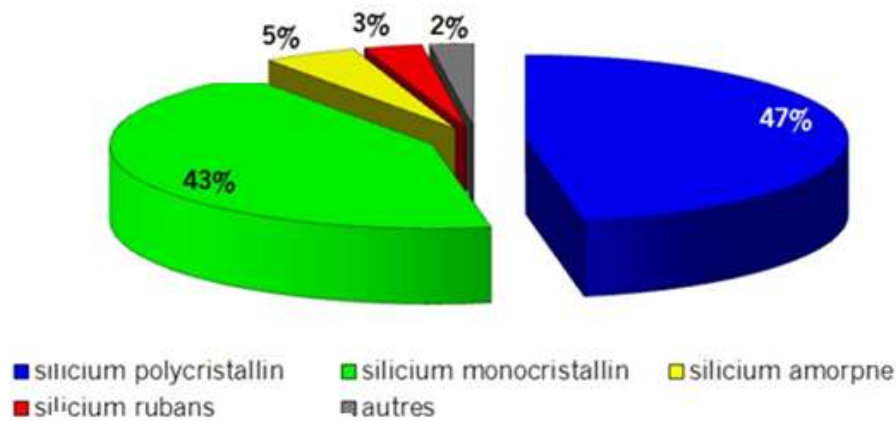
**Figure 6 : Schéma conventionnel de cellule photovoltaïque (à gauche) et d'une structure inverse (à droite)**

Cependant, ce type d'architecture présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, la couche de PEDOT:PSS, qui permet le transport de trous, possède une acidité élevée et mène à la dégradation de l'interface avec l'ITO et donc à une perte de performances. Hains *et al* ont utilisé d'autres couches tampons pour remplacer le PEDOT:PSS, mais ils n'ont pas réussi à maintenir un rendement élevé à cause d'une grande résistance ohmique de la couche<sup>44</sup>. D'autre part, le dépôt de la couche d'aluminium doit se faire sous un vide poussé ce qui augmente les prix de fabrication des dispositifs à grande échelle. C'est pour pallier ces inconvénients que les cellules photovoltaïques à structure inverse se sont développées. Contrairement à une structure classique, dans cette architecture, les polarités sont inversées. Les cellules sont illuminées par la cathode, qui est constituée d'un substrat recouvert d'une électrode transparente, d'où sont collectées et extraites les charges négatives. L'ITO reste le principal matériau utilisé pour la cathode dans la structure inverse et le PEDOT:PSS reste une couche tampon. L'électrode anodique est constituée par un métal opaque, tel que l'argent, l'or

ou encore le cuivre dont le travail d'extraction est relativement important. Ces métaux présentent une stabilité à l'ambiante plus élevée que l'aluminium, ainsi la fabrication de cellules est moins complexe et moins chère. Les cellules photovoltaïques organiques inverses présentent aujourd'hui des performances photovoltaïques très proches de celles exposées par les cellules conventionnelles.

### 1.3. Différentes formes de cellules solaires organiques.

Dans la filière photovoltaïque, existent de nombreuses technologies qui se distinguent soit par les matériaux employés, soit par le principe de fabrication utilisée. La filière silicium représente aujourd'hui (Figure 7). Le silicium est un matériau extrêmement abondant, stable et non toxique. Cette filière est elle-même subdivisée en plusieurs technologies distinctes de par la nature du silicium employé et/ou sa méthode de fabrication.



**Figure 7: Filière du silicium (Photon International)**

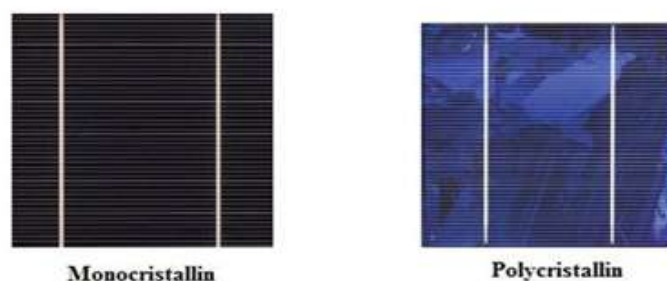
#### 1.3.1- La filière du silicium cristallin

Les modules photovoltaïques réalisés à partir du silicium cristallin dominent depuis toujours le marché avec plus de 90% de part. Les cellules en silicium cristallin (c-Si) se divisent en deux catégories distinctes : le silicium monocristallin (c-Si) et le silicium poly-cristallin (pc-Si). Le silicium monocristallin reste encore plus cher que le silicium polycristallin mais permet d'obtenir un rendement plus élevé, avec près de 24.7% contre 19.8% de rendement en laboratoire. (Gang Fang et Jian L, 2012).

La cellule monocristalline est celle qui s'approche le plus du modèle théorique. Lors du refroidissement, le silicium fondu se solidifie en ne formant qu'un seul cristal de grande dimension. On découpe ensuite le cristal en les branches qui donneront les cellules. Ces cellules sont en général d'un bleu uniforme (Figure 8). Cependant la méthode de production

des cellules monocristallines reste laborieuse et difficile et donc très chère. Il faut une grande quantité d'énergie pour obtenir un cristal pur. Une durée d'amortissement de l'investissement en énergie élevée (jusqu'à 7 ans).

Le silicium polycristallin est aujourd'hui la technologie la plus utilisée. A elle seule, elle représente près de 50% du marché. La cellule polycristalline présente sous forme de plusieurs cristaux (agglomérat de cristaux). Ces cellules poly-cristallines proviennent du sciage de blocs de cristaux, mais ces blocs sont coulés et sont dès lors hétérogènes (non uniformes). La Figure 8 montre les motifs créés par les différents cristaux. Le coût de production est moins élevé et nécessite moins d'énergie avec un rendement de 13 à 20% en laboratoire. Leur durée de vie est d'environ 30 ans. Les modules PV en polycristallin sont moins chers que les monocristallins.



**Figure 8 : Cellules monocristalline et polycristalline.**

L'un des points faibles de ces deux technologies est la quantité de matière utilisée, même si actuellement la taille des lingots et des cellules augmentent continuellement. Les lingots de silicium, mono ou polycristallin, sont sciés en tranche de 150 à 300 microns par des scies à fils. Le diamètre du fil de découpe étant de 180 microns d'épaisseur, il entraîne une perte en matière première de près de 50%.

### **1.3.2. La filière du silicium amorphe**

Le silicium lors de sa transformation, produit un gaz, qui est projeté sur une feuille de verre. La cellule est grise très foncée ou marron. C'est la cellule utilisée dans les calculatrices et les montres dites solaires. Le silicium amorphe (a-Si) est apparu en 1976. Sa structure atomique est désordonnée, non cristallisée, mais il possède un coefficient d'absorption supérieur à celui du silicium cristallin. Cependant, ce qu'il gagne en pouvoir d'absorption, il le perd en mobilité des charges électriques. Le coût de la production est bien plus bas que celui des cellules cristallines. Les cellules amorphes peuvent fonctionner sous de très faibles éclaircissements. Elles sont très bon marché par rapport aux autres types de cellules.

Elles sont moins sensibles aux températures élevées. Elles présentent un rendement de conversion moyen de 5 % par module et de 14 % pour les cellules en laboratoire.



**Figure 9: Module en silicium amorphe**

Les cellules amorphes captent très bien le rayonnement diffus et sont moins sensibles aux variations de rayonnement direct. Ces cellules sont donc une très bonne alternative aux cellules cristallines sur des sites soumis à des ombrages sévères. Leur prix est plus faible que celui des cellules cristallines. Une étude (**Janesn et al ,2006**) affirme qu'un module PV produit plus d'énergie sur une année qu'un module en silicium cristallin (pour une même puissance crête installée) sur une même période et sur un même site. Ceci s'explique par un phénomène physique lié à la température. En effet, le silicium cristallin perd de ses capacités de production au fur et à mesure que la température augmente à l'intérieur du module. Cette dépendance réduit fortement le rendement des modules en été par exemple au plus fort de l'apport énergétique solaire. Un module en silicium cristallin perd environ 0,45 % de sa puissance lorsque sa température augmente d'un degré Celsius (à partir des conditions standard 25°C, AM1.5) alors que, à l'opposé, le silicium amorphe affiche un gain de 0,175 % par °C

#### **1.4. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique**

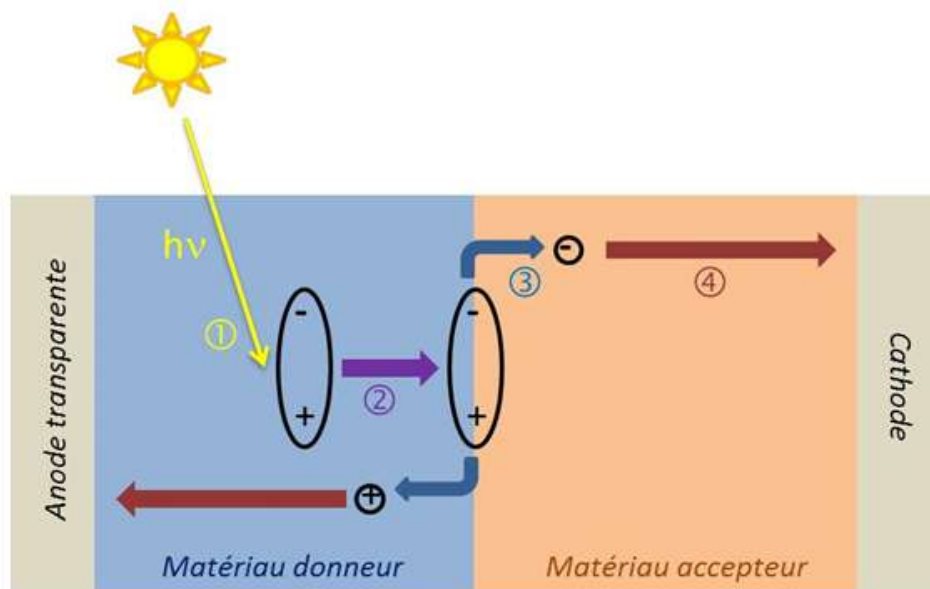
##### **1.4.1. Mécanismes mis en jeu**

Les étapes décrites ci-après se produisent pour une cellule photovoltaïque organique c'est-à-dire dont la couche active est composée de matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux se caractérisent par leur structure dite à bandes. En effet, ils possèdent des niveaux énergétiques caractéristiques se divisant en 2 parties :

- la bande de valence remplie d'électrons dont le plus haut niveau énergétique occupé par un électron est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)
- la bande de conduction dont le niveau énergétique le plus bas est appelé LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

Celles-ci sont séparées par une bande interdite aussi appelée bandgap, qui caractérise l'énergie à franchir pour que le matériau soit conducteur.

A partir de l'instant où la lumière pénètre au sein d'une cellule photovoltaïque organique, plusieurs mécanismes physiques se produisent menant à la production de charges électriques. Ces différentes étapes déterminent l'efficacité de la photo-conversion et sont décrites et illustrées ci-dessous (Figure 10):



**Figure 10: Etapes de la conversion photovoltaïque**

Les différentes étapes schématisées sont :

1. L'absorption d'un photon
2. La diffusion de l'exciton
3. La dissociation de l'exciton
4. Le transport des porteurs de charges
5. La collecte des charges

#### **1.4.2. Absorption d'un photon**

Lorsqu'un photon atteint la couche active de la cellule photovoltaïque, l'apport énergétique qu'il fournit fait passer un électron du niveau énergétique HOMO au niveau LUMO. La transition d'un électron de la HOMO entraîne la formation d'une lacune électronique (ou trou), liée à l'électron par interaction électrostatique. Cette paire électron-trou, aussi appelée exciton, est électriquement neutre. Ainsi pour parvenir à séparer les charges, il est nécessaire d'avoir un champ électrique local capable de surpasser l'attraction coulombienne. C'est pourquoi, il est indispensable d'avoir la présence de deux matériaux organiques de niveaux énergétiques différents. L'un est appelé matériau « donneur », D (ou 'de type *p*) pour la capacité qu'il a à donner un électron (ou former un exciton), l'autre

matériau étant appelé « accepteur », A (ou de type  $n$ ) pour sa capacité à accepter un ou plusieurs électrons (séparer l'exciton et récupérer le(s) électron(s)). De plus, la durée de vie d'un exciton est de l'ordre de quelques centaines de picosecondes avant la recombinaison. Faute de dissociation, l'électron rejoint de nouveau le niveau HOMO en cédant son énergie de manière radiative (photoluminescence) ou non-radiative (chaleur), l'électron retourne alors à son état fondamental. Si l'exciton parvient à l'interface A/D, lieu où le champ électrique local est maximum, l'exciton va se dissocier avec injection de l'électron et du trou vers respectivement l'accepteur et le donneur. Le transport et la collecte des charges aux électrodes sont alors dépendants de la mobilité des charges dans les matériaux et de la facilité d'injection (positions énergétiques des HOMO pour le donneur et LUMO pour l'accepteur). Nous détaillerons ces processus dans le paragraphe suivant.

#### **1.4.3. Diffusion de l'exciton**

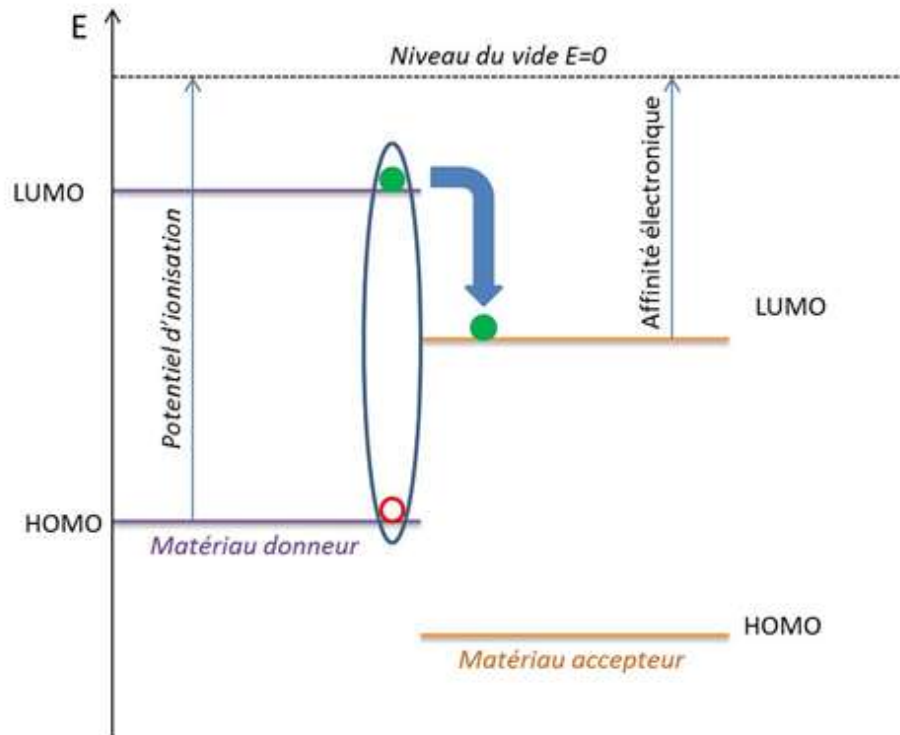
Dans les semi-conducteurs inorganiques, l'énergie d'attraction des excitons est faible (14,7 meV pour le silicium) et l'énergie thermique à température ambiante suffit à dissocier les charges. Dans le cas des matériaux organiques, cette force coulombienne est de plusieurs centaines de meV et l'énergie thermique n'est plus suffisante. La probabilité de recombinaison des charges devient alors beaucoup plus importante. En conséquence, il est primordial de dissocier les charges avant leur recombinaison. Pendant leur durée de vie, les excitons peuvent diffuser à travers la couche active sur une distance  $L_D$  qui est la longueur de diffusion de l'exciton, dépendante du matériau porteur de charges. La distance entre le point de création de l'exciton et son site de dissociation (l'interface des matériaux) ne doit donc pas dépasser  $L_D$ , sinon l'électron de l'exciton reviendrait alors à son état fondamental.

#### **1.4.4. Dissociation de l'exciton**

La génération de porteurs de charges libres est une étape clé dans le processus photovoltaïque. Dans le cas de semi-conducteurs organiques, la différence des niveaux énergétiques l'interface entre les deux composés, appelée hétérojonction D/A, induit la formation d'un champ électrique fort capable d'assurer la dissociation des excitons. Le facteur déterminant l'efficacité de la dissociation est la différence d'énergie entre le niveau LUMO du donneur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus haut des deux composés) et le niveau LUMO de l'accepteur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus bas des deux composés).

Si la différence entre ces deux niveaux n'est pas d'au moins 0,3eV, la dissociation est peu probable. En revanche, au-delà de cette valeur, la dissociation de l'exciton a lieu conduisant au transfert de charge. L'exciton se trouvant dans le matériau donneur se dissociera à

l'interface et l'électron sera injecté dans la LUMO de l'accepteur du fait de son niveau énergétiquement plus bas.



**Figure 11: Dissociation de l'exciton**

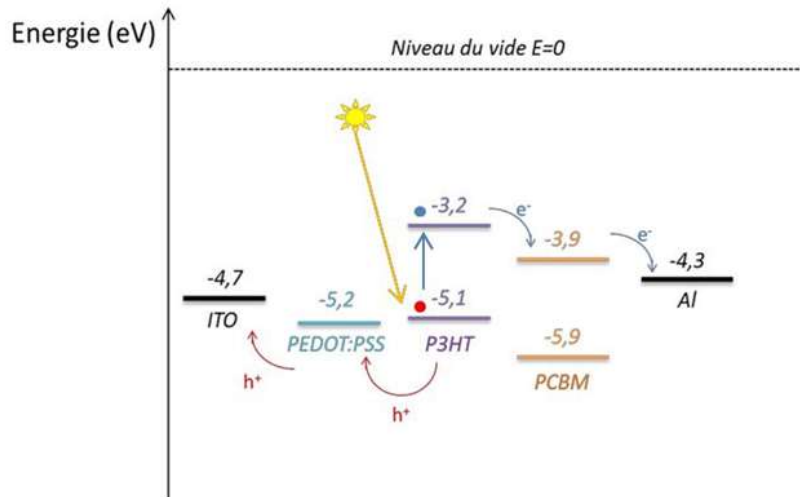
Après avoir été dissociés, les porteurs de charges doivent être transportés jusqu'aux électrodes où ils pourront être collectés. Pour assurer la meilleure diffusion possible des charges, il faut que les mobilités de trous et d'électrons soient les plus grandes possibles dans chaque matériau, d'autant plus que ce transport peut être affecté par la recombinaison des charges.

En revanche, les mobilités des charges doivent être du même ordre pour conserver une bonne balance des charges et éviter les excès de charges aux interfaces près des électrodes. Une plus grande organisation moléculaire est souvent facteur de bonnes mobilités, mais les impuretés, en jouant le rôle de pièges (centres de recombinaisons), peuvent aussi influencer sur ces valeurs de façon négative

#### 1.4.5. Collecte des charges

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à collecter les charges aux électrodes. Le choix de ces dernières aura une grande influence sur les performances des cellules. En effet, les travaux de sortie de ces électrodes doivent permettre un contact ohmique (très faible résistance de contact) pour les électrons à l'interface accepteur/cathode et pour les trous à l'interface donneur/anode. Parallèlement, ces électrodes doivent être bloquantes pour les porteurs de charges opposés à ceux qu'elles doivent collecter (électron pour l'anode et trou

pour la cathode). De plus, de par le fonctionnement même des cellules photovoltaïques, une des électrodes sera obligatoirement transparente pour permettre à la lumière d'atteindre la couche active.



Les matériaux fournissant les meilleures caractéristiques quant à la collecte des charges sont les métaux : leur conductivité est élevée, ils sont faciles d'accès, facilement déposables par évaporation sous vide et donnent accès à toute une gamme de travaux de sortie. En ce qui concerne la collecte de trous, l'électrode la plus utilisée à l'heure actuelle pour les cellules photovoltaïques organiques est l'oxyde d'indium et d'étain : ITO (Indium Tin Oxide). Cet oxyde offre la propriété d'être relativement transparent à toute longueur d'onde supérieure à 320 nm et d'avoir un travail de sortie de 4,7 eV. L'ITO peut également être déposé sur un substrat flexible tel que le polyéthylène téréphtalate (PET).

## Chapitre 2 :

### Vieillessement des cellules solaires organiques

#### 2.1. Origines du vieillissement des cellules solaires organiques

Le vieillissement traduit la détérioration progressive des caractéristiques d'un composant ou son aptitude à fonctionner dans les limites des critères d'acceptabilité et qui est engendrée par les conditions de service (Lannoy A Procaccia H, 2005). Les sources de vieillissement des cellules organiques sont multiples et peuvent se classer en plusieurs grandes familles : (in)stabilité intrinsèque des matériaux, sensibilité à la lumière, réactions avec l'oxygène ou la vapeur d'eau présents dans l'air. Toutes les couches sont susceptibles de vieillir et donc

Module PV en Silicium cristallin	<p style="text-align: center;"><b>Dégradation</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Interconnexions cassées</li> <li>Corrosion</li> <li>Délamination de l'encapsulant</li> <li>Décoloration de l'encapsulant</li> <li>Cellule cassée</li> <li>Points chauds</li> <li>Vitrage cassé</li> <li>Défaillance de la diode by-pass</li> <li>Cassure des rubans d'interconnexion</li> </ul>
----------------------------------	--

d'altérer les performances

La performance des modules photovoltaïques peut être dégradée à cause de plusieurs facteurs tels que : la température, l'humidité, l'irradiation, la poussière et les chocs mécaniques etc...

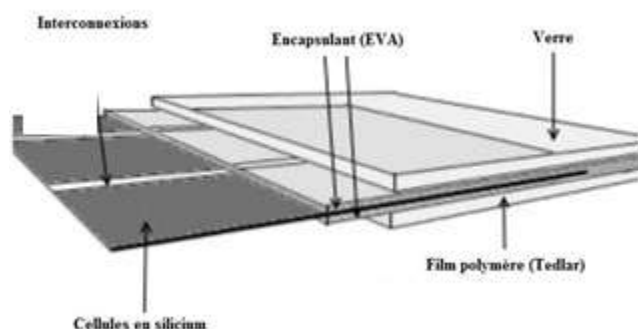
#### 2.2. Principaux modes du vieillissement des cellules solaires organiques

Chacun de ces différents facteurs cités ci-dessus peut induire un ou plusieurs types de dégradation tels que : la décoloration, la délamination, la corrosion et, les casses et fissures de cellules. Le NREL (National Renewable Energy Laboratory, Etats Unis) fournit au tableau 1 une liste des dégradations majeures enregistrées sur les modules photovoltaïques en silicium cristallin (Bosco N. et Wohlgemuth J, 2010).

**Tableau 1: Principaux modes de dégradation des modules PV en Silicium cristallin (Wohlgemuth J, 2010)**

Le vieillissement du module photovoltaïque peut affecter les différentes parties de celui-ci comme le montre la Figure 12. Ces différentes parties sont : le verre, les interconnexions entre les cellules, le matériau encapsulant qui est généralement en Ethylène Vynil Acétate (EVA),

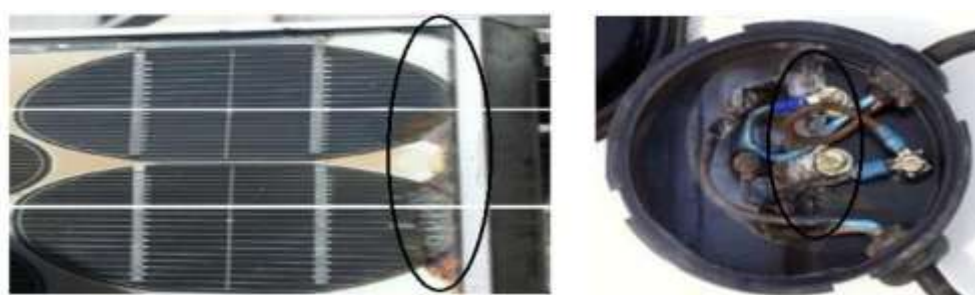
le film polymère de protection qui est généralement en Tedlar et les colles qui assurent l'adhérence entre les différents composants du module.



**Figure 12: Les différents composants du module photovoltaïque soumis au vieillissement.**

### 2.2.1. La corrosion

L'humidité pénétrant dans le module photovoltaïque à travers les bords stratifiés provoque la corrosion (Quintana M.A. et Al, 2002). La rétention de l'humidité dans l'enveloppe du module augmente la conductivité électrique du matériau. La corrosion attaque les connexions métalliques des cellules du module PV provoquant une augmentation des courants de fuite et ainsi une perte de performance. La corrosion dégrade aussi l'adhérence entre les cellules et le cadre métallique. La Figure 13 montre un module PV atteint par la corrosion au niveau de la bordure et de la boîte de jonction (Munoz M.A et Al, 2011)



**a-corrosion de la bordure**

**b- corrosion de la boîte de jonction**

**Figure 13: Module PV atteint par la corrosion.**

Wolghemuth et Kurtz ont étudié l'impact de l'humidité et de la température sur la dégradation des modules PV à partir de ses essais accélérés 85/85 ( $T=85^{\circ}\text{C}/\text{HR}=85\%$ ) selon la norme CEI 61215 (Wolghemuth, 2011); (commission électronique internationale 2005). Ils ont trouvé que la corrosion apparaissait au bout de 1000h d'exposition du module sous une température de  $85^{\circ}\text{C}$  et une humidité relative de 85%. Wohlgemuth a également effectué en 2005 des tests sur des modules de BP Solar à partir des retours d'expérience

qui lui ont permis d'affirmer que la corrosion était le mode de dégradation le plus fréquent. Il a exploité la base de données commerciale de BP Solar qui collecte toutes les informations issues du suivi technique de leurs modules cristallins installés depuis 1994. D'autres études, (**Quintana M.A,2002**),(**Vazquez M., et Al, 2008**),affirment également que la corrosion et la décolorations ont les modes de dégradation prédominant des modules photovoltaïques. Carlson en collaboration avec le NREL ,a montré à l'issue d'essais sur des modules BP Solar que le sodium contenu dans le vitrage qui réagit avec l'humidité constitue un facteur majeur de corrosion au niveau des bords des modules PV comme le montre la Figure13a (**Carlson,2003**).Ostwald affirme que les dégradations qui surviennent les premières et qui évoluent le plus rapidement dans les modules PV en silicium sont dues à l'oxygène qui est le premier facteur de corrosion des jonction en silicium(**Ostwald 2002**).Kempe a montré que l'humidité dans le module PV présente un fort impact sur le taux de dégradation des modules photovoltaïques ,et plus particulièrement dans les zones géographiques chaudes et humides telles que Miami en Floride(**Kemp,2005**).En raison de la vitesse de diffusion relativement élevée de l'eau dans l'Éthylène VinylAcétate(EVA) utilisé dans l'encapsulation de la plupart des modules PV ,l'infiltration de l'humidité dans le module reste importante au cours de sa durée de vie même si le module est constitué d'une structure en double verre. D'après Kemp (**Kempe, 2005**), la meilleure façon d'empêcher l'infiltration de l'humidité dans le module est d'utiliser des joints bien hermétiques ou des joints de bord à faible diffusivité contenant une grande quantité de déshydratant. Par conséquent, nous pensons qu'il serait plus efficace de se concentrer sur les moyens de réduire les processus de corrosion qui sont accélérés par la pénétration d'humidité .Parmi les principaux modes de dégradation des modules photovoltaïques, nous avons également recensé la délamination du module.

### **2.2.2. Impact de la délamination sur la couche active**

La délamination traduit la perte d'adhérence entre le polymère encapsulant et les cellules ou entre les cellules et le verre avant. Elle représente un problème majeur car elle entraîne deux effets : l'augmentation de la réflexion lumineuse et la pénétration de l'eau à l'intérieur de la structure du module (**Munoz M.A.,et AL ,2011**), Skoczek a étudié la dégradation des modules photovoltaïques relative à la délamination du module à partir de tests basés sur la norme CEI61215(**Skoczek A., et Al, 2008**) .La délamination est plus sévère lorsqu'elle se produit sur les bords du module parce que, en plus de la dégradation de la puissance elle provoque des risques électriques pour le module et l'installation toute entière. La délamination est plus fréquente dans les climats chauds et humides .Elle favorise une

pénétration de l'humidité dans le module et provoque, par conséquent, différentes réactions chimiques à l'intérieur du module induisant des dégradations telles que la corrosion des métaux de la structure du module le plus souvent. La corrosion rend l'anode en ITO moins transparente. Cette baisse de transparence diminue l'absorption au niveau de la couche active. La Figure 14: montre deux modules (poly et monocristallins) présentant une sévère délamination.



**Figure 14: Module photovoltaïque présentant une delamination**

Jansen et Delahoy ont montré que la pénétration du sel et de l'humidité dans le module photovoltaïque constitue un facteur favorisant la délamination (**Jansen, 2003**). D'autre part, ils avancent que la liaison interfaciale peut être attaquée chimiquement par l'acide fluorhydrique formée par le fluor et l'oxyde d'étain contenus dans le module. Parmi les principaux modes de dégradation des modules photovoltaïques, nous avons:

### **2.2.3. Les fissures et bris verre**

Les bris de verre et fissures constituent un facteur important de dégradation des modules PV. Ils surviennent dans la plupart des cas lors des opérations d'installation, de maintenance et surtout de transport des modules sur les sites d'installation (**Wohlgemuth, 2011**). Le module présentant des fissures ou cassures peut toutefois continuer à produire de l'énergie sans en association avec d'autres modules. Cependant, le risque de choc électrique et de pénétration de l'humidité devient plus élevé. Les casses, les bris de verre et les fissures sont généralement suivies des autres types de dégradation tels que la corrosion, la décoloration, la délamination. Afin d'économiser le silicium et réduire les coûts de fabrication des cellules solaires, les producteurs ont fait varier l'épaisseur et la surface des cellules ces dernières années. L'épaisseur des cellules PV en silicium est passée de 300µm à moins de 200µm et parfois à moins de 100µm. En plus cette diminution de l'épaisseur des cellules, la surface des cellules cristallines a augmenté pour passer de 155mmx155mm à 210mmx210mm (**Dallas et Al, 2007**) Ceci rend les cellules PV encore plus fragiles et plus sensibles aux cassures lors de

leur manipulation (laminage et stockage). Il est généralement impossible de détecter à l'œil nu les fissures des cellules sur le module déjà opérationnel. La détection peut se faire à l'aide de méthodes optiques que nous présenterons dans la section.



**Figure 15: Module photovoltaïque présentant des bris de verre**

#### **2.2.4. Les points chauds ou Hot-spots**

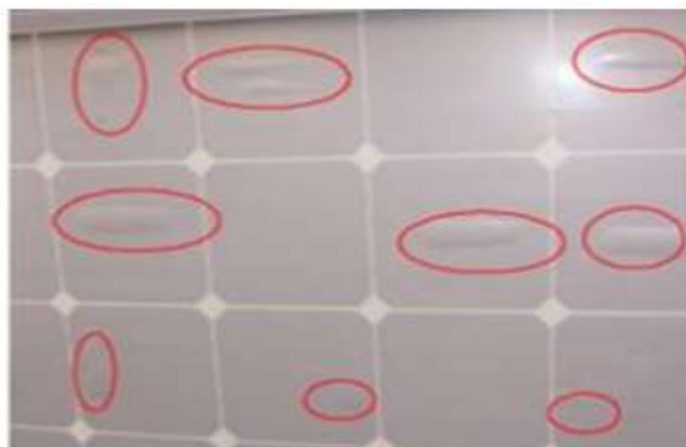
Un module photovoltaïque est une association de cellules en série/parallèle. Sa caractéristique globale peut varier en fonction de l'éclairement, la température, du vieillissement des cellules et les effets d'ombrage ou d'inhomogénéité de l'éclairement. De plus, il suffit d'un ombrage ou d'une dégradation d'une des cellules mises en série pour provoquer une forte diminution du courant produit par le module photovoltaïque. Lorsque le courant débité est supérieur au courant produit par la cellule défectueuse ou faiblement éclairée, la tension de celle-ci devient négative et elle se comporte en récepteur. Ainsi, elle se retrouve en siège d'une dissipation thermique relativement élevée pouvant conduire à sa destruction totale: c'est le phénomène du point chaud ou «hot-spot» (Alonso-Garcia et Al, 2006) comme le montre en Figure 16 est atteint. Pour remédier à ce phénomène, les modules photovoltaïques sont équipés de diodes by-pass qui ont pour rôle de protéger les cellules qui deviennent passives (défectueuses ou ombragées). La diode by-pass lorsqu'elle se met à fonctionner, court-circuite alors une partie du module, évitant ainsi la circulation de courants inverses au sein des cellules défectueuses. Par contre, cette solution efficace réduit d'autant la puissance délivrée ainsi que la tension aux bornes du module. La dégradation d'une seule cellule peut provoquer celle du groupe de cellules associé. L'ensoleillement inhomogène, la température élevée, les dépôts de poussière, la neige, la pluie et les dépôts de feuilles mortes représentent des facteurs favorisant l'apparition des points chauds ou hot-spots dans un module photovoltaïque.



**Figure 16: Modules présentant des points chauds sur les bords des coins supérieurs.**

### 2.2.5. Les bulles

Les bulles sont généralement dues aux réactions chimiques qui dégagent des gaz dans le module et qui se retrouvent piégés à l'intérieur de celui-ci. Ce type de dégradation est similaire à la délamination, mais dans ce cas, la perte d'adhérence de l'Ethylène VinylAcétate(EVA) affecte uniquement une petite surface du module et est combinée à un gonflement de la surface dont l'adhérence a été dégradée. Lorsque cela se passe sur la partie arrière du module, un encombrement apparaît sur le polymère encapsulant formant ainsi les bulles. Elles rendent plus difficile dissipation de chaleur des cellules, augmentent leur surchauffe et accélèrent leur vieillissement (Stephan M.et Al, 2004). La Figure 17 montre un module présentant un nombre important de bulles sur la face arrière. Elles apparaissent généralement au centre de la cellule et peuvent être dues à une mauvaise adhérence de la cellule provoquée par la température élevée. Il peut (Munoz M.A.et Al, 2011) arriver que le détachement de la cellule du verre du module soit à l'origine des bulles. Les bulles situées sur la face avant du module peuvent produire une réduction de l'éclairement arrivant sur le module. Elles provoquent la réflexion d'une partie de la lumière qui atteint le module (Munoz M.A. et Al, 2011).



**Figure 17 : Bulles présentes sur la face arrière d'un module PV**

### 2.2.6. Le PID – Potentiel Dégradation

Cette «nouvelle maladie» du module photovoltaïque, mise en évidence en 2010, commence à toucher de plus en plus de modules photovoltaïques. Le premier symptôme de ce phénomène est une dégradation rapide et inexpliquée de la puissance. Cette diminution du rendement des modules, pouvant atteindre plus de 20% en quelques mois, n'est ni due à un vieillissement classique des modules, ni à une mauvaise installation du module. Les modules individuels dans les systèmes PV sont souvent connectés en série à fin d'augmenter la tension du système. La différence de potentiel de la chaîne ainsi formée peut parfois atteindre quelques

centaines de Volts (**Shaharin A.S.et Al, 2011**). Afin de protéger les personnes contre sel chocs électriques, toutes les structures métalliques des modules sont souvent mises à la terre. Ainsi, il peut arriver des courants de fuite dus à un défaut d'isolation entre la structure et les couches actives (cellules PV). De ce phénomène peut découler une polarisation susceptible de dégrader les caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques. Ce phénomène connu sous le nom de Potentiel Induced Degradation (PID) se caractérise par la dégradation progressive des performances des modules photovoltaïques, à base de silicium cristallin, due à la présence d'un courant électrique induit au cœur même du module (**Pingel S. and al, 2010**).

Hacke a montré que le PID était plus fréquent dans les climats humides que dans les milieux chauds et secs(**Hacke, 2011**).Schütz va dans le même sens en montrant que les courants de fuite augmentent avec l'humidité(**Schütz, 2011**). Dans son étude, une tension rampede-600V au lever du soleil et à 0V au coucher ,est appliquée entre la structure métallique et le contact d'un module constitué de 60 cellules .Son expérience a montré que le courant de fuite augmente avec l'humidité qui endommage la couche active.

### **2.3 Différentes techniques de caractérisation du vieillissement des cellules solaires organiques.**

Il est important de pouvoir détecter ces différents types de dégradation lorsqu'ils affectent la cellule. Malgré l'existence de quelques moyens de détection, celle-ci reste assez difficile lorsque la cellule est déjà fonctionnement.

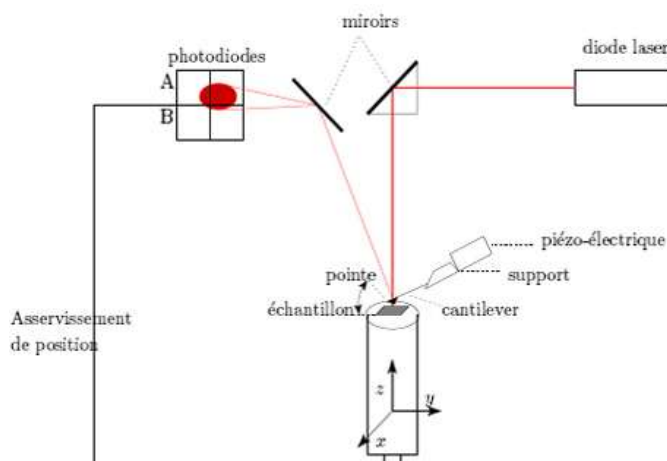
#### **2.3.1.Caratérisation morphogique par microscopie à force atomique(AFM)**

L'utilisation première de l'AFM est l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface: propriétés viscoélastiques, tribologiques, mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques. Les études peuvent être réalisées sur tout type d'échantillons: métaux, polymères, molécules adsorbées... échantillons sous forme de films, de fibres, de poudres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide.

Le microscope à force atomique (AFM) fait partie d'une série de techniques regroupées sous le nom de microscopies à sonde locale dont l'origine remonte à la mise au point du microscope à effet tunnel, le STM (Scanning Tunneling Microscope). Ce dernier fut inventé en 1981 par les chercheurs d'IBM, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, qui reçurent le Prix Nobel de physique pour cette invention en 1986. Ce microscope se base sur le phénomène quantique de l'effet tunnel et permet d'obtenir une image des atomes d'une surface

conductrice en mesurant le courant tunnel circulant entre la surface et une pointe conductrice déplacée à son voisinage. Quant à l'AFM, il fut inventé par G. Binnig, Ch. Gerber et C. Quate en 1986. Il est basé sur la mesure des interactions électrostatiques et de van der Waals entre la pointe et l'échantillon. Ce type de microscopie élargit le champ d'analyse à tous les types de matériaux. Cette technique connaît plusieurs applications parmi lesquelles on peut citer la mesure de rugosité et l'étude de corrosion pour les métaux, la détermination structurale d'agrégats. Pour les polymères, on peut citer l'étude de la morphologie et l'étude des propriétés de surface, études cinétiques de séchage et des phénomènes de vieillissement, étude des modifications dues à des traitements de surfaces cinétique d'adsorption de molécules en surface de polymères, structure de nano et microparticules, suivi de la morphologie au cours du temps

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces d'interaction ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis atteint des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements  $x$ ,  $y$ ,  $z$  se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le balayage en  $x$ ,  $y$  peut aller de quelques nanomètres à  $140 \mu\text{m}$ . La sensibilité en  $z$  est de la fraction de nanomètre et le déplacement en  $z$  peut aller jusqu'à  $3.7 \mu\text{m}$ .



**Figure 19: Schéma du principe de l'AFM**

Il existe deux modes d'utilisation de l'AFM: les modes contact et les modes oscillants ou contact intermittent (Tapping).

En mode contact, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum), c'est dans ce mode qu'est obtenue la résolution atomique. En mode contact, deux modes d'imagerie sont possibles: le mode hauteur et le mode force. Le mode hauteur, ou mode à force constante, est le plus couramment utilisé. La déflexion du cantilever est maintenue constante par une boucle d'asservissement, qui pilote le déplacement vertical de la céramique piézo-électrique. Les lignes équiforces sont donc interprétées comme la topographie de l'échantillon : le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en z du piézo. Cette méthode permet de mesurer des variations en z de l'ordre de 0.01 nm. Le mode contact permet d'obtenir la meilleure résolution, mais les forces adhésives (forces de capillarité et électrostatiques surtout) et les forces de friction augmentent la force totale, ce qui peut endommager la pointe et l'échantillon, lorsqu'on travaille sur des matériaux fragiles. On peut éviter ces inconvénients en travaillant en milieu liquide ; les forces de capillarité sont alors supprimées, mais il existe toujours l'influence des forces de friction. Pour pallier à cet inconvénient, des modes oscillants ont été développés.

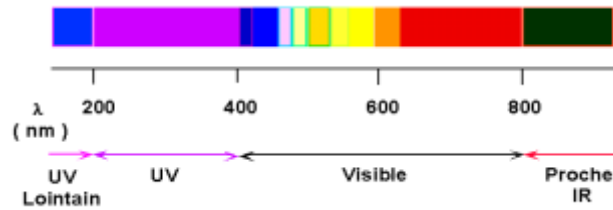
En mode tapping le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance, à une amplitude suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20nm) pour que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. La mesure des variations d'amplitude lors des déplacements latéraux permet de déterminer le profil topographique de la surface. Une alternative est de fixer une consigne de diminution d'amplitude lors de la mesure et d'ajuster verticalement la position de la sonde au cours des déplacements latéraux, de manière à maintenir cette valeur de consigne. Le relevé des ajustements donne alors le profil topographique.

### **2.3.2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible**

#### **1. Principe**

L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible permet de mesurer l'absorption ou l'absorbance d'un faisceau de lumière par un milieu (un film ou un liquide). Les matériaux utilisés pour les applications photovoltaïques doivent absorber la lumière à des longueurs d'ondes du domaine du visible, d'UV voire aussi dans l'infra-rouge. L'absorption se traduit par une diminution de l'intensité lumineuse ( $I$ ) à la sortie de l'échantillon par rapport à l'intensité lumineuse ( $I_0$ ) à l'entrée.

Le domaine spectral couvert par l'absorption UV visible s'étend de 180 nm à 780nm et ce type d'absorption correspond à des transitions électroniques.



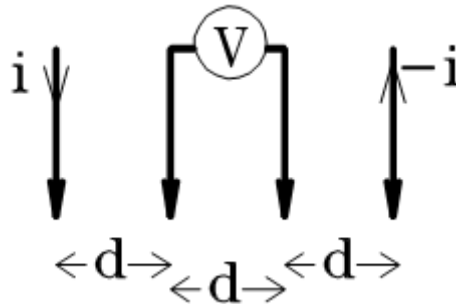
**Figure 20: Domaine spectral de l'UV-visible**

### 2.3.3 Caractérisation électrique : Mesure de résistivité

Les mesures de résistivité sont réalisées soit par la méthode des quatre pointes, soit par la méthode de van Der Paw. Les deux méthodes sont basées sur le même principe et consistent à imposer à l'échantillon un courant entre deux points et à mesurer la différence de potentiel qui apparaît entre les deux autres points. La différence entre les deux méthodes réside dans la disposition des pointes.

#### 1. Méthode des quatre pointes en lignes

La méthode des quatre pointes consiste à déposer des contacts métalliques soit en ligne sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes de la sonde de mesure sont ensuite posées sur ces contacts (voir figure 21)



**Figure 21: Pointes équidistantes en ligne**

On applique un courant  $I$  entre les deux pointes les plus éloignées l'une de l'autre et on mesure la tension  $\Delta V$  entre les deux autres pointes. Cette configuration est utilisée afin que la mesure ne soit pas gênée par les résistances de contact. Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre la pointe et l'échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison de porteurs injectés à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que leur effet soit négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

Considérons une couche mince d'épaisseur  $e$  et de résistivité  $\rho$

- Si l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, on utilise un modèle bidimensionnel de la conduction qui donne la relation suivante :

$$\frac{\Delta V}{I} = K \cdot \frac{\rho}{e}$$

$K$  est un coefficient sans dimension ; caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts)

Le rapport  $\frac{\rho}{e}$  caractérise la couche et on le note  $R_\pi$  ; il s'exprime en ohms ( $\Omega$ ) et est appelé résistance carré

La relation précédente s'écrit :

$$\frac{\Delta V}{I} = K \cdot R_\pi$$

Le coefficient  $K$  peut être calculé analytiquement dans quelques cas particuliers très simples.

Pour le cas des quatre pointes alignées équidistantes sur une couche sans limite (infinie) :

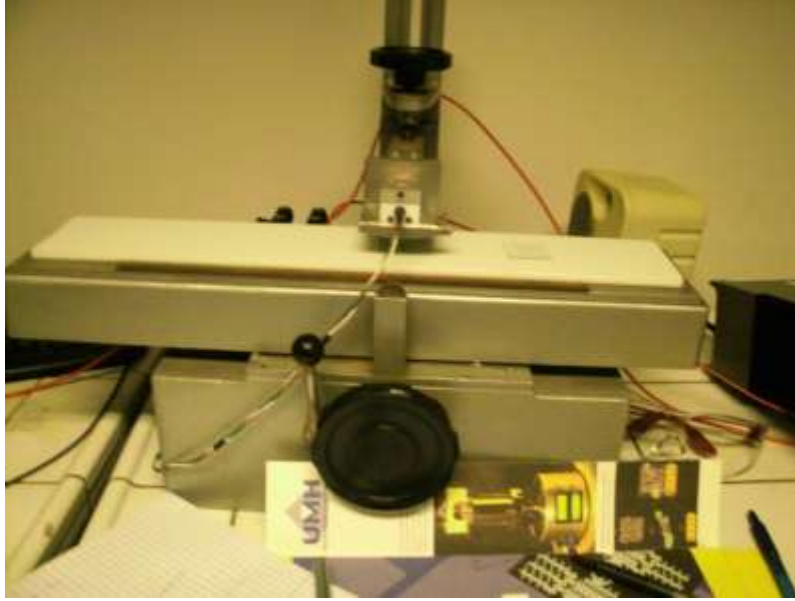
$$k = \frac{\ln 2}{\pi}$$

Par conséquent on a :

$$R_\pi = \frac{\Delta V}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2}$$

Et on déduit la valeur de la résistivité

- $\rho$  s'exprime en  $\Omega \cdot m$  et  $\frac{1}{K} = 4,351$  Si l'épaisseur de la couche n'est pas négligeable mais raisonnablement petite on peut utiliser les relations précédentes en  $K$  par un coefficient  $K'$  corrigé, fonction du rapport entre l'épaisseur et les autres dimensions. Dans le cas des quatre pointes équidistantes de distance  $d$ , la correction est négligeable pour  $\frac{e}{d} < 0,25$



**Figure 22: Dispositif de mesure de réséitivité**

#### **2.3.4. Inspection visuelle**

L'inspection visuelle est la première technique de détection des dégradations d'une cellule photovoltaïque. Elle peut permettre de détecter à l'œil nu certaines dégradations tels que la décoloration, la délamination, les bulles, les fissures dans les cellules et les points chauds. C'est généralement la première étape pour décider si une cellule PV doit être soumise à d'autres types de tests. L'inspection visuelle doit être effectuée dans des conditions naturelles sous la lumière du soleil pour avoir une lumière intense de bonne qualité. Un éclairage d'au moins 1000Lux est requis selon les conditions de test de la norme CEI61215 (commission électronique internationale). Les réflexions doivent être évitées, car ils peuvent conduire à une mauvaise image. L'inspection doit être effectuée à partir de différents angles afin d'identifier la zone où la dégradation pourrait apparaître et d'éviter les erreurs dues aux images réfléchies. Une seule photo prise depuis une seule positionne suffit car il pourrait contenir une image réfléchiée et conduire à une fausse interprétation.

#### **2.3.5. Mesure de la puissance**

Le principal indicateur de la dégradation d'une cellule photovoltaïque est la diminution de la puissance produite. Cependant, la baisse de puissance n'est pas toujours détectée au sein d'un système PV constitué d'un ensemble de cellules. Pour ce faire, un test de puissance doit être plutôt appliqué individuellement aux modules PV suspects. Afin de détecter une chute de la puissance d'un module, une mesure de puissance dans les conditions standards de test (STC) doit être effectuée. Les conditions standards de test sont caractérisées par:

- Irradiance: 1000 W.m<sup>2</sup>

- Température du module: 25 °C,
- Répartition spectrale du rayonnement : AM1.5.

Les conditions standards de test (STC) sont différentes des conditions de fonctionnement réel des modules photovoltaïques. En effet, habituellement la température des modules sera supérieure à 25°C, et le rayonnement n'aura pas le même spectre ni la même intensité durant les mesures. Ainsi, une méthode plus réaliste basée sur des mesures effectuées dans des conditions plus proches du fonctionnement réel et différentes des conditions standards de test a été proposée (**Roy et Al, 2006**). Néanmoins, la réalisation des tests dans les conditions STC est le meilleur moyen pour comparer différents modules dans les mêmes conditions. C'est la technique que nous utilisons dans la suite de nos travaux pour l'évaluation de la dégradation des modules photovoltaïques.

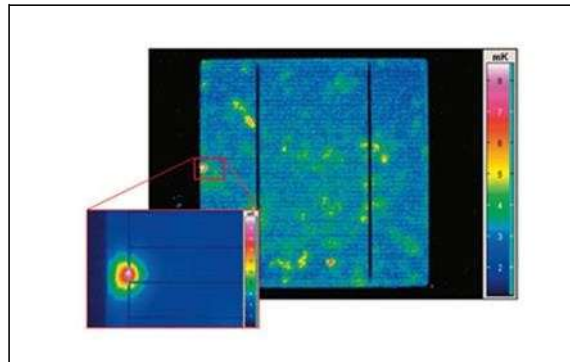
### 2.3.5. Imagerie infrarouge

Cette technique de test non destructive, permet la détection des zones à haute température qui sont généralement, la conséquence du phénomène de Hot-spot (point chaud). La méthode utilisée est basée sur la propriété de tout matériau à émettre un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est liée à la température du matériau. En examinant la distribution de la température du module, des anomalies peuvent être détectées lorsqu'elles existent. Cette propriété est expliquée par la loi de Stefan-Boltzmann, qui définit l'équation de la manière dont une surface idéale ou «corps noir» émet un rayonnement. Le maximum du rayonnement émis dépend de la température mais seulement trois différentes plages de températures ont prises en compte: 2-2,5µm pour des températures de plus de 1000°C qui comprend une partie du rayonnement visible et deux autres plages; 3,5-4,2 µm et 8-14 µm pour des températures plus basses. D'autres plages de température ne peuvent être considérées en raison de la forte absorption de l'air dans l'atmosphère. Cette technique est connue et utilisée dans nombreux travaux précédents (**Pantelis et Al, 2010**), (**Rappich et Al, 1998**). Malheureusement, les matériaux réels n'émettent pas comme un corps noir. L'énergie reçue par le matériau n'est pas entièrement émise, une partie de cette énergie est absorbée ou réfléchi. Ainsi, l'émissivité du matériau sous-test doit être connue afin de déterminer ce facteur et d'apporter une correction.

Le système utilisé pour la détection des émissions infrarouges d'un module photovoltaïque, est une caméra vidéo basée sur un détecteur à couplage de charge (CCD) spécifiquement orientés vers la détection infrarouge (IR-CCD). Aujourd'hui les caméras infrarouges disposent d'une bonne résolution et d'une grande précision qui permettent la détection de points ou de vastes zones dans les cellules et les modules photovoltaïques.

### 2.3.6. Thermographie

La technique par la thermographie est une variante de la méthode infrarouge présentée précédemment. Elle est également non destructive et permet d'identifier les pertes de puissance à l'aide d'une injection de courant. Le courant n'est pas continu mais plutôt pulsé. Ainsi la température augmente chaque fois qu'un court-circuit tout circuit-ouvert est détecté (Breitenstein O., Langenkamp M., 2001), (Kang G.H. et al, 2010). La thermographie peut être effectuée à l'obscurité ou sous éclairage. Dans le cas du test à l'obscurité, les cellules sont généralement en condition de circuit ouvert ( $V_{CO}$ ). Grâce à cette technique, les petits défauts peuvent être détectés. Le détecteur utilisé est de type CCD (Charge Coupled Detector) comme dans la technique infrarouge. La gamme de longueurs d'onde correspondante va de  $3\mu\text{m}$  à  $5\mu\text{m}$ . La Figure 23 suivante présente l'image obtenue par thermographie d'une cellule photovoltaïque au silicium. (Otwinetal., 2008) sont comparé cette méthode de détection des défauts dans les cellules PV par thermographie avec les méthodes d'électroluminescence et de photoluminescence que nous présentons dans la section suivante. Les zones de hautes températures (très supérieures à la température du module) correspondant à des défauts.



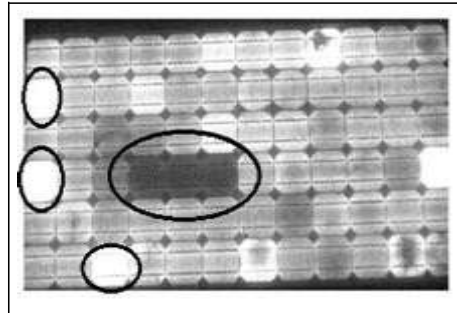
**Figure 23: Image thermographique d'une cellule PV en Silicium**

### 2.3.7. Imagerie par électroluminescence et photoluminescence

Cette technique permet de détecter les fissures situées dans les zones de la cellule difficilement explorables par la plupart des autres techniques. Les images obtenues à l'aide de la technique par électroluminescence et photoluminescence sont également de type infrarouge. Elles peuvent être détectées par un détecteur de type IR-CCD (Infrarouge-Charge Coupled Detector) comme dans le cas de la technique par thermographie.

Cependant, les images obtenues présentent une meilleure résolution que celles obtenues par thermographie. Les images obtenues par cette technique présentent un aspect

sombre comme le montre la Figure 24. Elle permet de détecter les premiers signes d'une dégradation future tels que les fissures partielles et les lignes ou zones sombres des cellules. Contrairement aux images obtenues par la détection du rayonnement infrarouge due à l'effet thermique, une image par électroluminescence est obtenue à partir des photons émis par la recombinaison des porteurs excités dans une cellule solaire (Kirchartz T. et al, 2009). L'excitation peut être réalisée avec un courant injecté, ce qui provoque un effet électroluminescent. Elle peut également être obtenue à partir d'un rayonnement incident sur la cellule solaire, dans ce cas, une lumière est obtenue par un effet photoluminescent (Kasemann et al, 2008).



**Figure 24: Image par électroluminescence d'un module PV avec des cellules dégradées**

### **Conclusion**

L'ensemble des différents processus permettant de produire de l'électricité d'origine photovoltaïque organique a été présenté, ainsi que les différentes techniques de caractérisation du vieillissement des cellules photovoltaïque organique. De toutes ces étapes de conversion, nous nous focalisons sur l'absorption qu'est l'étape cruciale du film actif.

## **Chapitre 2**

# **Matériels et Méthode**

## 2.1. Préparation de la couche active

La couche active est composée du mélange semi-conducteur P3HT : PCBM. Les proportions correspondent à un rapport en masse entre ces deux matériaux 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 polymères 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 : 0.45µm) afin d'éviter le dépôt d'agrégats partiellement dissous.

## 2.2. Condition de dépôt de la couche active

La couche active est alors déposée à la tournette (G3P-8 Spincoat, Cookson Electronics Equipement) sur la couche de PEDOT : PSS sous atmosphère inerte à partir d'une solution de P3HT/PCBM. 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. Cette épaisseur est mesurée avec le profilomètre KLA Tencor Alpha Step IQ par (Matthieu MANCEAU, 2009)

## 2.3. Condition de recuit de la couche active

Une fois la couche active déposée, l'ensemble Verre/ITO/PEDOT : PSS/Couche active est recuit sous atmosphère inerte sur une plaque chauffante. Cette opération de contrôler la séparation de phase des deux matériaux, il a un effet bénéfique sur la morphologie, en jouant à la fois sur la température et la durée du recuit. Le traitement thermique permet la cristallisation en partie des domaines. Le recuit à l'air laisse la possibilité d'interactions de la couche active avec l'oxygène et l'eau de l'air ambiant, donnant lieu à de possibles modifications morphologiques. Le post traitement thermique permet une meilleure structuration du polymère au sein du film photoactif, ce qui augmente la mobilité des charges. Le recuit est réalisé avec la plaque chauffante *Stuart digital hotplate SD 300* (cf. figure 25) pour les recuits à l'air ambiant, et pour les recuits en boîte à gants.



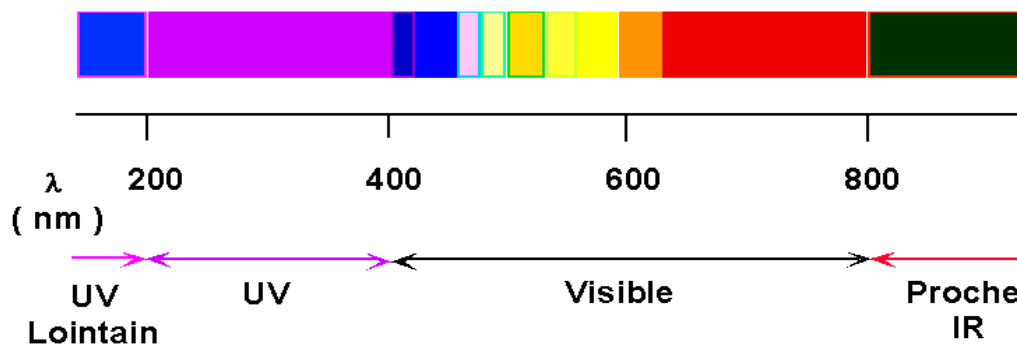
**Figure 25: Opération de recuit en atmosphère ambiante**

#### 2.4. Technique de mesure des données

L'absorption est une étape cruciale de la conversion de lumière en électricité. La réponse de la couche active dépend de cette étape. Nous nous proposons de caractériser l'absorption de la cellule à l'étude par « Spectroscopie UV-visible »

#### Principe

L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible permet de mesurer l'absorption ou l'absorbance d'un faisceau de lumière par un milieu (un film ou un liquide). Les matériaux utilisés pour les applications photovoltaïques doivent d'absorber la lumière à des longueurs d'ondes du domaine du visible, d'UV voire aussi dans l'infra-rouge. L'absorption se traduit par une diminution de l'intensité lumineuse ( $I$ ) à la sortie de l'échantillon par rapport à l'intensité lumineuse ( $I_0$ ) à l'entrée.



**Figure 2.2: Domaine spectral de l'UV-visible**

Dans le cas de notre étude, les spectres sont enregistrés en transmittance entre 200 et 800 nm à l'aide d'un spectromètre. Le spectromètre est un varian Cary 5 avec une cuvette en quartz de

marque Hellma de section 10mmX 10mm<sup>2</sup> et de contenance 3,5mL pour les solutions et des lames de verre pour microscopie de VWR de 1mm d'épaisseur.



**Figure 26: Spectrophotomètre UV-visible**

Cet appareil nous permet d'enregistrer l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les films de P3HT et P3HT : PCBM. Nous présentons ci-dessous ces résultats pour les longueurs d'onde allant de 350 nm à 800nm environ pour couvrir le domaine du visible. Nous considérons un pas de 10 pour les longueurs pour avoir une évolution de l'absorption des longueurs dans le vide. Ces résultats concernent le film de P3HT non-recuit et dans le noir pour le 8<sup>ème</sup> jour

couleur	Longueur d'onde dans le vide (nm)
Infrarouge	> 780
rouge	~ 625-740
orange	~ 590-625
jaune	~ 565-590
vert	~ 520-565
bleu	~ 446-520
violet	~ 380-446
ultraviolet	< 380

**Figure 27 Tableau associant la longueur d'onde dans le vide à la couleur perçue par l'œil humain**

$\beta$ (nm)	$\alpha$ (u.a)	$\beta$ (nm)	$\alpha$ (u.a)	$\beta$ (nm)	$\alpha$ (u.a)
880.000000	0.012697	700.000000	0.023265	510.000000	0.191768
870.000000	0.013544	690.000000	0.023765	500.000000	0.187344
860.000000	0.014620	680.000000	0.024787	490.000000	0.179359
850.000000	0.014959	670.000000	0.026094	480.000000	0.169104
840.000000	0.015507	650.000000	0.031027	470.000000	0.156884
830.000000	0.016346	640.000000	0.036655	460.000000	0.142893
820.000000	0.016787	630.000000	0.045430	440.000000	0.113720
810.000000	0.017555	620.000000	0.058506	430.000000	0.099514
800.000000	0.018011	610.000000	0.075683	420.000000	0.086462
790.000000	0.018720	600.000000	0.093127	410.000000	0.074758
780.000000	0.019182	590.000000	0.109733	400.000000	0.064780
770.000000	0.019616	580.000000	0.125997	390.000000	0.056847
760.000000	0.020255	570.000000	0.14268	380.000000	0.050655
750.000000	0.020617	560.000000	0.159572	370.000000	0.046431
740.000000	0.021049	550.000000	0.173563	360.000000	0.043790
730.000000	0.021694	540.000000	0.183347	350.000000	0.042295
720.000000	0.022264	530.000000	0.189512		
710.000000	0.022868	520.000000	0.192313		

$\beta$  désigne la longueur d'onde exprimée en nanomètre (nm)

$\alpha$  désigne l'absorption exprimée en unité d'absorption (u.a)

Ces résultats sont présentés à titre illustratifs. Les autres sont en annexe

## 2.5. Traitement des données

Les données d'absorption obtenues après manipulation sont traitées dans le logiciel Matlab 2013a.

# **Chapitre 3**

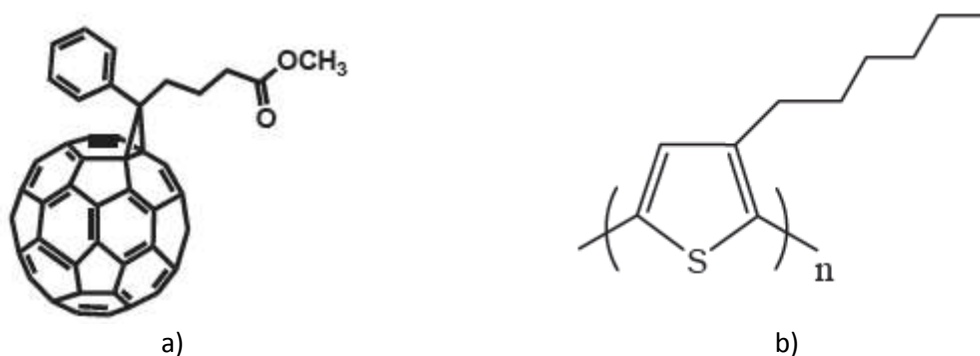
## **Résultats et Discussions**

## Introduction

L'étude de l'absorption du P3HT et du mélange P3HT:PCBM a été réalisée dans diverses conditions (recuit et non recuit) et dans le temps afin de relever l'importance de l'absorption de la couche active sur la performance des cellules solaires organiques. Pour cela, l'absorption du film P3HT a été dans un premier temps étudiée en condition de recuit et non recuit dans l'obscurité et à la lumière puis dans un second temps, le mélange P3HT:PCBM a été étudiée dans les mêmes conditions.

### 3.1. Le film actif (P3HT: PCBM)

Le film actif utilisé pour la fabrication de nos cellules est constitué de P3HT-régiorégulier et de PCBM. La structure chimique de ces molécules est donnée sur la figure 28. C'est seulement pour indiquer l'intérêt de l'absorption complémentaire du PC70BM que le film actif utilisé est constitué de P3HT-RR et du PC70BM.



**Figure 28: Structure chimique du PCBM (a) et du P3HT (b)**

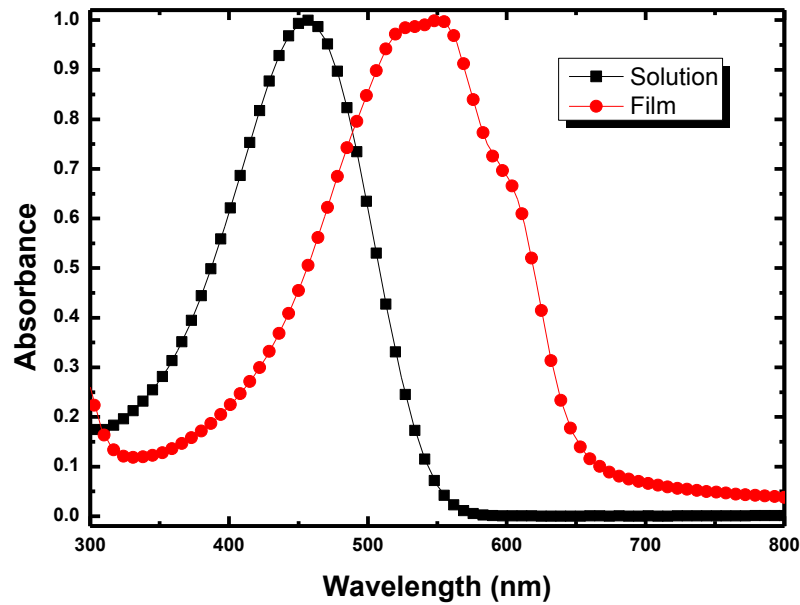
Les caractéristiques chimiques et électroniques du P3HT et du PCBM sont données dans le Tableau 2. Il s'agit essentiellement du gap énergétique  $E_g$ , des niveaux HOMO et LUMO de la température de transition vitreuse  $T_g$  et de la masse molaire moléculaire.

	formule	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g$ (eV)	$T_g$	$M$ (g.mol <sup>-1</sup> )
P3HT-RR	(C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> S) <sub>n</sub>	-5,1	-3,4	1,7	110°C	37680
PCBM	C <sub>72</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	-6,1	-3,7	2,4	xxxxxxx	910

### Tableau 2: Caractéristique physico-chimiques

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  $4,5.10^{-3}$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> 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.

- Le spectre d'absorption du P3HT en solution et à l'état solide (film) est donné à la figure



**Figure 29** Spectre en transmission d'ITO d'une couche de 40nm de PEDOT: PSS et de l'ITO/PEDOT: PSSS

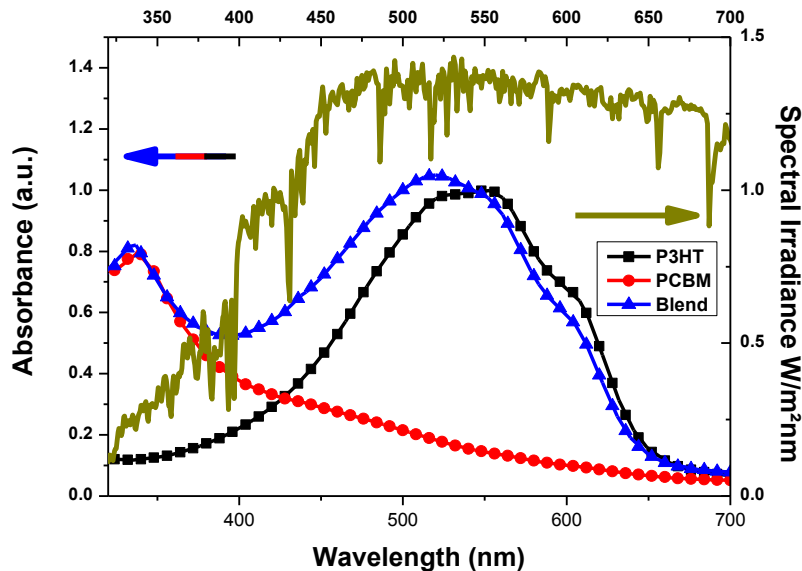
Les caractéristiques observées sont présentées dans le **Tableau 3: Analyse des spectres d'absorption UV-visible du P3HT**

	Position de l'absorption	Largeur d'absorption
Solution	455nm - 2,73eV	106nm
Film	550nm - 2,20eV	126nm

**Tableau 3: Analyse des spectres d'absorption UV-visible du P3HT**

Le passage de l'état liquide à l'état solide provoque un red-shift de 95 nm soit 0,47 eV et une augmentation de la largeur du pic d'absorption de 20 nm. En solution, les chaînes ont des conformations non planes, ce qui diminue la longueur effective de conjugaison  $\pi$  et augmente le gap du polymère d'où une absorption à plus haute énergie. Le passage à l'état solide induit des épaulements situés à 520, 560 et 600 nm, ce qui s'observe souvent avec les systèmes conjugués. Ce spectre s'explique par les transitions entre états vibroniques situés entre les différents niveaux d'énergie possibles. Les polythiophènes en général et plus particulièrement le P3HT présentent de bonnes propriétés électriques (bonne mobilité des porteurs de charges: environ  $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ); et de bonnes propriétés optiques (spectre d'absorption qui se superpose avec les énergies du spectre visible figure 30) et une stabilité chimique appréciable pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques organiques. La bonne solubilité de ces

molécules dans une large gamme de solvants organiques est assurée par l'adjonction d'une chaîne alkyle-latérale par unité monomère. Le choix des matériaux se détermine par la bonne stabilité, la pureté, la méthode la plus facile de préparation et l'efficacité pour le dispositif final. Pour autant, on peut noter que le P3HT n'est pas soluble dans les solvants les plus standards: eau, acétone, alcool; des solvants chlorés peuvent également être utilisés.



**Figure 30: Spectre d'absorption UV-visible des composés utilisés et du spectre solaire AM1.5**

Le flux de photons arrivant à la surface de la terre est maximal à la longueur d'onde de 700nm soit 1,77eV alors que ces polymères présentent un gap optique supérieur à 2eV.

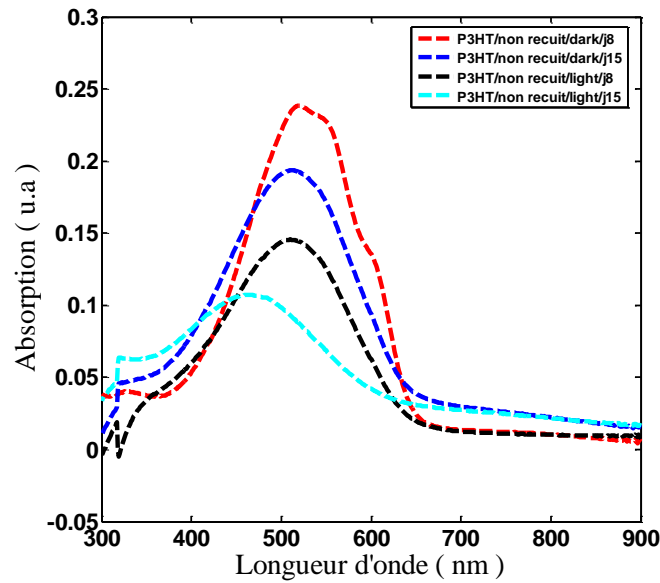
La majorité des polymères donneurs absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 650nm et il est ainsi montré que le P3HT n'est capable d'absorber que 46% des photons émis, sur une gamme de 350 à 650nm. La nouvelle tendance est le développement de matériaux à faible gap optique avec une absorption plus étendue vers le rouge (C. Winder et N. S. Sariciftci,2006)

### 3.2. Présentation des spectres de P3HT

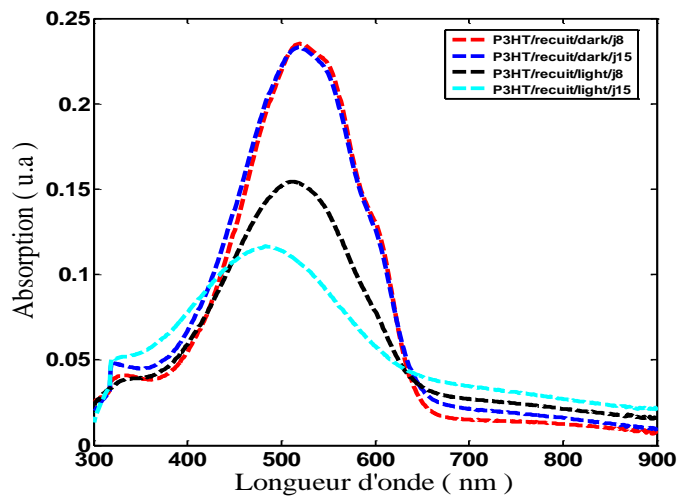
L'absorption du P3HT est un paramètre fondamental à maîtriser pour réussir à améliorer les performances globales des cellules solaires organiques (Olivier HAAS, 2012).

- Le film P3HT dans un premier temps est non recuit et placé successivement dans l'obscurité et à la lumière;
- Le film actif P3HT dans un deuxième temps est recuit et placé successivement dans l'obscurité et à la lumière.

Les mesures d'absorption du film dans ces deux conditions par spectroscopie UV-Visible-IR ont permis d'obtenir les courbes de la figure 31 et figure 32



**Figure 31: Absorption du P3HT non recuit dans l'obscurité et à la lumière (le 8<sup>e</sup> et 15<sup>e</sup> jour)**



**Figure 32: Absorption du P3HT recuit dans l'obscurité et à la lumière (le 8<sup>e</sup> et 15<sup>e</sup> jour)**

On remarque pour les figures (31 et 32) que le P3HT présente une bande d'absorption assez faible au début qui se superpose avec les énergies du spectre visible. Ceci justifie cette absorption élevée en accord avec la littérature. On note une diminution d'absorption au cours du temps pour le P3HT non-recuit et dans l'obscurité tandis qu'elle est quasiment stable pour le P3HT recuit et dans l'obscurité. Cette diminution se traduit à travers l'élargissement de la bande interdite par son décalage donc vers les courtes longueurs d'onde. Le P3HT recuit

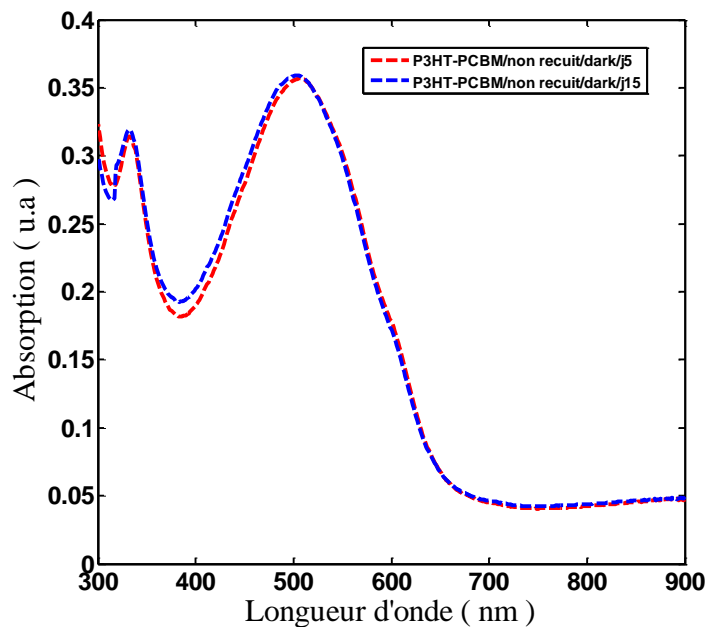
présente de bonnes propriétés d'absorption. Une bonne absorption favorise la création d'un nombre important d'excitons.

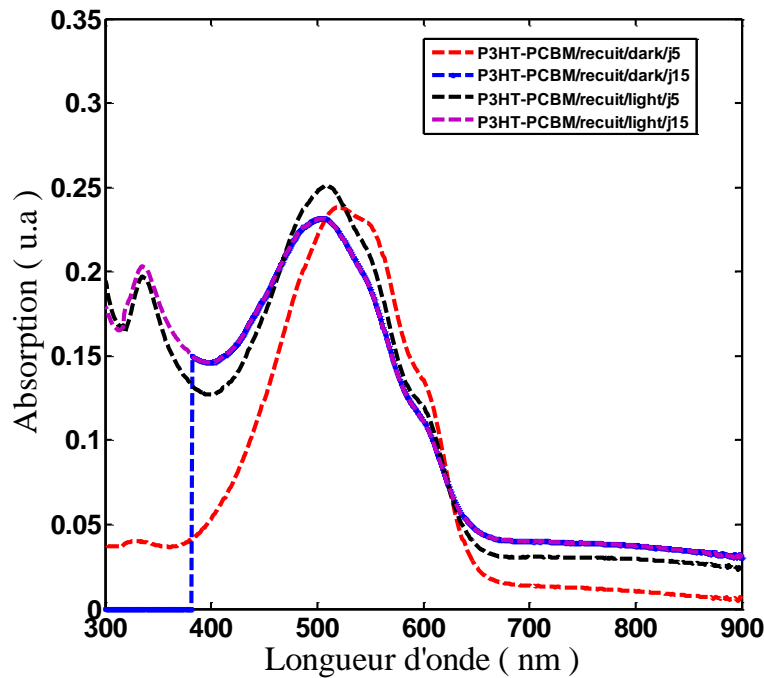
### 3.3. Présentation du spectre de blend (mélange P3HT : PCBM)

D'autre part les mêmes figures nous montrent que le P3HT (recuit ou non-recuit) exposé à la lumière perd sa propriété d'absorption très rapidement au cours du temps. Cette exposition provoque l'oxydation et/ou la photo-oxydation du P3HT qui se traduit sur les spectres par un phénomène d'extinction. La lumière est un paramètre fondamental qui influence l'absorption. Cette deuxième partie est consacrée à l'analyse de l'influence du recuit et de la lumière sur le P3HT:PCBM. Ce dernier est obtenu par un mélange intime de solution de P3HT et de PCBM. Dans la littérature, le recuit permet d'éliminer les traces de solvant et d'avoir un film homogène. Il empêche une amélioration des propriétés optiques. Pour cela

- Le film P3HT: PCBM dans un premier temps est non recuit et placé successivement dans l'obscurité et à la lumière (figure 33);
- Le film actif P3HT: PCBM dans un deuxième temps est recuit et placé successivement dans l'obscurité et à la lumière (figure 34).

Les mesures d'absorption du film dans ces deux conditions par spectroscopie UV-Visible-IR ont permis d'obtenir les courbes ci-dessous.



**Figure 33: Absorption du P3HT:PCBM non-recuit dans l'obscurité (le 5<sup>e</sup> et 15<sup>e</sup> jour)****Figure 34: Absorption du P3HT:PCBM recuit dans l'obscurité et à la lumière (le 5<sup>e</sup> et 15<sup>e</sup> jour)**

Pour le blend non-recuit et à l'obscurité l'absorption est quasi stable dans le temps et plus bonne dans le domaine du visible (figure 33). Le blend recuit et à l'obscurité présente aussi une bonne absorption dans le visible. Mais on constate l'absence d'absorption dans le temps pour ce cas (figure 34). Le recuit du mélange favorise son absorption dans le visible. Cette propriété s'approche de la littérature selon laquelle le traitement thermique provoque une augmentation de l'intensité de la bande traduisant une amélioration de la cristallinité du P3HT ; de plus, le maximum d'absorption est décalé vers les grandes longueurs d'onde.

D'autre part le mélange recuit exposé à la lumière présente une absorption plus bonne que lorsqu'il est recuit et à l'obscurité. Ceci confirme l'effet photovoltaïque des cellules solaires. Cette absorption diminue dans le temps par un décalage de bande interdite vers les longueurs d'onde courtes.

### 3.4. Comparaison entre le spectre du P3HT et le spectre de blend

Nous nous sommes intéressés à l'influence du PCBM dans l'absorption du mélange en conditions de recuit et à la lumière.

De l'analyse des figures 33 et 34, il ressort que le P3HT : PCBM présente une absorption fortement plus élevée que le P3HT seul. Ceci serait dû aux propriétés de PCBM. Ce résultat

est conforme aux travaux effectués par plusieurs auteurs qui montrent que le PCBM présente une bonne mobilité des électrons (Y. Gao et al, 2013). Cependant la diminution de l'absorption s'explique par perte de cristallinité de P3HT.

### **Conclusion**

Le P3HT présente une bonne absorption dans l'obscurité lorsqu'il est recuit ou non-recuit. Cette absorption diminue fortement lorsque le P3HT est non-recuit et à la lumière. Cette diminution n'est pas accentuée lorsqu'il est recuit et exposé à la lumière. Quant au mélange, son recuit et son exposition à la lumière permet une absorption dans le domaine du visible. Les différences observées peuvent être liées à la concentration de PCBM incorporée dans le P3HT. Il est donc nécessaire d'effectuer des études approfondies afin de mieux caractériser le mélange P3HT-PCBM.

## **Conclusion générale et Perspectives**

Les cellules solaires organiques ont un grand potentiel pour être la technologie verte par excellence dans le futur. Elles sont flexibles et peuvent être déposées sur de grande surface. Cependant, leur coût de fabrication plus élevé doit être compensé par des rendements de conversion bien supérieurs. Il faut également diminuer les coûts en limitant par exemple le taux de rejet des cellules qui sont fabriquées sur de grands substrats.

Notre étude a pour objectif le vieillissement par caractérisation optique des cellules solaires organiques. La technique utilisée est la spectroscopie UV-Visible-IR. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité de mise en œuvre, sa souplesse pour relever l'absorption. Dans ce contexte, nous avons exposé la technique d'élaboration P3HT :PCBM. Nous avons dans ce travail soumis le P3HT à un certain nombre de conditions (recuit et non-recuit). Pour chaque condition, nous avons suivi son évolution en tenant compte des paramètres lumière et obscurité. Nous avons expliqué l'influence du recuit sur le film de P3HT ainsi que l'impact de l'obscurité et la lumière sur le P3HT. Les résultats obtenus nous permettent de révéler que le P3HT non-recuit et à l'obscurité vieillit très rapidement que le P3HT non-recuit et à la lumière. Il en est de même pour le P3HT recuit. Le recuit de P3HT rend lisse sa surface et permet un dépôt homogène. Le recuit ralentit donc le vieillissement de P3HT et la lumière est un facteur défavorable pour son absorption. Nous avons dans un second temps étudié l'influence du recuit et du non-recuit de P3HT : PCBM à l'obscurité et à la lumière. A ce sujet nous avons surtout remarqué que le P3HT recuit et à la lumière présente une bonne absorption dans le mélange que seul. Cette absorption est donc favorisée par le PCBM. L'absorption de P3HT:PCBM recuit et à la lumière diminue dans le temps, même si elle reste faible devant celle de P3HT recuit et à la lumière. Cette diminution se traduit par la perte de cristallinité de P3HT. Il faut noter que l'incorporation de PCBM dans la matrice de P3HT a provoqué un désordre et également un impact sur la longueur de conjugaison. Les différences observées peuvent être liées à la concentration de PCBM incorporée dans le P3HT. Ces différences se traduisent par un élargissement de la bande interdite et son décalage vers les courtes longueurs d'onde. Il ressort donc que le vieillissement des cellules solaires organiques se traduit par une faible absorption de la couche active. Cette étape du principe de fonctionnement participe énormément à un meilleur rendement des cellules solaires organiques.

Nos perspectives sont entre autres de poursuivre ce travail en cherchant à identifier le paramètre le plus sensible à la lumière au cours de son élaboration (solvant, concentration, ratio et recuit) pour le film de P3HT:PCBM afin de pouvoir agir sur celui-ci pour l'obtention d'un meilleur rendement.

## Références bibliographiques

**Alonso-Garcia M.C., Ruiz J.M., Chenlo F.** “Experimental study of mismatch and shading effects in the I-V characteristic of a photovoltaic module”. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Volume 90, Issue3, pp. 329-340, 2006.

**Berghold.J.andal.**“Potential Induced Degradation of solar cell sand panels”.*25<sup>th</sup>EUPVSEC*, 3753–3759, 2010.

**BreitensteinO. Langenkamp M., RakotoniainaJ.P. Zettner J.**

“The imaging of shunts in solar cells by infrared lock-in thermography”.*17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich, Germany, 2001, pp.1499–1502.

**CampbellR.C.** “A Circuit-based Photovoltaic Array Model for Power System Studies”.*IEEE*2007.

**Dallas W., PolupanO., OstapenkoS.** “Resonance ultrasonic vibrations for crack Detection in photovoltaic silicon wafers». *Measurement Science and Technology* 18,852–858, 2007

**HerrmanW. Wiesner. Vaaben W.** “Hot spot investigation on PVmodules–New concepts for a test standard and consequences for module design with respect to bypass diodes”. *PVSC 26<sup>th</sup>*, Anaheim, 1997

**JansenK.W. DelahoyA.E.** “A laboratory technique for the evaluation of electrochemical transparent conductive oxide delamination from glass substrates». *Thin Solid Films*, 423:153–160, 2003

**KempeM.D.** “Control of Moisture Ingress in Photovoltaic Modules”.*31 Photovoltaic Specialists Conference and Exhibition, Late Buena Vista, Florida, January 3-7, 2005*

**King.D.L. Kratochvil.J.A., Boyson.W.E.** “Temperature coefficients for PV modules and arrays: measurement methods, difficulties, and results». *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Sixties*, 1997

**KangG.H. et al.** “Investigation of aging phenomenon and power droprate with field exposed PV modules”. *25<sup>th</sup> EUPVSCE*, Valencia, pp. 4015–4018, **2010**

**KirchartzT.et al.** “Reciprocity between electroluminescence and quantum efficiency used for the characterization of silicon solar cells». *Progress in Photovoltaics*, 2009. Doi:10.1002/pip.895

**Lannoy., Procaccia.** *Evaluation et maîtrise du vieillissement industriel*. Lavoisier, 2005.

**Kasemann. Et al.** Luminescence imaging for the detection of shunts on silic on solar cells”. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*16, 297–305,2008.

MunozM.A., Alonso-GarciaM.C., Nieves Vela, Chenlo.F. “Early Degradation silicon PV modules and guaranty conditions”.*SolarEnergy* 85, 2264–2274, 2011

**Oreski. WallnerG.M.** “Evaluation of the aging behavior of ethylene copolymer Films for solar application sunder accelerated weathering conditions”.*SolarEnergy* 831040–1047, 2009

**Otwin. Jan B., Thorsten. RobertA.B.**“On the detection of shunts in silicon solar cells by photo- and electroluminescence imaging». *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*16, 325–330, 2008.

**Pantelis.N. BotsarisJ.A., Tsanakas.** Infrared thermography as an estimator technique of Photovoltaic module performance via operating temperature measurements”.*10<sup>th</sup> European Conference on NDT*, Vol. 7–11, Moscow, Russia, 2010

**PingelS.andal.** “Potential Induced Degradation of solar cell sand panels”.*35<sup>th</sup> IEEE PVSC*, 2010

**Quintana M.A., King D.L., McMahon T.J. Osterwald C.R.** “Commonly observed degradation in field-aged photovoltaic modules”. *Proc. 29<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1436-1439, 2002.

**Rappich J., Mueller, Schneider F. Tributsch.** “Thermographic sampling technique applied to microelectronics and photovoltaic devices». *Solar Energy Materials and Solar Cells* 53, 205–215, 1998

**Roy J.N., Gariki G.R., Nagalakshmi V.** “Reference module selection criteria for accurate testing of photovoltaic (PV) panels». *Solar Energy* 84, 32–36, 2010

**Schütze M., Junghänel M., Friedrichs O., Wichtendahl R., Scherff M., Müller J., Wawer P.** “Investigations of Potential Induced Degradation of Silicon Photovoltaic Modules”. *26<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Hamburg, Germany, 5–9 September 2011

**Stephan M., Thomas K., Wolfgang, Hurbert F.** “Quality testing for PV-modules according to standards and performance control for supporting manufacturing”. *Proceedings of the 19<sup>th</sup> EUPVSEC*, 2004, Paris

**Tina G.M., Abate R.** “Experimental verification of thermal behaviour of photovoltaic Modules”. *Electrotechnical Conference - 14<sup>th</sup> IEEE Mediterranean*, 5-7 May 2008

**Hwajeong Kim, Sungho Nam, Hyena Lee, Sungho Woo, Chang-Sik Ha, Moonhor Ree, and Youngkyoo Kim.** Influence of controlled acidity of hole-collecting buffer layers on the performance and lifetime of polymer: fullerene solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(27):13502–13510, 2011

**W.-W. Xu, S.-Y. Dai, L.-H. Hu, L.-Y. Liang et K.-J. Wang.** *Chin. Phys. Lett.*, vol. 23, n° 18, p. 2288, 2006.

**F. Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen et O. Inganäs.** *Adv. Mater.*, vol. 14, 2002.

**C. Winder et N. S. Sariciftci**, *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 1077-1086, 2004

**Gang Fang, Jian Liu, Yingying Fu, Bin Meng, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie, and Lixiang Wang**. Improving the nanoscale morphology and processibility for pcdtbt-based polymer solar cells via solvent mixtures. *Organic Electronics*, 13(11):2733 – 2740, 2012

**Sylvain Chambon**. Etude du vieillissement de cellules solaires photovoltaïques plastiques. Chimie analytique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. <NNT: 2006CLF21719>. <tel-00713781

**X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels et R. A. J. Janssen**. *Nano Lett.* 5 (2005) 579. "Nanoscale morphology ohigh performance polymer solar cells"

**P. Kumar, S. C. Jain, V. Kumar, S. Chand et R. P. Tandon**. *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 104507. "A model for the J-V characteristics of P3HT: PCBM solar cells".

**Y. Gao, T. P. Martin, E. T. Niles, A. J. Wise, A. K. Thomas et J. K. Grey**. *J. Phys. Chem C* 114 (2010) 15121. "Understanding morphology-dependent polymer aggregation properties and photocurrent generation in polythiophene/fullerene solar cells of variable compositions

**Richard Garuz**. Caractérisations optiques (LBIC, LBIV) et validation d'encres pour des cellules et des modules solaires photovoltaïques organiques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Limoges, 2015. Français. ;NNT: 2015LIMO0059;.

**Annexe**

β(nm)	α(u.a)	853,000000	0,045911	805,000000	0,042667
900,000000	0,047533	852,000000	0,045629	804,000000	0,042663
899,000000	0,046832	851,000000	0,045455	803,000000	0,042585
898,000000	0,047067	850,000000	0,045241	802,000000	0,042566
897,000000	0,047574	849,000000	0,045421	801,000000	0,042440
896,000000	0,047288	848,000000	0,045169	800,000000	0,042360
895,000000	0,047533	847,000000	0,045150	799,000000	0,042403
894,000000	0,046880	846,000000	0,045099	798,000000	0,042351
893,000000	0,047950	845,000000	0,045071	797,000000	0,042128
892,000000	0,047959	844,000000	0,044928	796,000000	0,042140
891,000000	0,047792	843,000000	0,045017	795,000000	0,042070
890,000000	0,047992	842,000000	0,044917	794,000000	0,041878
889,000000	0,047525	841,000000	0,044709	793,000000	0,041940
888,000000	0,047194	840,000000	0,044905	792,000000	0,042040
887,000000	0,047278	839,000000	0,044593	791,000000	0,041944
886,000000	0,047050	838,000000	0,044692	790,000000	0,041857
885,000000	0,048163	837,000000	0,044757	789,000000	0,041651
884,000000	0,047553	836,000000	0,044432	788,000000	0,041603
883,000000	0,047677	835,000000	0,044548	787,000000	0,041760
882,000000	0,047285	834,000000	0,044499	786,000000	0,041736
881,000000	0,047683	833,000000	0,044300	785,000000	0,041825
880,000000	0,046967	832,000000	0,044135	784,000000	0,041783
879,000000	0,047528	831,000000	0,044368	783,000000	0,041577
878,000000	0,047208	830,000000	0,044168	782,000000	0,041471
877,000000	0,046834	829,000000	0,044046	781,000000	0,041517
876,000000	0,047222	828,000000	0,044046	780,000000	0,041325
875,000000	0,046848	827,000000	0,043994	779,000000	0,041258
874,000000	0,046803	826,000000	0,044117	778,000000	0,041316
873,000000	0,046859	825,000000	0,044113	777,000000	0,041217
872,000000	0,047064	824,000000	0,043852	776,000000	0,041132
871,000000	0,046808	823,000000	0,043873	775,000000	0,041065
870,000000	0,046277	822,000000	0,043938	774,000000	0,041052
869,000000	0,046975	821,000000	0,043783	773,000000	0,041179
868,000000	0,046624	820,000000	0,043495	772,000000	0,041113
867,000000	0,046309	819,000000	0,043602	771,000000	0,041013
866,000000	0,046787	818,000000	0,043422	770,000000	0,040943
865,000000	0,046436	817,000000	0,043362	769,000000	0,041021
864,000000	0,046320	816,000000	0,043520	768,000000	0,041059
863,000000	0,046235	815,000000	0,043428	767,000000	0,040948
862,000000	0,046050	814,000000	0,043293	766,000000	0,040831
861,000000	0,046141	813,000000	0,043382	765,000000	0,040828
860,000000	0,046002	812,000000	0,043158	764,000000	0,040852
859,000000	0,046019	811,000000	0,042989	763,000000	0,040783
858,000000	0,045794	810,000000	0,042862	762,000000	0,040769
857,000000	0,045600	809,000000	0,042895	761,000000	0,040765
856,000000	0,045442			760,000000	0,040802
855,000000	0,045574	808,000000	0,042774	759,000000	0,040738
		807,000000	0,042838	758,000000	0,040698
854,000000	0,045835	806,000000	0,042726	757,000000	0,040725

756,000000	0,040686	705,000000	0,044476	654,000000	0,063585
755,000000	0,040758	704,000000	0,044683	653,000000	0,064409
754,000000	0,040746	703,000000	0,044882	652,000000	0,065351
753,000000	0,040648	702,000000	0,044882	651,000000	0,066590
752,000000	0,040632	701,000000	0,044880	650,000000	0,067461
751,000000	0,040652	700,000000	0,045240	649,000000	0,068679
750,000000	0,040611	699,000000	0,045188	648,000000	0,069693
749,000000	0,040565	698,000000	0,045390	647,000000	0,070843
748,000000	0,040679	697,000000	0,045440	646,000000	0,072269
747,000000	0,040578	696,000000	0,045676	645,000000	0,073519
746,000000	0,040603	695,000000	0,045824	644,000000	0,074613
745,000000	0,040631	694,000000	0,046089	643,000000	0,076132
744,000000	0,040690	693,000000	0,046178	642,000000	0,077647
743,000000	0,040756	692,000000	0,046361	641,000000	0,079128
742,000000	0,040818	691,000000	0,046537	640,000000	0,080743
741,000000	0,040817	690,000000	0,046795	639,000000	0,082402
740,000000	0,040824	689,000000	0,047071	638,000000	0,083943
739,000000	0,040835	688,000000	0,047368	637,000000	0,085886
738,000000	0,040890	687,000000	0,047581	636,000000	0,087610
737,000000	0,040902	686,000000	0,047579	635,000000	0,089726
736,000000	0,041037	685,000000	0,047790	634,000000	0,091596
735,000000	0,041041	684,000000	0,048134	633,000000	0,093787
734,000000	0,041145	683,000000	0,048515	632,000000	0,095809
733,000000	0,041127	682,000000	0,048798	631,000000	0,098193
732,000000	0,041143	681,000000	0,049131	630,000000	0,100471
731,000000	0,041243	680,000000	0,049265	629,000000	0,102774
730,000000	0,041361	679,000000	0,049956	628,000000	0,105105
729,000000	0,041363	678,000000	0,050159	627,000000	0,107762
728,000000	0,041450	677,000000	0,050469	626,000000	0,110198
727,000000	0,041568	676,000000	0,050757	625,000000	0,112687
726,000000	0,041676	675,000000	0,051175	624,000000	0,115369
725,000000	0,041842	674,000000	0,051367	623,000000	0,118191
724,000000	0,042033	673,000000	0,051826	622,000000	0,120881
723,000000	0,042087	672,000000	0,052350	621,000000	0,123473
722,000000	0,042017	671,000000	0,052818	620,000000	0,126563
721,000000	0,042110	670,000000	0,053161	619,000000	0,129457
720,000000	0,042307	669,000000	0,053673	618,000000	0,132301
719,000000	0,042526	668,000000	0,054012	617,000000	0,135018
718,000000	0,042645	667,000000	0,054563	616,000000	0,137850
717,000000	0,042686	666,000000	0,055146	615,000000	0,140506
716,000000	0,042844	665,000000	0,055772	614,000000	0,143490
715,000000	0,043087	664,000000	0,056460	613,000000	0,146252
714,000000	0,043102	663,000000	0,056963	612,000000	0,149056
713,000000	0,043337	662,000000	0,057407	611,000000	0,151856
712,000000	0,043581	661,000000	0,058271	610,000000	0,154527
711,000000	0,043578	660,000000	0,059048	609,000000	0,157112
710,000000	0,043660	659,000000	0,059451	608,000000	0,159657
709,000000	0,043990	658,000000	0,060292	607,000000	0,162211
708,000000	0,044227	657,000000	0,061036	606,000000	0,164598
707,000000	0,044324	656,000000	0,061532	605,000000	0,166974
706,000000	0,044405	655,000000	0,062681	604,000000	0,169278

603,000000	0,171521	552,000000	0,298206	501,000000	0,355707
602,000000	0,173835	551,000000	0,300401	500,000000	0,355365
601,000000	0,175849	550,000000	0,302475	499,000000	0,355025
600,000000	0,177940	549,000000	0,304420	498,000000	0,354521
599,000000	0,179922	548,000000	0,306397	497,000000	0,353928
598,000000	0,181777	547,000000	0,308241	496,000000	0,353405
597,000000	0,183686	546,000000	0,310018	495,000000	0,352736
596,000000	0,185576	545,000000	0,311732	494,000000	0,351960
595,000000	0,187333	544,000000	0,313407	493,000000	0,351232
594,000000	0,189246	543,000000	0,315013	492,000000	0,350513
593,000000	0,191172	542,000000	0,316577	491,000000	0,349716
592,000000	0,192905	541,000000	0,318258	490,000000	0,348888
591,000000	0,194753	540,000000	0,319838	489,000000	0,347911
590,000000	0,196761	539,000000	0,321373	488,000000	0,346917
589,000000	0,198640	538,000000	0,323017	487,000000	0,345892
588,000000	0,200679	537,000000	0,324550	486,000000	0,344907
587,000000	0,202662	536,000000	0,326050	485,000000	0,343777
586,000000	0,204788	535,000000	0,327729	484,000000	0,342552
585,000000	0,206791	534,000000	0,329313	483,000000	0,341249
584,000000	0,209078	533,000000	0,330887	482,000000	0,339901
583,000000	0,211275	532,000000	0,332583	481,000000	0,338624
582,000000	0,213643	531,000000	0,334078	480,000000	0,337248
581,000000	0,216186	530,000000	0,335603	479,000000	0,335794
580,000000	0,218662	529,000000	0,337206	478,000000	0,334330
579,000000	0,221242	528,000000	0,338707	477,000000	0,332689
578,000000	0,223969	527,000000	0,340167	476,000000	0,331082
577,000000	0,226651	526,000000	0,341591	475,000000	0,329418
576,000000	0,229501	525,000000	0,342923	474,000000	0,327759
575,000000	0,232312	524,000000	0,344265	473,000000	0,326035
574,000000	0,235193	523,000000	0,345696	472,000000	0,324221
573,000000	0,238159	522,000000	0,346961	471,000000	0,322376
572,000000	0,241224	521,000000	0,348157	470,000000	0,320477
571,000000	0,244293	520,000000	0,349378	469,000000	0,318743
570,000000	0,247369	519,000000	0,350419	468,000000	0,316734
569,000000	0,250530	518,000000	0,351342	467,000000	0,314840
568,000000	0,253598	517,000000	0,352327	466,000000	0,312867
567,000000	0,256582	516,000000	0,353145	465,000000	0,310994
566,000000	0,259756	515,000000	0,353834	464,000000	0,309097
565,000000	0,262779	514,000000	0,354463	463,000000	0,307149
564,000000	0,265903	513,000000	0,355068	462,000000	0,304957
563,000000	0,269001	512,000000	0,355515	461,000000	0,302929
562,000000	0,271985	511,000000	0,355949	460,000000	0,300922
561,000000	0,275013	510,000000	0,356332	459,000000	0,298738
560,000000	0,277919	509,000000	0,356502	458,000000	0,296632
559,000000	0,280767	508,000000	0,356709	457,000000	0,294539
558,000000	0,283536	507,000000	0,356859	456,000000	0,292429
557,000000	0,286096	506,000000	0,356761	455,000000	0,290220
556,000000	0,288637	505,000000	0,356628	454,000000	0,288141
555,000000	0,291090	504,000000	0,356463	453,000000	0,285973
554,000000	0,293513	503,000000	0,356318	452,000000	0,283696
553,000000	0,295884	502,000000	0,356083	451,000000	0,281642

450,000000	0,279513	399,000000	0,188920	348,000000	0,255535
449,000000	0,277353	398,000000	0,188151	347,000000	0,260142
448,000000	0,275319	397,000000	0,187347	346,000000	0,265380
447,000000	0,273250	396,000000	0,186545	345,000000	0,270251
446,000000	0,271079	395,000000	0,185943	344,000000	0,275781
445,000000	0,269166	394,000000	0,185139	343,000000	0,280508
444,000000	0,267174	393,000000	0,184186	342,000000	0,285809
443,000000	0,264993	392,000000	0,183618	341,000000	0,290871
442,000000	0,263056	391,000000	0,183439	340,000000	0,295609
441,000000	0,261187	390,000000	0,182801	339,000000	0,300109
440,000000	0,259140	389,000000	0,182683	338,000000	0,304082
439,000000	0,257417	388,000000	0,182330	337,000000	0,307520
438,000000	0,255530	387,000000	0,182226	336,000000	0,310365
437,000000	0,253679	386,000000	0,181947	335,000000	0,312570
436,000000	0,251514	385,000000	0,182030	334,000000	0,313634
435,000000	0,249417	384,000000	0,181719	333,000000	0,314230
434,000000	0,247229	383,000000	0,182063	332,000000	0,313970
433,000000	0,244984	382,000000	0,182050	331,000000	0,312927
432,000000	0,242455	381,000000	0,182395	330,000000	0,311225
431,000000	0,239923	380,000000	0,182674	329,000000	0,308905
430,000000	0,237541	379,000000	0,183345	328,000000	0,305971
429,000000	0,235200	378,000000	0,183711	327,000000	0,302808
428,000000	0,233123	377,000000	0,184294	326,000000	0,299510
427,000000	0,230931	376,000000	0,185044	325,000000	0,296359
426,000000	0,228987	375,000000	0,186223	324,000000	0,292718
425,000000	0,227100	374,000000	0,186952	323,000000	0,289502
424,000000	0,225275	373,000000	0,187958	322,000000	0,286800
423,000000	0,223421	372,000000	0,189292	321,000000	0,284089
422,000000	0,221611	371,000000	0,190639	320,000000	0,281766
421,000000	0,219993	370,000000	0,191858	319,000000	0,280013
420,000000	0,218329	369,000000	0,193276	318,000000	0,278604
419,000000	0,216708	368,000000	0,194802	317,000000	0,278811
418,000000	0,215148	367,000000	0,196338	316,000000	0,278307
417,000000	0,213561	366,000000	0,197941	315,000000	0,278096
416,000000	0,211906	365,000000	0,199438	314,000000	0,278975
415,000000	0,210303	364,000000	0,201452	313,000000	0,279226
414,000000	0,208824	363,000000	0,203454	312,000000	0,280254
413,000000	0,207308	362,000000	0,205405	311,000000	0,282411
412,000000	0,205736	361,000000	0,207520	310,000000	0,284533
411,000000	0,204260	360,000000	0,210042	309,000000	0,286557
410,000000	0,202551	359,000000	0,212663	308,000000	0,289166
409,000000	0,201149	358,000000	0,215528	307,000000	0,291744
408,000000	0,199535	357,000000	0,218567	306,000000	0,294850
407,000000	0,198146	356,000000	0,221754	305,000000	0,298249
406,000000	0,196683	355,000000	0,225101	304,000000	0,302600
405,000000	0,195220	354,000000	0,228888	303,000000	0,307481
404,000000	0,193869	353,000000	0,233124	302,000000	0,313293
403,000000	0,192795	352,000000	0,237044	301,000000	0,317551
402,000000	0,191804	351,000000	0,241439	300,000000	0,322970
401,000000	0,190710	350,000000	0,245999		
400,000000	0,189792	349,000000	0,250692		

