

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

SAIL KARIMA

Spécialité : *Physique*

Option : *Techniques physiques d'analyse et instrumentation*

Intitulée

**Contribution de la microscopie EBIC et des calculs
numériques pour l'étude de cellules photovoltaïques**

Soutenue le.....

Devant le jury composé de :

Président :	<i>Mr. KADOUN Abd-Ed-Daïm</i>	<i>Pr. U. de Sidi Bel-Abbès</i>
Examineurs :	<i>Mr. BOUSLAMA M'hamed</i>	<i>Pr. ENP d'Oran</i>
	<i>Mme. RAHMOUN Khadidja</i>	<i>Pr. U. Tlemcen</i>
	<i>Mr. BEGHADAD Mohammed</i>	<i>M.C.A. U. de Mostaganem</i>
	<i>Mr. ABID Hamza</i>	<i>Pr. U. de Sidi Bel-Abbès</i>

Directeur de thèse : *Mr. BASSOU Ghaouti* *Pr. U. Sidi Bel-Abbès*

Co-Directeur de thèse :

Année universitaire 2015-2016

الملخص

هذا العمل عبارة عن أطروحة دكتوراه بعنوان "إسهام الفحص المجري EBIC والحسابات العددية لدراسة الخلايا الضوئية" هي محور من محاور فريق البحث في التطوير المجري والدراسات النظرية والتجريبية على المواد الضوئية. تعتبر الخلايا الضوئية من بين المواضيع المهمة التي جلبت نظر الباحثين في السنوات الأخيرة و هذا ما يبرر اختيارنا لهذا الموضوع الذي يتكون من شطرين : الأول يتعلق بدراسة أجيال بطريقتي EBIC لطول الانتشار بالنسبة للخلايا الضوئية المتكونة أساسا من السيليكون متعدد التبلور والشطر الثاني هو دراسة نظرية وعددية التي تهدف إلى تحقيق الاستفادة المثلى من تحويل الضوء باستعمال الخلايا الضوئية المكونة من المواد العضوية المشكلة من البوليمرات المترافقة من ثيوفين $(C_4H_4S)_n$.

في المحور الأول قمنا بتقدير أطوال الانتشار للخلايا الضوئية المركبة من السيليكون متعدد التبلور (هذه الخلايا صنعت في فرنسا). وقد أجريت هذه القياسات على الخلايا المصنوعة من رقائق تقع في مواقع مختلفة من شبكة السيليكون متعدد التبلور وهي العليا والمتوسطة والجزء السفلي من الشبكة. إتضح أن متوسط قيمة طول الانتشار من خلية في الجزء العلوي من الشبكة لديه قيمة أكبر بالنسبة إلى الخلايا المتوسطة والجزء السفلي من الشبكة. تأكدت هذه النتائج والقياسات الكهربائية السابقة التي أجريت على الخلايا وتبين أن أداء الخلية في الشبكة العليا هو أفضل بالنسبة لأولئك من وسط وأسفل الشبكة.

الأنظمة العضوية المترافقة مثل الثيوفين هي أكثر المواضيع المثيرة للاهتمام في مجال الخلايا الشمسية العضوية. المحور الثاني هو عبارة عن دراسة نظرية للبوليمار المترافق π - المكون من (n) وحدة ثيوفين مع $(1=n)$ إلى 11 وحدة). تم إجراء الحسابات النظرية لهندسة الجزيئات و الهياكل الإلكترونية باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) باستعمال القاعدة B3LYP / 6-31G (d, p) و النظام التقريبي (PBC) المرفقة للبعدين (1D) و (2D). من جهة أخرى تم حساب الخصائص الضوئية عن طريق الدالة الوظيفية للكثافة المتعلقة بالوقت TD-DFT. هذه الدراسة أثبتت أنه عندما يتغير عدد الوحدات (n) في البوليثيوفين تتغير الوظائف الإلكترونية و الضوئية للمركب زيادة على ذلك، هذا العمل يبين فعالية الحساب النظري في شروط الحدود الدورية (PBC).

أجرينا الحسابات باستخدام برنامج GAUSSIAN 09-D. تمت معاينة الجزيئات عن طريق برنامج GaussView 05.

Résumé

Ce travail de thèse de doctorat intitulé " Contribution de la microscopie EBIC et des calculs numériques pour l'étude de cellules photovoltaïques" s'inscrit dans l'axe de recherche de l'équipe à savoir le développement de la Microscopie EBIC et les études théoriques et expérimentales sur les matériaux photovoltaïques. Ces derniers sont actuellement au centre des intérêts de l'ensemble des chercheurs. Parmi les matériaux les plus compétitifs utilisés à l'heure actuelle dans ce domaine pour leur bon rapport qualité-prix on retrouve le silicium multicristallin et le silicium monocristallin. Par ailleurs, les matériaux organiques pour des applications photovoltaïques constituent également une bonne alternative pour le photovoltaïque à moindre coût.

Le fort potentiel de ces cellules PV justifie la démarche dans ce travail de thèse qui s'articule par conséquent autour de deux axes: le premier relatif à l'étude par la méthode EBIC de la longueur de diffusion de cellules photovoltaïques à base de Silicium multicristallin et le deuxième axe est une étude théorique et numérique visant à optimiser la conversion photovoltaïque de matériaux organiques à base de polymères conjugués de thiophène (C_4H_4S)_n.

Dans le premier axe nous avons procédé à une estimation des longueurs de diffusion du silicium multichristallin en se basant sur les micrographies EBIC de ces cellules fabriquées en France. Ces mesures ont été réalisées sur des cellules fabriquées à partir de plaquettes situées à différentes positions d'un lingot de silicium multichristallin à savoir le haut, le milieu et le bas du lingot. Il s'est avéré que la valeur moyenne de la longueur de diffusion de la cellule située en haut du lingot présente la plus grande valeur par rapport aux cellules du milieu et du bas du lingot. Ces résultats sont confirmés par les mesures électriques effectuées au préalable sur les cellules et qui montrent en effet que le rendement de la cellule du haut du lingot est le meilleur relativement à ceux du milieu et du bas du lingot.

Dans le deuxième axe nous avons entrepris une modélisation relative à l'étude des polymères conjugués à base de thiophène. Les simulations sont effectuées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dont l'art et la manière ont été largement détaillés. Les résultats de la simulation des polymères conjugués à base de thiophènes montrent que le niveau énergétique de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et de l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) (du donneur et de l'accepteur respectivement) et qui définissent la bande interdite (Gap) sont aisément accessibles. Nous avons effectué des calculs utilisant la base B3LYP / 6-31G (d, p) dans le but d'obtenir les conformations optimisées stable en utilisant le programme GAUSSIAN 09-D. La visualisation des molécules après optimisation de la géométrie a été effectuée par le programme GaussView 05. Les résultats obtenus sont détaillés et largement commentés.

Abstract

This doctoral thesis entitled "Contribution of the EBIC microscopy and numerical calculations for the study of photovoltaic cells" is part of the axis of the research team that is developing the EBIC microscopy and theoretical studies and on experimental photovoltaic materials. They are currently at the center of the interests of all researchers. Among the most competitive materials used at present in this area for their good value include multisilicon and monocrystalline silicon. Furthermore, organics materials for photovoltaic applications are also a good alternative for photovoltaics cost.

The potential of these PV cells justifies the approach in this thesis which revolves result by around two axes: the first relating to the study by the EBIC method of diffusion length of photovoltaic cells based on silicon multicrystalline and the second axis is a theoretical and numerical study aimed at optimizing the photovoltaic conversion of organic materials based on conjugated polymers of thiophene (C_4H_4S)_n. In the first line we made an estimate of multichristallin silicon diffusion lengths based on the EBIC micrographs of these cells made in France. These measurements were performed on cells made from wafers located at different positions of a silicon ingot multicrystalline namely the top, middle and bottom of the ingot. It turned out that the average value of the diffusion length of the cell at the top of the ingot has the greatest value relative to the middle cells and the bottom of the ingot. These results are confirmed by the prior electrical measurements performed on cells and show that the performance of the upper ingot cell is the best relative to those of the middle and bottom of the ingot.

The thiophene has one of the most interesting topics in the field of organic solar cells. In the second part, a theoretical investigation of π -conjugated polymers constituted by (n) units ($n = 1-11$) based on thiophene (n) molecule. The computations of the geometries and electronic structures of this compounds were performed using density functional theory (DFT) at 6-31G(d,p) level of theory and Perdew–Burke–Eenzerhof (PBE) formulation of the generalized gradient approximation with periodic boundary conditions (PBC) in one (1D) and two (2D) dimensions. Moreover, the electronic properties (HOCO, LUCO, E_{gap} , V_{oc} and V_{bi}) were determined from 1D-PBC and 2D-PBC to understand the effect of the number of rings in polythiophene. The absorption properties (excitation energies (E_{ex}), maximal absorption wavelength (λ_{max}), oscillator strengths (f), Light Harvesting Efficiency (LHE) are studied using the time dependent density functional theory TD-DFT method. Our studies showed changing the number of thiophene unit could effectively modulate the electronic and optical properties. On the other hand, the present work demonstrates the efficiency of theoretical calculation in the periodic boundary conditions. We made calculations using base B3LYP / 6-31G (d, p) in order to obtain optimized conformations steady using the GAUSSIAN 09-D program. The visualization of molecules after geometry optimization was performed by the GaussView 05 program.

Remerciements

Ce travail de thèse de doctorat a été réalisé au sein du laboratoire de Microscopie, Microanalyse de la matière et de Spectroscopie Moléculaire (L2MSM) de l'université de Djillali liabès (Sidi Bel Abbès).

*Je tiens à remercier en premier lieu le directeur du laboratoire L2MSM, Monsieur **A. Kadoun** Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès qui a bien voulu faire partie du jury de thèse comme président Je ne manque pas de le remercier également pour les conseils ainsi que pour toutes les remarques constructives, qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail.*

*Que Monsieur **M. Bouzlama**, professeur à l'ENP d'Oran, et Madame **K. Rahmoun**, Professeur à l'université de Tlemcen s'assurent de toute ma reconnaissance pour m'avoir fait le plaisir de participer au jury.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **M. Beghdad** maître de conférences à l'université de Mostaganem, et Monsieur **H. ABID** Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès pour l'honneur qu'il m'ont fait de faire partie de ce jury.*

*J'accorde ma profonde gratitude au professeur **G.Bassou**, qui m'a encadré tout au long de ce travail. Je lui suis entièrement reconnaissante des bons conseils, de ses compétences, encouragements et des astuces qu'il m'a transmises. Plus particulièrement je le remercie pour son omniprésence au laboratoire, avec patience et abnégation, et, son aide précieuse et son écoute permanente.*

*Mon stage au Département Sciences et Technologies des Nano-objets de Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille m'a permis de découvrir des gens dont le côté humain et les compétences scientifiques m'ont beaucoup marqué. J'ai réservé ma profonde reconnaissance à Monsieur le **Dr Aufray Bernard** d'avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire et pour avoir assuré de manière remarquable la direction de mon stage comme il a su me donner de son temps et de sa patience pour m'apprendre les principes d'Auger, STM et LEED de la croissance de films minces de silicium sur substrat métallique. Un grand merci également à madame **Ealet Bénédicte** que j'admire beaucoup. Merci à **Chaudanson Damien** (responsable du service de Microscopie électronique) pour tout ce qu'il a fait pour moi et sans oublier **Frédéric Bedu**. Je tiens à remercier **Jean Yves Hoarau** (responsable du service d'analyse XPS), il m'a consacré son temps et ses efforts pour la caractérisation de mes échantillons.*

*Je ne termine pas ces remerciements sans remercier spécialement mon **marie**, pour son soutien sans faille et qui n'a pas cessé de me donner le maximum pour la progression de mon travail de thèse.*

Enfin, je remercie ma famille et mes proches, qui m'ont soutenu tout au long de ces années, et dont le soutien indéfectible a été une vraie source de réconfort et de motivation. Je leur dédie cette thèse.

Liste des figures

Figure I-1. Caractéristiques spectrales du soleil.....	8
Figure I-2. Définition de la norme AM, Spectre d'émission solaire sous AM0 et AM1.5G.....	9
Figure I-3. Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur. Le cas(a) correspond à un semiconducteur à gap direct, le cas (b) à un gap indirect.....	11
Figure I-4. Le spectre d'absorption de divers semi-conducteurs et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde.....	12
Figure I-5. Structure photovoltaïque standard.....	14
Figure I-6. (a) Diagramme de bande et (b) Structure d'une cellule photovoltaïque.....	15
Figure I-7. Schéma équivalent électrique de la cellule PV.....	16
Figure I-8. Caractéristiques courant-tension $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairage d'une cellule photovoltaïque.....	17
Figure I-9. Caractéristique $I(V)$ d'un module solaire, $T=25^{\circ}\text{C}$	18
Figure I-10. Caractéristiques $P(V)$ d'un panneau solaire, $T=25^{\circ}\text{C}$	19
Figure I-11. Influence de résistance série sur la caractéristique I-V.....	21
Figure I-12. Influence de résistances shunt sur la caractéristique I-V.....	21
Figure I-13-a. Association des modules en série.....	22
Figure I-13-b. Caractéristique résultante d'un groupement en série de ns cellules identiques.....	22
Figure I-14-a. Association des modules en parallèle.....	23
Figure I-14-b. Caractéristique résultante d'un groupement en parallèle de ns cellules identiques.....	23
Figure I-15. Classification des principales technologies de cellules solaires PV.....	25
Figure I-16. Chaîne de fabrication des cellules PV à base de Silicium mono et poly.....	26
Figure I-17. Production PV 2014 par technologie (source : Fraunhofer ISE, Photovoltaics Report, 19 October 2015 / PSE AG).....	32
Figure I-18. Graphe des meilleurs rendements de cellules PV édité par le NREL.....	33
Figure II-1. Mécanisme de création des paires électron-trou.....	43
Figure II-2. Principe général de l'EBIC dans le cas d'une diode Schottky.....	46
Figure II-3. Jonction p-n parallèle au faisceau incident.....	49
Figure II-4. Barrière Schottky parallèle au faisceau incident.....	50
Figure II-5. Barrière Schottky parallèle au faisceau incident.....	51
Figure II-6. Micrographie en électron secondaire du Si multicristallin.....	52
Figure II-7. Positions des plaquettes dans un lingot.....	52
Figure II-9. Cellule au Silicium Polycristallin et Micrographie en électron secondaire d'une vue rasante de la cellule.....	53
Figure II-10.a- micrographie électron secondaire ; b- micrographie EBIC.....	54
Figure II-11. Courbe EBIC balayage suivant la ligne A-B(Fig.9.b).....	55
Figure II-12. Micrographies des courbes EBIC des différents échantillons sélectionnés.....	56
Figure III-1. Evolution des niveaux d'énergie en fonction de la longueur de conjugaison.....	64
Figure III-2. Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	66
Figure III-3. Illustration de la différence entre un exciton de type Wannier.....	67
Figure III-4. Transfert d'un exciton singulet d'une molécule D^* vers une molécule A selon le mécanisme de Förster et Dexter.....	68

Figure III-5. Conditions de dissociation des excitons par transfert de charges à l'interface donneur/accepteur.....	70
Figure III-6. Modifications de la structure chimique du polythiophène suite à l'apparition d'un exciton puis de la formation d'un polaron positif et négatif.....	71
Figure III-7. Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées.....	72
Figure III-8. Schéma équivalent de la cellule.....	72
Figure III-9. Différents régimes selon la puissance d'éclairage.....	74
Figure III-10. Schéma général d'une cellule organique photovoltaïque.....	78
Figure III-11. Structure d'une cellule photovoltaïque monocouche.....	79
Figure III-12. Cellule photovoltaïque bicouche (hétérojonction P-N).....	80
Figure III-13. Cellule à hétérojonction D/A volumique ou Bulk-Heterojunction (BHJ).....	81
Figure III-14. Structure d'une cellule de type DSSC.....	81
Figure III-15. Schéma d'une structure tandem.....	82
Figure III-16. Exemples de polymères conjugués donneur d'électrons utilisés.....	83
Figure III-17. Exemples de molécules à caractère accepteur d'électrons.....	84
Figure V-1. Structures de molécule de thiophène.....	116
Figure V-2. Structures de molécule de fullerène.....	117
Figure V-3. Structures des molécules étudiées optimisées par B3LYP/6-31G(d,p).....	121
Figure V-4. Structures des molécules étudiées optimisées par PBEPBE/6-31G(d,p) dans les conditions aux limites périodiques (1D-PBC).....	122
Figure V-5. Structures des molécules étudiées optimisées par PBEPBE/6-31G(d,p) dans les conditions aux limites périodiques (2D-PBC).....	123
Figure V-6. Surfaces d'isodensités des orbitales frontières HOCO et LUCO des composés étudiés optimisées dans les conditions aux limites périodiques (1D-PBC).....	125
Figure V-7. Surfaces d'isodensités des orbitales frontières HOCO et LUCO des composés étudiés optimisées dans les conditions aux limites périodiques (2D-PBC).....	126
Figure V-8. Energies HOCO et LUCO tracées en fonction du nombre de cycle de thiophène calculées par PBEPBE/631G (d, P) en utilisant 1D et 2D-PBC.....	127
Figure V-9. Energies Gap tracées en fonction du nombre de cycle de thiophène calculées par PBEPBE/631G (d, P) en utilisant 1D et 2D-PBC.....	128
Figure V-10. Energies Gap tracées en fonction de l'inverse du nombre (Nc) des atomes de carbone le long de la chaîne conjuguée calculées par PBEPBE/631G (d, P) en utilisant 1D et 2D-PBC.....	130
Figure V-11. Tension de circuit ouvert (Voc) et potentiel interne (Vbi) tracés en fonction du nombre de cycle de thiophène calculées par PBEPBE/631G (d, P) en utilisant 1D et 2D-PBC.....	131
Figure V-12. Polarisabilité tracée en fonction du nombre de cycle de thiophène calculée par TD-DFT.....	133
Figure V-13. Energie d'excitation tracée en fonction du nombre de cycle de thiophène calculée par TD-DFT.....	134
Figure V-14. Force d'oscillateur tracée en fonction du nombre de cycle de thiophène calculée par TD-DFT.....	135
Figure V-15. Spectres UV-Vis des composés étudiés calculés par TD-DFT.....	136
Figure V-16. Longueur d'onde (λ_{max}) tracée en fonction du nombre de cycle de thiophène calculée par TD-DFT.....	137
Figure V-17. Force d'oscillateur tracée en fonction du nombre de cycle de thiophène calculée par TD-DFT.....	138



Nomenclatures, abréviations

Φ_e : Flux énergétique lumineux incident.

η_e : Rendement énergétique externe.

A : Accepteur.

AE : Affinité électronique.

AM1 : Austin Model 1. Chapitre 4

AM1.5 : Air masse voisine de 45° au-dessus de l'horizon.

B3LYP : Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr.

BC : Bande de conduction.

BCP : Bathocuproïne.

BHJ : Bulk-heterojonction.

BV : Bande de valence.

c : Vitesse de la lumière.

CNDO/2 : (complete Neglecting of Differential Overlap/Version 2)

CPV : Centrale photovoltaïque.

CuPc : Phthalocyanine de cuivre.

D : Donneur.

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité.

DM : Dynamique moléculaire.

DSSC : Dye-Sensitized Solar Cells.

e : Charge de l'électron.

EBIC : Electron Beam Induced Current.

E_{exc} : L'énergie de l'exciton.

E_g : Bande gap.

E_{HOMO} : Energie du niveau HOMO.

E_{LUMO} : Energie du niveau LUMO.

E_{ph} : Energie du photon.

EQE : Rendement quantique externe.

E_{TC} : Energie de transfert de charge
 FF : Facteur de forme.
GGA : Generalized Gradient Approximation.
 G_{sh} : Conductance shunt.
GTO : Orbitale de Type Gaussienne.
 h : Constante de Planck.
HF : Hartree-Fock.
HOCO : Orbitale cristalline occupée de plus haute énergie.
HOMO : Orbitale moléculaire la plus haute occupée.
 I : Intensité de la lumière sortante
 I_0 : Intensité de la lumière incidente
 I_s : Courent de saturation.
 I_{cc} : courant de court-circuit.
IEC : International Electrotechnical Commission.
 I_{max} : Courent du point de fonctionnement.
INDO : Intermediate Neglecting of Differential Overlap.
IPCE : Incident Photon to Current Efficiency.
 IQE : Rendement quantique interne.
ITO : Oxyde d'étain et d'indium.
 J_{cc} : Densité de courant de court-circuit.
 K : Constante de Boltzmann.
 L : longueur de diffusion des porteurs minoritaires
LCAO : Linear Combinaison of Atomic Orbitals.
LDA : Local Spin Density Approximation.
LHE : Efficacité de collection de la lumière.
LiF : Fluorure de lithium.
LUCO : Orbitale cristalline inoccupée de plus base énergie.
LUMO : Orbitale moléculaire la plus basse non occupée.
MEB : Microscope Electronique à Balayage.
MM : Mécanique moléculaire.
MNDO : Modified Neglect of Diatomique Overlap.

MOS : métal-oxyde-semiconducteur.

NDDO : Neglect of Diatomic Differential Overlap.

NREL : Laboratoire nationale des énergies renouvelables américain.

OA : Orbitale atomique.

OM : Orbitale Moléculaire.

PBC : Conditions aux limites périodiques.

PBE : La fonctionnelle de Perdew-Burke-Eenzerhof.

PCILO : Perturbative configuration interaction using localized orbitale.

PI : Potentiel d'ionisation.

P_{in} : Puissance lumineuse incidente.

P_{max} : Puissance maximale.

PPM : Point de puissance maximale.

PPV : Polymère photovoltaïque.

PT : Polythiophène.

PTCBI : 3,4,9,10-pérylène tétracarboxylique bisbenzimidazole.

PV : Phénylène vinylène.

PVO : Photovoltaïque organique.

q : la charge de l'électron.

QM : Mécanique quantique.

R_0 : Résistance interne.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

R_s : Résistance **série**

R_{sh} : Résistance shunt.

STC : Standard Test Conditions

STO : Orbitales de Type Slater.

T : Température.

TCO : Transparent Conductive Oxyde.

TD-DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.

UV : Ultraviolet.

V_{CO} : Tension à circuit ouvert.

V_{max} : Tension du point de fonctionnement.

V_s : Tension de seuil.

α : Coefficient d'absorption.

λ : Longueur d'onde.

η : Rendement de conversion en puissance.

$\varphi(\lambda)$: Flux lumineux incident.



Liste des tableaux

Tableau I-1. Les caractéristiques des différentes technologies des cellules photovoltaïques.....**54**

Tableau II-1. Longueurs de diffusion des différents échantillons.....**57**

Tableau II-2. Caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques sélectionnées.....**58**

Tableau V-1. LUMO de matériau donneur et écart énergétique par rapport à LUMO de matériau accepteur dans les deux systèmes 1D et 2D.....**127**

Tableau V-1. Energies HOCO, LUCO, énergie de Gap, tension de circuit ouvert (V_{oc}) et potentiel interne (V_{bi}) des composés étudiés par PBEPBE/6-31G(d,p) en utilisant 1D et 2D-PBC.....**132**

Tableau V-2. Moment dipolaire (μ), polarisabilité (α), hyperpolarisabilité (β), l'énergie d'excitation (E_i), forces oscillateur (f), Longueur d'onde (λ_{max}) et l'efficacité de collection de la lumière (LHE) des composés étudiés obtenus par la méthode TD-DFT utilisant 1D et 2D-PBC-PBC.....**133**

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I : Généralités sur les Cellules Photovoltaïques

I.1- Introduction.....	05
I.2 - Historique de la cellule photovoltaïque.....	05
I.3 - Le rayonnement solaire.....	07
I.4 - les cellules photovoltaïques.....	09
I.4.1 - L'effet photovoltaïque.....	10
I.4.1.1- L'interaction photon/semiconducteur.....	10
I.4.1.2- Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques.....	13
I.4.2- Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque.....	15
I.4.3- Les différents paramètres de la cellule photovoltaïque.....	18
I.4.4- Influence des résistances série et shunt sur la caractéristique I-V.....	20
I.5- Montage des cellules photovoltaïques.....	21
I.5.1- Câblage séries des cellules.....	21
I.5.2- Câblage parallèles des cellules.....	22
I.6 - Origines des pertes dans une cellule.....	23
I.7- Les principales technologies solaires photovoltaïque.....	25
I.7.1- les cellules au Silicium cristallin.....	25
I.7.2- Les cellules à base de couches minces.....	29
I.7.3- Technologies prometteuses.....	29
I.8- les meilleurs rendements.....	32
I.9- Conclusion.....	34
- Références bibliographique.....	35

Chapitre II : Microscopie EBIC appliquée aux cellules Photovoltaïques à base de silicium multicristallin

II.1- Introduction.....	39
II.2- Interaction électron-matière.....	40
II.3- Profondeur de pénétration des électrons.....	42
II.4- Création des paires électron-trou par un faisceau électronique.....	42
II.5- Fonction de génération.....	43
II.6- Mécanisme de diffusion des porteurs.....	45
II.6.1- Equation de continuité.....	46
II.6.2- Courant induit en fonction de la distance sonde-jonction.....	48

II.6.2.1- Jonction parallèle au faisceau incident.....	48
II.6.2.2- Jonction perpendiculaire au faisceau incident.....	50
II.7- Applications de la technique EBIC pour l'estimation de la longueur de diffusion du silicium multicristallin.....	51
II.7.1- Position du problème.....	51
II.7.2- Caractéristiques des cellules photovoltaïques utilisées.....	53
II.8- Procédure expérimentale.....	53
II.8.1- Echantillonnage.....	53
II.8.2- Méthode de mesure.....	54
II.9- Micrographies des courbes EBIC des différents échantillons sélectionnés.....	56
II.10- Résultats et discussions.....	57
II.11- Conclusion.....	59
Références bibliographique.....	60

Chapitre III : Cellule photovoltaïque organique

III.1 - Introduction.....	62
III.2 - Les cellules photovoltaïques organiques.....	63
III.3 - Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	65
III.3.1 - L'effet photovoltaïque.....	65
III.3.2 - Absorption d'un photon et création d'un exciton.....	66
III.3.3 - Diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation.....	67
III.3.4 - Dissociation de l'exciton et création de porteurs de charges libres.....	69
III.3.5 - Transport des charges et collecte aux électrodes.....	71
III.4 - Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques.....	72
III.4.1 - Le courant de court-circuit.....	73
III.4.2 - Tension à circuit ouvert.....	73
III.4.3 - Facteur de forme.....	74
III.4.4 - Rendement de conversion en puissance.....	75
III.4.5 - Rendement quantique externe.....	76
III.4.6 - Rendement énergétique externe.....	77
III.5 - Structure des cellules photovoltaïques organiques.....	77
III.5.1 - Structure générale des cellules organiques.....	77
III.5.2 - Structure monocouche.....	78
III.5.3 - Structure bicouche.....	79
III.5.4 - Cellules à hétérojonction D/A volumique.....	80
III.5.5 - Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant.....	81
III.5.6 - La structure tandem.....	82
III.6 - Matériaux utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques.....	83
III.7 - Paramètres influençant le rendement des cellules photovoltaïques organiques.....	85
III.8 - Conclusion.....	85
- Références bibliographique.....	87

Chapitre IV : Généralités sur les méthodes théoriques de modélisation moléculaire

IV.1 - Introduction.....	90
IV.2 - Les modèles existants.....	91
IV.3 - Les méthodes empiriques.....	91
IV.3.1 - La mécanique Moléculaire.....	91
IV.3.2 - La Dynamique Moléculaire.....	92
IV.4 - Méthodes semi empiriques.....	93
IV.5 - Mécanique quantique.....	93
IV.5.1 - Approximation de Born-Oppenheimer.....	95
IV.5.2 - Approximation orbitale et déterminant de Slater.....	97
IV.6 - La méthode Hartree-Fock.....	98
IV.7 - L'approximation LCAO.....	100
IV.8 - Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	102
IV.8.1 - Les équations de Kohn et Sham.....	104
IV.9. - Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	108
IV.10. - Conclusion.....	109
Références bibliographiques.....	110

Chapitre V : Résultats et discussions: Etude de la cellule à base de Thiophène

V.1 - Introduction.....	113
V.1.1 - Le Polythiophène.....	115
V.1.2 - Le fullerène.....	116
V.2 - Méthodologie et détail de calcul.....	117
V.3. - Résultats et discussions.....	119
V.3.1 - Structure.....	119
V.3.2 - Propriétés électroniques.....	120
V.3.2.1 - Niveaux énergétiques HOCO et LUCO.....	120
V.3.2.2 - Energie de Gap.....	128
V.3.2.3 - Tension de circuit ouvert.....	130
V.3.2.4 - Moment dipolaire, polarisabilités et hyperpolarisabilités.....	132
V.3.3 - Propriétés optiques.....	134
V.3.3.1 - Energie d'excitation.....	134
V.3.3.2 - Force d'oscillateur.....	135
V.3.3.3 - Absorption.....	136
V.3.3.4 - L'efficacité de collection de la lumière.....	138
V.4. Conclusion.....	139
Références bibliographiques.....	140
-Conclusion Générale.....	145



Introduction
Générale

Introduction générale

Dans le contexte actuel de la préservation de l'environnement, et de la course vers les énergies renouvelables, des recherches très diversifiées et de plus en plus poussées se sont développées dans les domaines de la simulation, réalisation et de l'amélioration des cellules photovoltaïques (CPV). Ces travaux de recherche ont été initiés dans les premiers temps, par le physicien français, Alexandre Edmond Becquere en **1839** quand il a réalisé une conversion de la lumière en électricité, en irradiant une électrode en argent dans un électrolyte et obtint ainsi une tension électrique. En **1875**, le physicien Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Et la première cellule solaire fonctionnelle fut construite en **1883** par Charles Fritts. Mais le rendement de sa cellule, étant très faible, empêcha à l'époque son utilisation. L'avènement de la seconde guerre mondiale donne un nouveau souffle à l'énergie photovoltaïque ce qui a donné lieu aux premières vraies cellules à oxyde cuivreux puis au sélénium en **1930**.

Les recherches d'après guerre ont permis d'améliorer leurs performances et leur taille et ce n'est qu'en **1954** que trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince mettent au point une cellule photovoltaïque au silicium dans les laboratoires de la compagnie Bell téléphone. On entrevoit alors la possibilité de fournir de l'électricité grâce à ces cellules. Au même moment, l'industrie spatiale naissante, cherche de nouvelles solutions (autre que le procédé nucléaire) pour alimenter ses satellites. C'est en **1958**, que les premiers satellites avec panneaux solaires sont envoyés dans l'espace et au même moment une cellule avec un rendement de 9% est mise au point.

Pour l'engagement des gouvernements et des industriels dans le domaine de la technologie du photovoltaïque il a fallu attendre les années 70. En effet des efforts ont été faits pour réduire les coûts de sorte que l'énergie photovoltaïque soit également utilisable pour des applications domestiques. Bien que le prix se soit peu stabilisé et en mesure de concurrencer l'énergie conventionnelle, la technologie du photovoltaïque

n'a toujours pas atteint la maturité et de nombreuses pistes de recherches restent à explorer. La finalité de la majorité de ces recherches reste évidemment la diminution du prix de revient de l'électricité produite par les cellules en améliorant leurs rendements et en facilitant l'exploitation de cette énergie pour certaines applications bien spécifiques. Le coût de cette électricité est intimement lié d'abord à la nature du matériau utilisé pour la réalisation des CPV ensuite à la qualité de ses matériaux.

Parmi les matériaux les plus compétitifs utilisés à l'heure actuelle pour leur bon rapport qualité-prix on retrouve le silicium polycristallin et le silicium monocristallin [1-3]. Par ailleurs, les matériaux organiques pour des applications photovoltaïques constituent également une bonne alternative pour le photovoltaïque à moindre coût. En effet les cellules «tout organique» ont suscité un engouement considérable, qui s'est traduit par d'importants efforts de recherche principalement orientés vers l'amélioration de l'efficacité de conversion, ce qui a permis d'atteindre le seuil des 9% de rendement ces dernières années.

Le fort potentiel de ces cellules PV justifie notre démarche dans ce travail de thèse qui s'articule par conséquence autour de deux axes: le premier relatif à l'étude par la méthode EBIC de la longueur de diffusion de cellules photovoltaïques à base de Silicium multicristallin et le deuxième axe est une étude théorique et numérique visant à optimiser la conversion photovoltaïque de matériaux organiques à base de polymères conjugués de thiophène (C_4H_4S)_n.

Le premier axe de notre travail de thèse est purement expérimental dont l'objectif est de relier les propriétés électroniques du silicium polycristallin de cellules photovoltaïques avec leurs rendements. En effet un des paramètres reflétant l'efficacité des matériaux semi-conducteurs est la longueur de diffusion des porteurs de charge en relation étroite avec les défauts localisés dans le matériau en particulier les dislocations, joints de grains et orientation des cristallites [4]. Ainsi, l'idée est de corréler le rendement de cellules photovoltaïques fabriquées à base de Si-multicristalin aux différents types de défauts présents dans le matériau d'une part, et à l'orientation des cristallites du Si-Poly d'autre part et ce en utilisant des approches expérimentales en complément de la technique de microscopie EBIC. Cette démarche s'inscrit dans le

cadre d'une coopération avec le laboratoire d'IRYSOLAR (Montpellier) destinée à évaluer l'effet de la position des wafers dans un lingot de Si-poly sur le rendement de la cellule. Ainsi des cellules des trois positions du lingot (Haut, milieu et bas) sont sélectionnées et caractérisées du point de vue rendement et propriétés électroniques. Une analyse détaillée de ces résultats donnant l'évolution du rendement en fonction du type de défaut pourrait être exploitée pour agir sur le matériau et améliorer ainsi le rendement. En parallèle, des études théoriques sur les dispositifs photovoltaïques à base de matériaux organiques, seront entreprises en exploitant la méthode DFT (density functional theory). Ainsi les propriétés électroniques relative aux cellules photovoltaïques organiques seront analysées en considérons des polymères à base de molécules de thiophène.

Ainsi, ce travail commence dans un premier chapitre avec l'état de l'art dans le domaine de la conversion photovoltaïque en donnant les principes de base de fonctionnement des cellules, leurs possibilités ainsi que leurs limites. Le deuxième chapitre est consacré dans un premier temps à la présentation de la technique expérimentale utilisée en l'occurrence la microscopie EBIC ainsi qu'à sa mise au point. En deuxième lieu nous décrivons la procédure suivie pour caractériser le silicium polycristallin avec lequel sont fabriquées les cellules photovoltaïques réalisées par des plaquettes sélectionnées de différentes positions d'un lingot de silicium polycristallin à savoir le haut, le milieu et le bas. Les résultats et commentaires de cette étude sont exposés dans ce chapitre ainsi que les problèmes expérimentaux rencontrés au cours de notre travail. Ces problèmes liés en fait au fonctionnement de notre Microscope Electronique à Balayage, nous ont contraints à nous concentrer sur la deuxième partie de notre travail de thèse relative aux matériaux organiques à effet photovoltaïque. De ce fait, nous présentons dans le troisième chapitre une synthèse bibliographique détaillée sur les cellules photovoltaïques organiques en retraçant l'historique et l'évolution de cette technologie. L'accent a été mis sur l'effet photovoltaïque dans matériaux organiques en expliquant les phénomènes d'absorption d'un photon et création d'un exciton, la diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation de l'exciton et création de porteurs de charges libres. Nous avons soulevé

ensuite le problème relatif polymère conjugué à base de thiophène qui est à la base du gap dans les matériaux organiques et qui fera l'objet de nos simulations numériques. Ces dernières sont effectués en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dont l'art et la manière sont développés dans le chapitre quatre après avoir décrits les différentes méthodes utilisées en chimie théorique pour modéliser des structures organiques. Dans le dernier chapitre nous exposons les résultats de simulation de polymères conjugués à base de thiophènes. Ainsi, le niveau énergétique de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et de l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) (du donneur et de l'accepteur respectivement) et qui définissent bande interdite (Gap) sont calculés. Nous avons effectué des calculs utilisant la base B3LYP / 6-31G (d, p) dans le but d'obtenir les conformations optimisées stable en utilisant le programme GAUSSIAN 09-D. La visualisation des molécules après optimisation de la géométrie a été effectués par le programme GaussView 05. Les résultats obtenus sont détaillées et largement commentés. Nous terminons ce travail par une conclusion et des perspectives.

Références bibliographiques :

- [1] A. Becquerel, Originalarbeit zur Einwirkung von Licht auf Elektroden, (1839).
- [2] E. Becquerel, Des Effets chimiques et électriques produits sous l'influence de la lumière solaire, thèse de physique présentée et soutenue à la Faculté des sciences de Paris, le août 1840, par Edmond Becquerel, F. Didot frères, 1840.
- [3] W. Smith, Nature (issue of 20 February 1873), 303 (1873).
- [4] J. Franc, E. Belas, A. Toth, H. Sitter, P. Hlídek, P. Moravec, P. Höschl, Journal of crystal growth, 197 (1999) 593-598.



Chapitre I

Généralités sur les Cellules Photovoltaïques

Généralités sur les Cellules Photovoltaïques

I.1- Introduction

Le domaine photovoltaïque connaît depuis quelques années une révolution aussi bien dans le domaine de la recherche que celui de l'industrie. Vu l'intérêt de l'énergie solaire. Dans ce contexte, nous allons nous intéresser à cette technologie en présentant dans ce premier chapitre une synthèse bibliographique afin d'introduire les chapitres qui suivent. Nous commençons par l'historique du photovoltaïque, nous aborderons quelques notions sur la source d'énergie que représente le soleil et son application dans le domaine photovoltaïque. Nous décrirons ensuite le fonctionnement de la cellule photovoltaïque, leurs caractéristiques principales, son architecture et ses limites. Puis nous citerons les différentes filières des cellules photovoltaïques.

I.2 - Historique de la cellule photovoltaïque

En 1839, Antoine Becquerel publie un mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires relatif à une expérience menée par son fils Edmond avec une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydé plongeant dans une solution électrolytique acide. Cette pile est capable de fournir un courant dès l'instant où elle est éclairée [1, 2]. En 1873 L'ingénieur américain Willoughby Smith découvre les propriétés photo-sensibles du sélénium [3], en 1877, W. G. Adams et R. E. Day découvrent l'effet photovoltaïque du sélénium [4], et C. Fritts met au point le premier panneau photovoltaïque à base de cellules au sélénium [5]. Il est surtout le premier à croire à l'énorme potentiel de l'énergie solaire. À cette époque, le niveau des connaissances scientifiques ne permettait pas d'expliquer le fonctionnement de ces dispositifs, et ce n'est qu'en 1905 qu'Albert Einstein publie un article convaincant sur

l'effet photoélectrique [6], ce qui lui a valu le prix Nobel en 1921. En 1916, Robert Millikan a été le premier à produire de l'électricité avec une cellule solaire [7].

Depuis cette date, les recherches n'amenèrent pas de grands progrès, mais, en 1940, B.J.Adler, reprenant une idée émise par Garrison en 1923, montre que la tension de circuit ouvert d'une cellule photovoltaïque varie comme le logarithme de l'intensité d'illumination, alors que le courant varie d'une façon linéaire (O.V. Auwers et H. Kerschbaum) [8, 9]. R. S. Ohl décrit, en 1941, la première réalisation d'une jonction p-n dans le silicium, à effet photovoltaïque [10, 11], mais il faut attendre 1954 pour que des chercheurs des Bell Telephone Laboratories (États-Unis), D. M. Chapin, C. S. Fuller et G. L. Pearson [12], annoncent (et déposent un brevet en 1957) la mise au point d'une cellule dont le rendement de conversion énergétique atteint 6%, marquant ainsi véritablement la naissance de l'électricité photovoltaïque [13]. Par la suite, le développement des techniques utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs (redresseurs et transistors) a permis de faire progresser la qualité des matériaux utilisés et des structures. Cela arrive au bon moment, c'est-à-dire à la naissance de l'industrie spatiale qui cherche de nouvelles solutions (autre que le procédé nucléaire) pour alimenter ses satellites. C'est en 1958, que les premiers satellites avec panneaux solaires sont envoyés dans l'espace et au même moment une cellule avec un rendement de 9% est mise au point [14].

Des efforts sont faits pour réduire les coûts de sorte que l'énergie photovoltaïque soit également utilisable pour des applications terrestres. L'énergie solaire connaîtra un second élan au cours du premier choc pétrolier dans les années 1970. Alors que le prix du pétrole augmente de façon spectaculaire, les panneaux solaires photovoltaïques commencent à être utilisés pour la première fois dans les maisons. En 1973 déjà, le physicien allemand et chercheur sur les cellules solaires Karl Wolfgang Böer construisait aux États-Unis «Solar One», la première maison alimentée par l'énergie solaire [15] et en 1983, la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque pilotée par Hans Tholstrup [16], la « Quiet Achiever », qui parcourut en 20 jours les 4130 km séparant Perth et Sydney en Australie. Depuis les panneaux solaires se sont développés lentement. Pendant longtemps, ils ont été considérés comme des sources

d'énergies naturelles. L'énergie solaire est de nouveau en plein essor car on prévoit une pénurie de pétrole prochaine, on se préoccupe du réchauffement de la planète et les prix de l'énergie n'ont jamais été aussi hauts. L'énergie solaire devient une priorité pour de plus en plus de pays. Des centrales solaires sont en cours de construction dans le monde entier. Les entreprises d'électricité et les gouvernements ont offert des subventions et des réductions pour encourager les propriétaires à investir dans l'énergie solaire pour leur maison. En effet, en 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001. Sekisui Chemical, un grand fabricant japonais a déjà vendu plus de 30 000 maisons PV en 2005 [17].

Le secteur du photovoltaïque est en pleine révolution, que ce soit du point de vue technologique ou du point de vue économique: les prochaines années verront les technologies PV s'améliorer significativement, et en conséquence les modèles d'affaire être transformés par la baisse du coût de l'énergie PV.

I.3 - Le rayonnement solaire

Le Soleil est à l'origine de la plupart des énergies sur Terre à l'exception de l'énergie nucléaire et de la géothermie profonde [18], Cette source d'énergie est propre, facilement accessible et virtuellement inépuisable. Le flux d'énergie solaire reçu annuellement sur la surface de la terre représente environ 15000 fois notre consommation globale d'énergie. Le Soleil émet un rayonnement électromagnétique d'un spectre allant de $0,2\mu\text{m}$ (ultra-violet) à $4\mu\text{m}$ (infrarouge) [19]. La figure (I-1) représente la variation de la répartition spectrale énergétique. Le soleil hors atmosphère est usuellement considéré comme un corps noir à 5900 K. L'énergie associée à ce rayonnement solaire se décompose approximativement ainsi:

- 9% dans la bande des ultraviolets ($<0,4\mu\text{m}$),
- 47% dans la bande visible ($0,4\text{ à }0,8\mu\text{m}$),
- 44% dans la bande des infrarouges ($>0,8\mu\text{m}$).

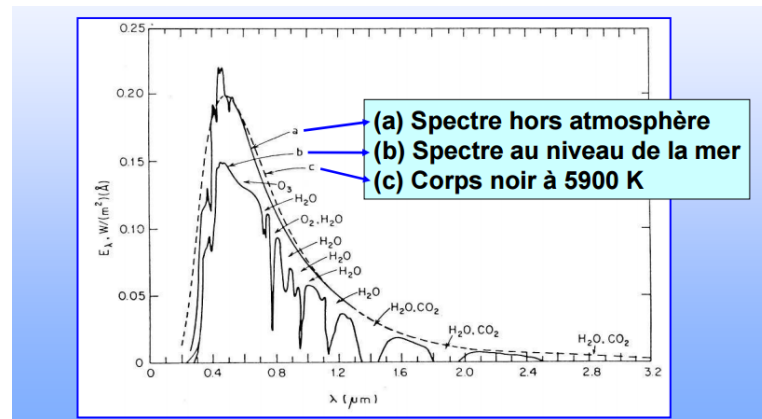


Figure I-1. Caractéristiques spectrales du soleil. [20]

Le rayonnement solaire est constitué de photons transportant une énergie qui est donnée par la relation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. I.1})$$

E : Énergie en Joule.

λ : Longueur d'onde en μm .

ν : Fréquence des photons en Hz.

C : vitesse de la lumière $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Généralement on exprime l'énergie des photons E en électron-volts [eV]. L'atmosphère terrestre reçoit ce rayonnement à une puissance moyenne de $1,37\text{kW}/\text{m}^2$, à plus ou moins 3%, selon que la Terre s'éloigne ou se rapproche du soleil dans sa rotation autour de celui-ci. [21].

À la surface de la Terre, le spectre solaire n'est plus le même que dans l'espace, car il est pondéré par l'absorption des molécules présentes dans l'atmosphère (O_3 , CO_2 , H_2O , ...). Pour pouvoir comparer les performances des cellules solaires et qualifier les différents spectres solaires utilisés, la notion d'Air-masse (AM), ou « masse atmosphérique » a été créée. Sa valeur dépend de la pression, de l'altitude et de l'angle d'incidence des rayons lumineux, défini par : Eq. I.2

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (\text{Eq. I.2})$$

où θ est l'angle que fait le soleil avec son zénith. Par définition, AM0 correspond aux conditions hors atmosphère. Quand le soleil fait un angle de 48° par rapport au zénith, la lumière incidente est dite AM1.5. Le nombre de masse d'air caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire ($83,3 \text{ mW/cm}^2$ pour AM1.5) et de plus, sert de standard pour quantifier les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques. Les conditions standards de caractérisation sont définies par les normes IEC-60904 de l'International Electrotechnical Commission (IEC) [22] selon une distribution spectrale AM1.5 global (somme des rayonnements directs et diffus), d'intensité 100 mW/cm^2 et pour une température de cellule de 25°C . Au sol, le rayonnement solaire a au moins deux composantes : une composante directe et une composante diffuse (rayonnement incident diffusé ou réfléchi par un obstacle : nuages, sol) formant le rayonnement global. La Figure I.2 montre le spectre d'émission solaire sous AM1.5 global normalisé à 100 mW/cm^2 [23].

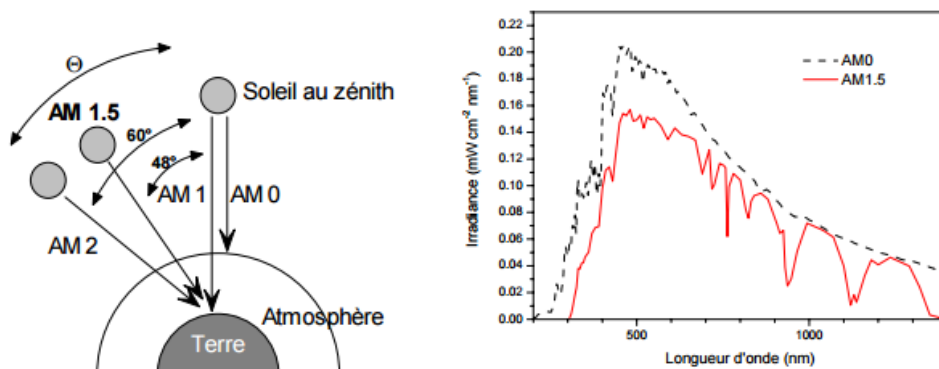


Figure I-2. Définition de la norme AM, Spectre d'émission solaire sous AM0 et AM1.5G

I.4 - Les cellules photovoltaïques

La cellule photovoltaïque solaire, un dispositif utilisant l'effet photovoltaïque, permet de convertir directement le rayonnement solaire en énergie électrique. Un système photovoltaïque consiste en un ensemble de cellules montées en panneaux qui sont reliées en série, en parallèle ou de façon combinée.

I.4.1 - L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est un processus de transformation de l'énergie émise par le soleil, sous forme de photons, en énergie électrique, est basé sur deux phénomènes:

- création de paires électron-trou par photoionisation du semi-conducteur par un rayon lumineux d'énergie supérieure à celle de la bande interdite.
- séparation des charges et collection avant leur recombinaison.

I.4.1.1- L'interaction photon/semiconducteur

Les semiconducteurs possèdent des gaps dont la valeur est de quelques eV. Le gap est la différence énergétique entre l'énergie du minimum de la bande de conduction et celle du maximum de la bande de valence appelée aussi la bande interdite est une caractéristique intrinsèque pour chaque matériau semi-conducteur. Ce paramètre varie avec la température et la composition chimique (pour les matériaux composés). La figure I-3 présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap. Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k , il s'agit d'un gap direct. Les transitions inter bandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives (figure I-3 (a)). Ceci illustre le fonctionnement des semi-conducteurs binaires III-V, tels que le GaAs, beaucoup utilisés en optoélectronique. Dans le cas du silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron [24], afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon (figure I-3 (b)). Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de 1,12 eV à 300K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm), mais celle du premier gap direct vaut 3,4 eV (soit 365 nm) [25]. Donc le gap et sa nature gouverne les performances électroniques et optiques d'un dispositif électronique à base de

matériaux semi-conducteurs. Le gap fixe la température maximale de fonctionnement alors que sa nature fixe l'efficacité des transitions radiatives donc la performance pour les applications optoélectroniques.

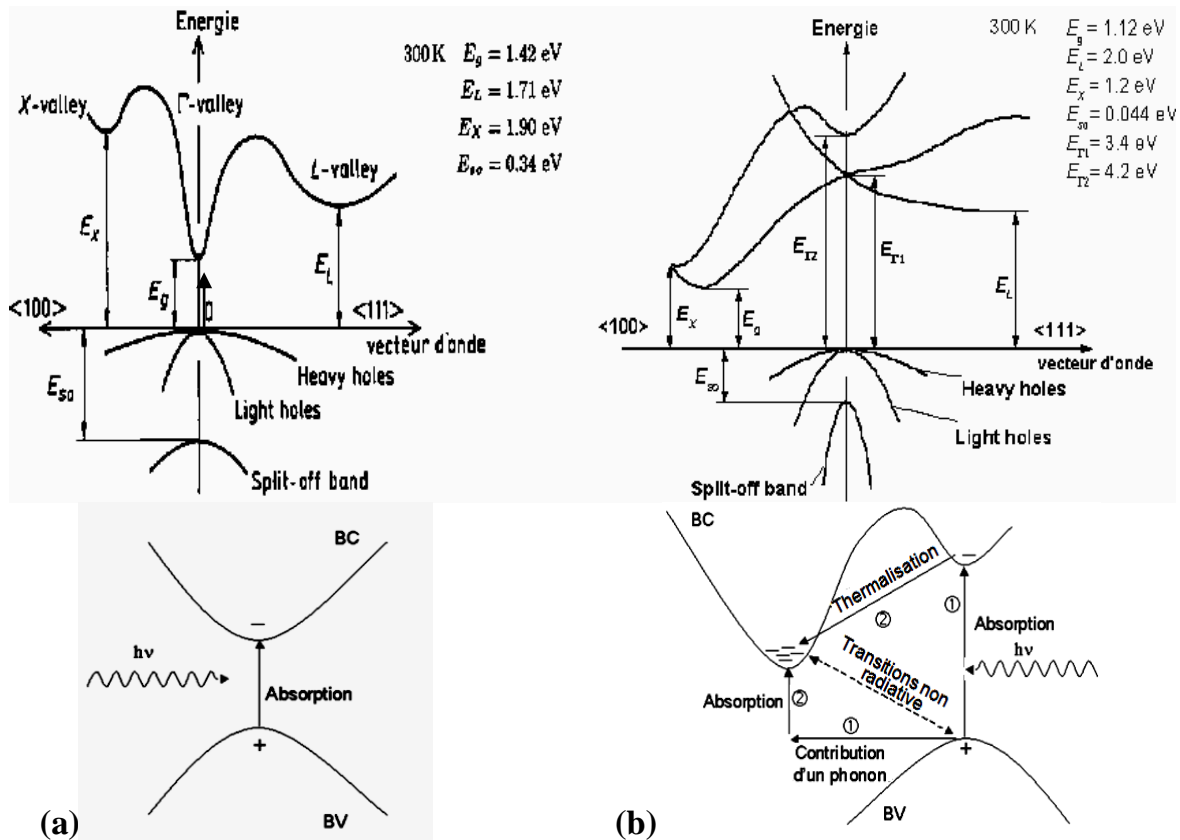


Figure I-3. Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur. Le cas (a) correspond à un semiconducteur à gap direct (Si), le cas (b) à un gap indirect (GaAs) [25].

L'aptitude d'un matériau semiconducteur à absorber la lumière est définie par le coefficient d'absorption α (en m^{-1}) qui dépend de la longueur d'onde des photons incidents, ainsi que du coefficient d'extinction k , selon la relation suivante

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (Eq. I.3)$$

En général les faibles longueurs d'ondes (très énergétiques) sont donc plus facilement absorbées. Cependant, le coefficient d'extinction d'un matériau varie également avec la longueur d'onde, ce qui peut faire varier cette tendance. Le phénomène d'absorption est décrit par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (Eq. I.4)$$

Avec : I_0 : Intensité de la lumière incidente (W), I : Intensité de la lumière sortante (W)

α : Coefficient d'absorption (m^{-1}), x : Longueur du trajet optique (m)

Alors que $1/\alpha$ représente la profondeur de pénétration des photons

La figure I-4 nous donne le spectre d'absorption de divers semi-conducteurs monocristallins à 300 et 77 K. Dans le cas du silicium nous constatons que pour des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm, la majorité des photons incidents est absorbée dans les 100 premiers Å du matériau. L'augmentation de la longueur d'onde des photons entraîne donc une diminution du coefficient d'absorption. Lorsque l'énergie du photon devient inférieure à celle du gap du matériau (à l'énergie d'un phonon près), la transition n'est plus possible et le photon n'est pas absorbé.

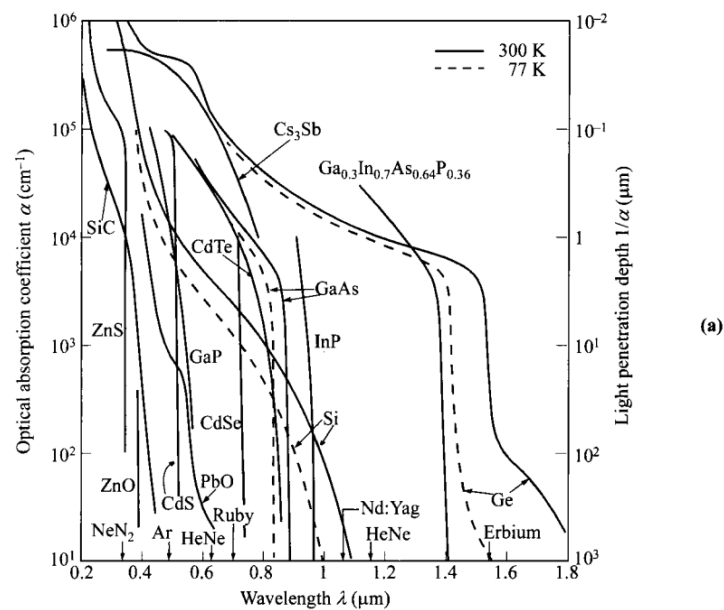


Figure I-4. Le spectre d'absorption de divers semi-conducteurs et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [26].

L'interaction photon/électron au sein du semiconducteur se traduit finalement par la génération d'une paire électron-trou, qui modifie localement la conductivité du matériau. Notons que nous nous situons dans un régime de faible injection, c'est à dire que la densité de porteurs photogénérés est faible devant celle des porteurs majoritaires au sein du matériau. Ainsi cet excès de porteurs est plus sensible dans le cas des porteurs minoritaires (trous dans la région dopée n et électrons dans celle dopée p). La cellule photovoltaïque se comportant comme un générateur, il s'agit à présent de séparer ces deux types de porteurs pour éviter qu'ils ne se recombinent entre eux, et de les collecter dans un circuit électrique extérieur. Sinon les paires électron-trou

reviennent rapidement à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique.

La qualité d'un matériau semiconducteur peut également être exprimée par la durée de vie des porteurs minoritaires (τ en s). En effet τ et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le matériau sont liés par l'équation (5).

$$L = \sqrt{D \cdot \tau} \quad (\text{Eq. I.5})$$

I.4.1.2- Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

Le fonctionnement de toute cellule photovoltaïque est basé sur l'existence d'un champ interne afin de séparer les paires électron-trou générées par l'absorption de la lumière. Cette barrière de potentiel peut être créée par l'utilisation d'une jonction p-n avec un même semi-conducteur que l'on appelle homojonction ou une jonction p-n avec deux semi-conducteurs différents que l'on appelle hétérojonction, comme un contact métal/semi-conducteur de type Schottky peuvent également être utilisées. Pour effectuer la collecte des porteurs photogénérés, des électrodes sont déposées par sérigraphie sur les deux couches de semiconducteur, l'une qui recouvre la totalité de la face arrière pour assurer le contact avec la zone p, et l'autre en forme de grille sur la face avant, la géométrie de cette grille étant un compromis entre une faible occultation du rayonnement et un bon contact électrique avec la zone n [27]. Pour certaines technologies, il est possible d'utiliser des électrodes transparentes comme l'ITO (oxyde d'indium-étain) ou le ZnO [28, 29] Dans ce cas, le problème de la grille ne se pose plus puisque cette couche recouvre toute la cellule, une couche anti reflet est ensuite déposée sur cette électrode afin d'accroître la quantité de lumière absorbée [30]. La texturation de surface peut se faire par voie chimique [31], par voie mécanique [32], par gravure plasma [33] ou par utilisation de silicium poreux [34] afin de piéger le maximum du rayonnement incident. La figure I.5 présente la structure d'une cellule photovoltaïque standard

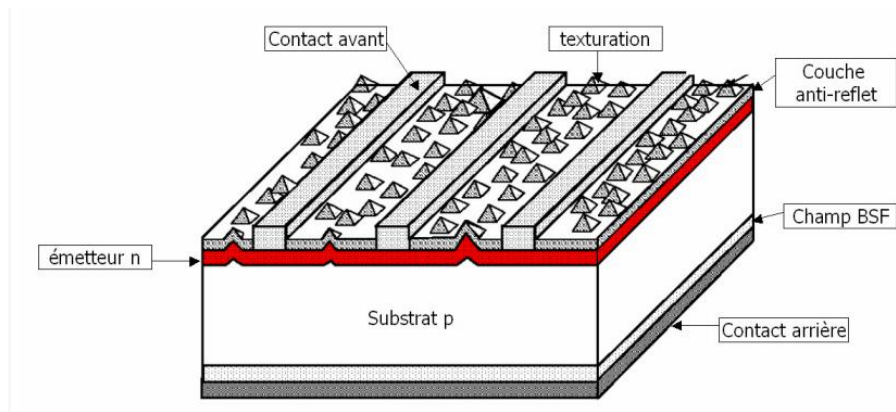


Figure I-5. Structure photovoltaïque standard [35]

La figure I-6 présente les caractéristiques photovoltaïques principales d'une cellule solaire à base de jonction p-n. La figure I-6(a) représente le diagramme énergétique d'une jonction n-p dans un repère distance-énergie (ici dans le cas d'une jonction au silicium). En réalité, dans une photopile au silicium, la jonction est rendue très dissymétrique, le côté p étant épais et peu dopé ($5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$) est appelé base et le côté n, exposé à la lumière, très mince et fortement dopé ($5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$), appelé émetteur, ce qui donne pour la barrière de potentiel $V_b = 0,83 \text{ V}$, avec le mécanisme fondamental d'absorption des photons et de génération du courant électrique dans le circuit extérieur. Les niveaux d'énergie impliqués pour l'absorption des photons sont le niveau du haut de la bande de valence et le niveau du bas de la bande de conduction. Ils sont séparés par la bande d'énergie interdite E_g , caractéristique du matériau semi-conducteur, seuls les photons d'énergie supérieure à E_g sont absorbés (1), créant des paires électron-trou (2). La zone de charge d'espace, créée à l'interface entre les zones n et p (notée W) permet de séparer les paires électron-trou grâce à la présence d'un champ électrique et de générer un courant électrique (le photocourant de génération), les paires électron-trou peuvent également se recombiner par l'intermédiaire de centres de recombinaisons situés dans la bande interdite (4). Le photocourant généré est ensuite collecté dans le circuit extérieur sous une tension électrique (V) correspondant à la différence entre les niveaux de Fermi de part et d'autre de la jonction, dans la zone N ou P, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont envoyés par le champ électrique dans la zone P (pour les trous) ou dans la zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion.

Ces deux contributions s'ajoutent pour créer un photocourant I_{ph} résultant qui contribue au courant inverse de la diode.

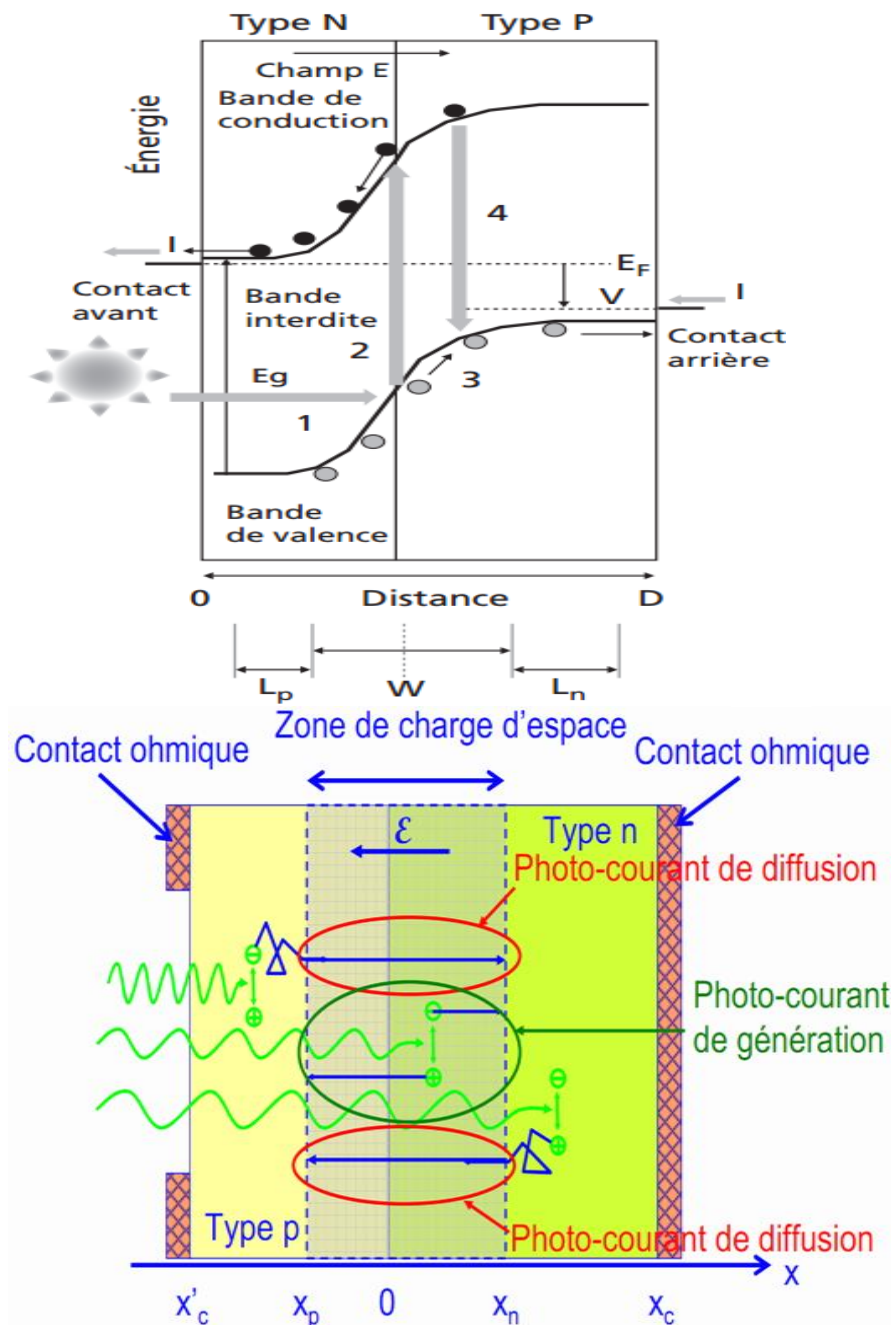


Figure 1-6. (a) Diagramme de bande et (b) Structure d'une cellule photovoltaïque

I.4.2- Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque

La cellule PV est une photodiode qui fonctionne sans polarisation extérieure, et débite dans une charge. La figure I-7 présente le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque sous éclaircissement. Il correspond à un générateur modélise le courant I_{ph}

-correspondant le courant photogénéré - monté en parallèle avec une diode D qui modélise la jonction P-N. Deux résistances parasites sont introduites dans ce schéma modélisent les pertes internes [36]. Ces résistances ont une certaine influence sur la caractéristique courant-tension $I = f(V)$ de la cellule [21] :

- La résistance série (R_s) est la résistance interne de la cellule; elle dépend principalement de la résistance du semi-conducteur utilisé, de la résistance de contact des grilles collectrices et de la résistivité de ces grilles.
- La résistance shunt (R_{sh}) est due à un courant de fuite au niveau de la jonction ; elle dépend de la façon dont celle-ci a été réalisée.

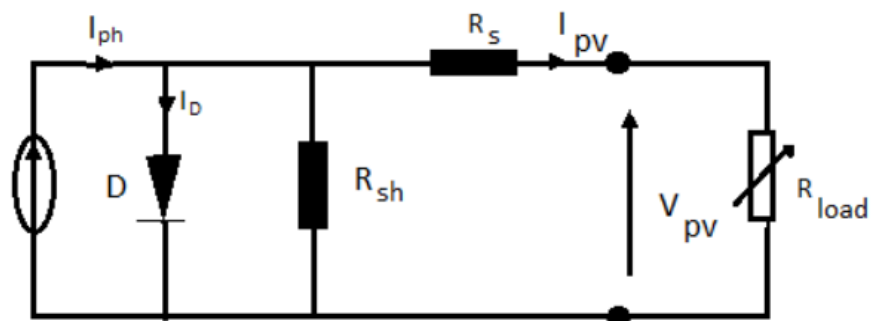


Figure I-7. Schéma équivalent électrique de la cellule PV

L'expérience montre qu'à l'obscurité; une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique, elle commence à conduire lorsque la tension appliquée est supérieure à la tension de seuil V_s . Dans le cas d'une cellule idéale à l'obscurité, la caractéristique courant-tension I-V peut être représenté par la relation de Shockley [21] :

$$I_{obs} = I_s \left(\exp\left(\frac{V}{nV_{th}}\right) - 1 \right) \quad (Eq. I.6)$$

Où

I_s : le courant de saturation de la diode en Ampère (A); et appelé le courant inverse de la jonction P-N. Le courant de saturation est dû aux différents phénomènes de recombinaisons en surface et en volume du dispositif [37]

n : le facteur d'idéalité de la diode; sans dimension.

V_{th} : le potentiel thermique en Volt (V) ; il est donné par :

$$V_{th} = \frac{KT}{q} \quad (\text{Eq. I.7})$$

K_b : la constante de Boltzmann ($1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K = $8,61400 \cdot 10^{-5}$ eV/K).

T : la température absolue en Kelvin (K).

q : la charge absolue d'un électron en coulomb ($1,60281 \cdot 10^{-19}$ C).

Sous éclairement, un terme I_{ph} , tenant compte du photo-courant généré est rajouté, On obtient le circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale sous éclairement qui est représenté par l'équation suivante [21] :

$$I = I_{ph} - I_{obs} = I_{ph} - I_s \left(\exp\left(\frac{V}{nV_{th}}\right) - 1 \right) \quad (\text{Eq. I.8})$$

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte des effets résistifs et des fuites vers les bords; qu'ils doivent être pris en considération et l'équation de la caractéristique I-V devient alors [21] :

$$I = I_{ph} - I_s \left(\exp\left(\frac{V+IR_s}{nV_{th}}\right) - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad (\text{Eq. I.9})$$

Certains auteurs utilisent la conductance shunt $G_{sh} = \frac{1}{R_{sh}}$ pour écrire l'équation (I.9) sous la forme :

$$I = I_{ph} - I_s \left(\exp\left(\frac{V+IR_s}{nV_{th}}\right) - 1 \right) - G_{sh}(V + IR_s) \quad (\text{Eq. I.10})$$

La figure 1.8 représente les Caractéristiques courant-tension $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque.

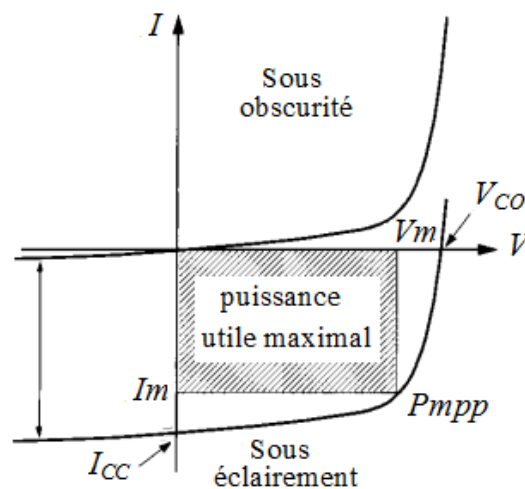


Figure 1-8. Caractéristiques courant-tension $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque [38]

I.4.3-Les différents paramètres de la cellule photovoltaïque

La puissance et le rendement d'un système photovoltaïque sont des grandeurs très importantes pour le suivi de sa fiabilité et de sa durabilité [39]. La puissance maximale en sortie des modules est le critère le plus important pour savoir si le module photovoltaïque est défaillant [40]. Pour mesurer les performances énergétiques d'un module photovoltaïque, une courbe courant-tension (courbe I-V), qui représente le courant en fonction de la tension du module sous éclairage (Figure I.9), est déterminée. La courbe puissance-tension (courbe P-V) permet quant à elle de déterminer avec précision la puissance maximale du module (Figure I.10). Les principaux paramètres électriques mesurés pour déterminer la performance d'un module photovoltaïque sont :

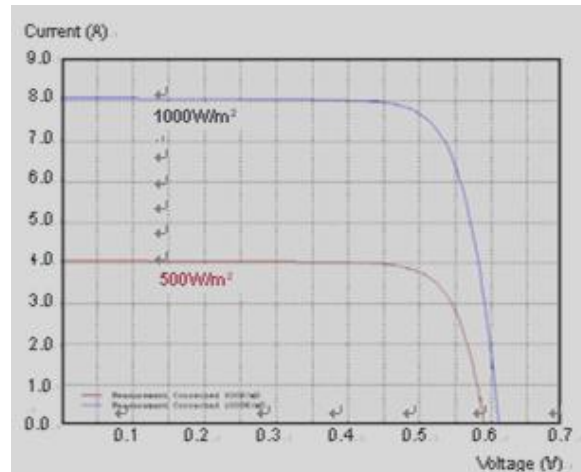


Figure 1-9. Caractéristique I(V) d'une cellule en Si multicristallin, T=25°C
(<http://shinesolar.fr/1-polycrystalline-cell-2.html>)

* I_{CC} le courant de court-circuit qui correspond au courant obtenu à $V=0$.

L'expression approchée du courant de court circuit est:

$$I_{CC} \cong \frac{I_{ph}}{1 + \frac{R_s}{R_{sh}}} \quad (Eq. I.11)$$

Dans le cas idéal (R_s nulle, R_{sh} infini) ce courant se confond avec le photo-courant I_{ph} .

$$I_{CC} = I_{ph} \quad (Eq. I.12)$$

Pour une cellule photovoltaïque en silicium le courant de court circuit

$I_{CC} = 30 \text{ mA/cm}^2$ pour un éclairage maximal.

* V_{CO} la tension en circuit ouvert: est une tension générée par une cellule éclairée non raccordée. qui correspond à un courant nul. Elle dépend de la barrière d'énergie et de la résistance shunt. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse; ne pourra pas dépasser la tension de gap E_g/q

Son expression est déduite de l'expression suivante :

$$0 = I_{ph} - I_0 \left(\exp \frac{V_{co}}{V_T} - 1 \right) - \frac{V_{co}}{R_{sh}} \quad (Eq. I.13)$$

Dans le cas idéal, sa valeur est légèrement inférieure à

$$V_{co} = V_T \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (Eq. I.14)$$

Pour une cellule photovoltaïque en silicium la tension de V_{CO} de circuit ouvert est de **0,55 à 0,65V**

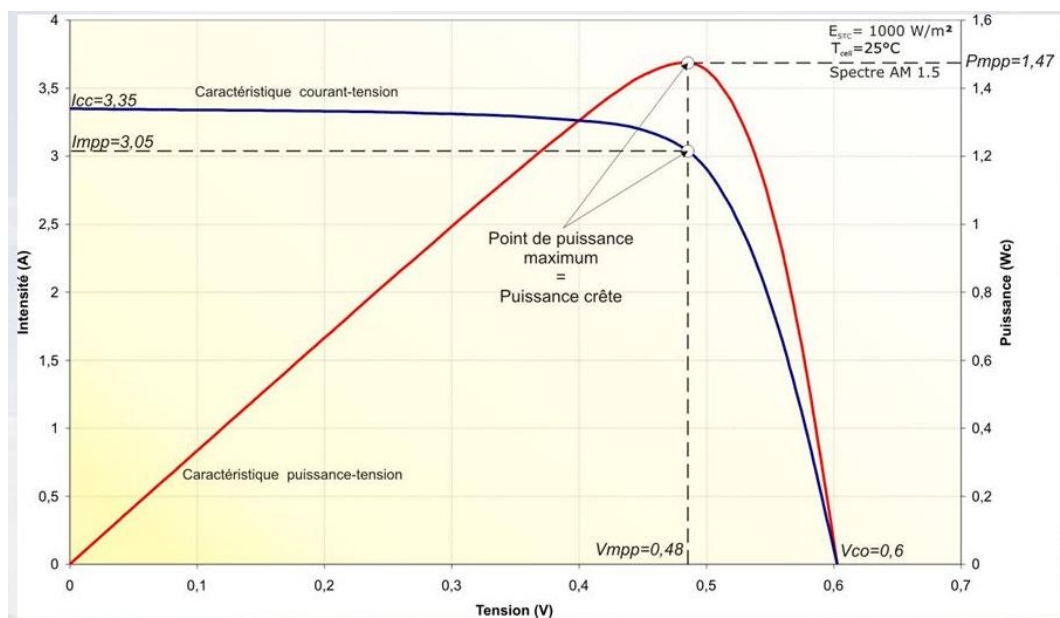


Figure 1-10. Caractéristiques P (V) d'un panneau solaire, T=25°C

<http://slideplayer.fr/slide/1315592/>

* P_m puissance utile maximale qui est très sensible à l'éclairement. Le point de puissance maximale (PPM) obtenu pour une tension et un courant optimaux : V_{opt} , I_{opt} (parfois appelés aussi V_{mpp} , I_{mpp}). $P_m = V_{opt} I_{opt}$ on obtient le maximum de la puissance fournit par la cellule lorsque $dP/dV=0$ [41]. Permet de déterminer la résistance de charge R_c

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale, soit: $P_m = V_m \cdot I_m$

On définit les deux paramètres suivant:

FF: facteur de forme: il détermine la qualité électrique de la cellule, exprime la différence entre la puissance réelle débitée par la cellule et sa puissance idéale égale au produit $I_{cc} \times V_{oc}$. Le FF est limité dans la plupart des cas par des résistances parasites et son expression est donnée par la relation suivante.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (Eq. I.15)$$

η : rendement de conversion :

$\eta = (\text{Puissance électrique maximale fournie}) / (\text{Puissance solaire incidente})$:

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{incidente}} \quad (Eq. I.16)$$

Afin de pouvoir comparer les modules photovoltaïques, les mesures des paramètres électriques d'un module photovoltaïques se font dans des conditions identiques. Pour cela, les conditions STC (< Standard Test Conditions >) sont utilisées. Ces conditions normalisées sont :

- une température de module de 25° C
- un ensoleillement de 1000 W.m⁻²
- un spectre solaire AM1,5 lorsque la mesure de puissance est réalisée dans les conditions STC, la puissance maximale est appelée la **puissance crête** qui est exprimé en Watt crête (ou W_C).

I.4.4- Influence des résistances série et shunt sur la caractéristique courant-tension I-V

Les résistances parasites indiquées sur la figure I.7 vont modifier la caractéristique I-V de la figure 9. La figure 11 montre l'influence de la résistance série. La tension de circuit ouvert n'est pas modifiée, mais la caractéristique se déforme très rapidement.

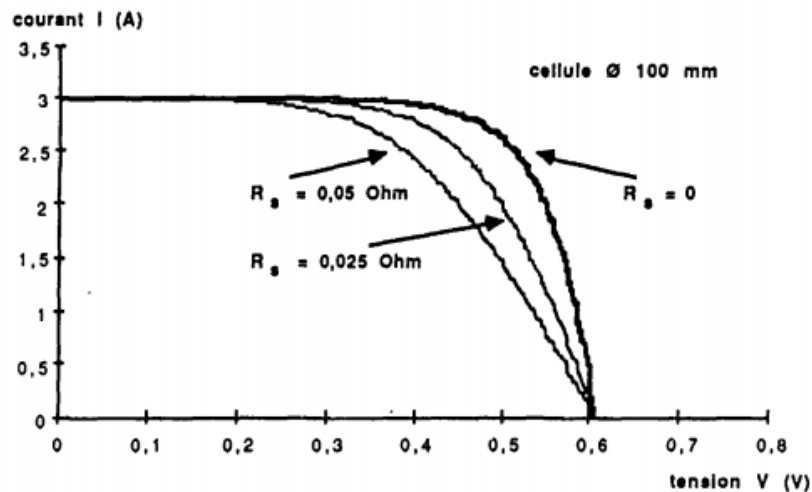


Figure I-11. Influence de résistance série sur la caractéristique I-V

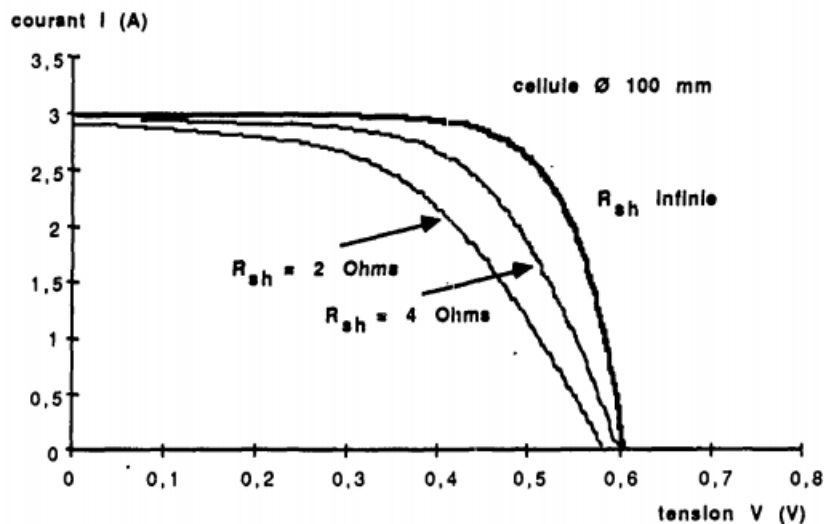


Figure I-12. Influence de résistances shunt sur la caractéristique I-V

La figure I.12 présente l'influence de la résistance shunt: la tension de circuit ouvert est diminuée et la zone basse tension présente une pente.

Il faut noter que ces résistances série et shunt sont liées à la technologie d'élaboration des jonctions et des électrodes. Il faut minimiser R_s et faire en sorte que R_{sh} ne soit pas trop faible.

I.5.- Montage des cellules photovoltaïques

I.5.1- Câblage séries des cellules

Les cellules photovoltaïques peuvent se connecter en série La figure (I-13-a). Les tensions de toutes les cellules s'ajoutent et le courant est le même que celui d'une seule

cellule. C'est pourquoi il faut toujours des cellules de même courant pour les mettre en série. En fabrication, on appelle cela l'appariage : on trie les cellules selon leur courant pour les câbler en série. Si l'une d'elles était plus faible en courant, elle imposerait son courant à toute la série ce qui pénaliserait le module complet. La figure (I-13-b) montre la caractéristique résultante (I_s, V_s) obtenue par l'association en série (indice s) de n_s cellules identiques (I_{cc}, V_{co}).

Avec: $I_{scc}=I_{cc}$: le courant de court-circuit.

$V_{sco}=n_s V_{co}$: la tension de circuit ouvert.

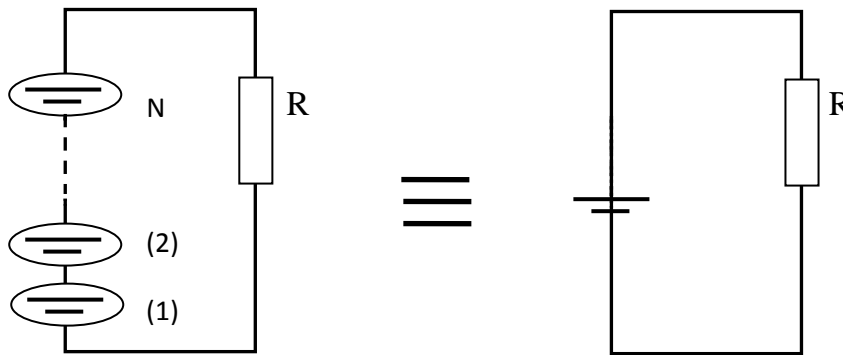


Figure 1-13-a. Association des modules en série.

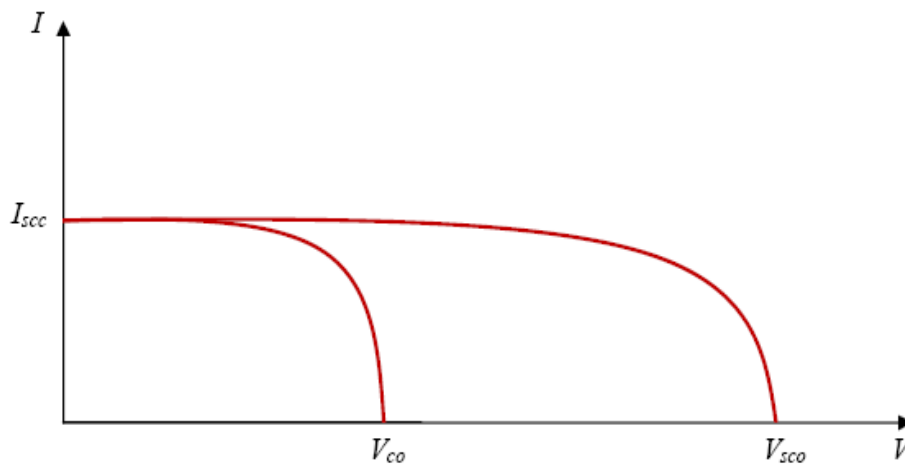


Figure 1-13-b. Caractéristique résultante d'un groupement en série de n_s cellules identiques.

I.5.2- Câblage parallèles des cellules

Lorsque les cellules sont connectées en parallèles (figure (I-12-a)), ce sont les courants qui s'ajoutent et la tension qui restera constante. Il faudra donc appairer les tensions et non les courants, lors de la mise en parallèle des modules photovoltaïques pour constituer un générateur plus puissant. La figure (I-12-b) montre la caractéristique résultante (I_p , V_p) obtenue en associant en parallèle (indice p) n_p cellules identiques (I_{cc} , V_{co}). $I_{pcc} = n_p I_{cc}$: le courant de court-circuit.

$V_{pco} = V_{co}$: la tension de circuit ouvert.

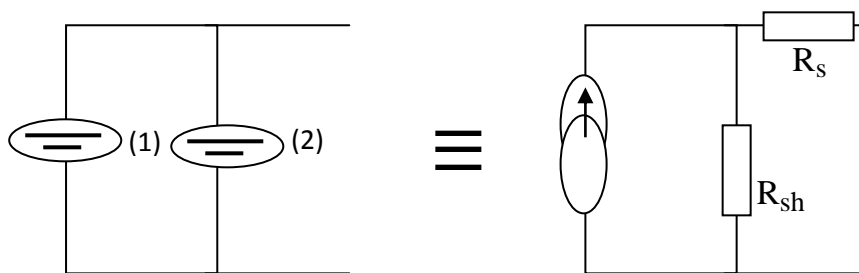


Figure 1-14-a. Association des modules en parallèle.

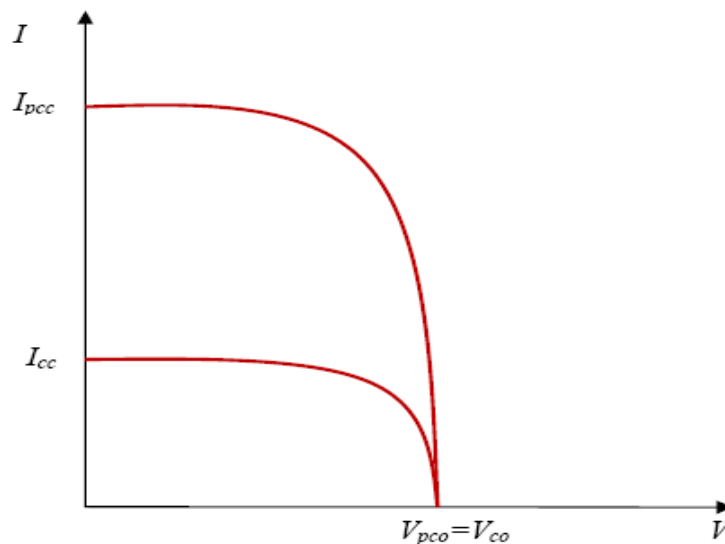


Figure 1-14-b. Caractéristique résultante d'un groupement en parallèle de n_p cellules identiques.

I.6 - Origines des pertes dans une cellule

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique n'est jamais totale. L'origine des pertes est diverse. Elles sont liées aux matériaux utilisés (silicium, ici) mais aussi à la technologie.

Une première source de perte est l'absorption incomplète du spectre solaire par le silicium. En effet, les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée à la largeur de la bande interdite du silicium sont perdus car ne pouvant être absorbés. 23,5 % du spectre solaire est ainsi perdu. Les pertes par thermalisation sont aussi importantes. En effet, les photons possédant une énergie trop grande par rapport à la largeur de la bande interdite ne peuvent générer qu'une seule paire électron-trou. L'excès d'énergie est perdu par thermalisation comme représenté sur la figure I.3. Pour le silicium, cela représente 33% avec un spectre AM1.5. Des cellules dites de troisième génération avec l'introduction des phénomènes de down-conversion et up-conversion sont à l'étude pour réduire ces pertes. Le concept de down-conversion consiste à transformer un photon trop énergétique en plusieurs photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite du silicium [42]. Le concept de up-conversion quant à lui consiste transformer plusieurs photons de faible énergie non absorbés en un seul photon absorbé [42, 43]. D'autres concepts sont aussi à l'étude tels que les cellules tandem, les structures avec électrons chauds [44], les structures thermophotovoltaïques [45], les structures avec polymères organiques. L'origine de la dégradation des caractéristiques de sortie sont aussi multiples :

Lors de la formation de la jonction p-n, il se crée à l'équilibre thermodynamique une barrière de potentiel qui s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires. La hauteur de cette barrière de potentiel que l'on appelle tension de diffusion V_D constitue la valeur théorique maximale que peut atteindre le V_{CO} .

Le V_{CO} est meilleur avec un courant de saturation plus faible. Pour diminuer le courant de saturation, il faut utiliser un substrat de bonne qualité (durées de vie des porteurs élevées), et de faible résistivité. Toutefois, il faut aussi noter qu'avec un substrat moins résistif, la durée de vie des porteurs se dégrade donc un compromis est à trouver. La réduction de l'épaisseur conduit aussi à une amélioration du I_S (donc du V_{CO}) avec la réduction des recombinaisons volumiques.

Le courant de court-circuit I_{CC} est essentiellement conditionné par le nombre de photons qui pénètre dans la cellule. La réflexion sur la face avant de la cellule détermine le nombre de paires électron-trou créées. Cela explique l'utilisation et l'optimisation des TCO (Transparent Conductive Oxyde, oxyde conducteur transparent), nécessaires à la prise de contacts, et des couches antireflets afin de réduire la réflexion. La texturation permet de réduire encore plus cette réflexion. A cette réflexion minimisée, il faut aussi ajouter la qualité du substrat et de la passivation des surfaces qui permettent de réduire les recombinaisons volumiques et en surface des porteurs afin de pouvoir les collecter.

Le facteur de forme FF est essentiellement limité par les résistances série. Par résistance série, nous entendons toute sorte de résistance : résistance de contact entre le métal et le semiconducteur, résistance des doigts de métallisation, résistance du bus-barre (contacts vers le réseau) et résistance de substrat. Minimiser ces résistances au niveau des contacts est aussi nécessaire pour avoir de bonnes performances.

I.7- Les principales technologies solaires photovoltaïque

IL existe différentes technologies constituant les cellules photovoltaïques illustrées par la figure (I.15), mais toutes sont composées de matériaux semiconducteurs.

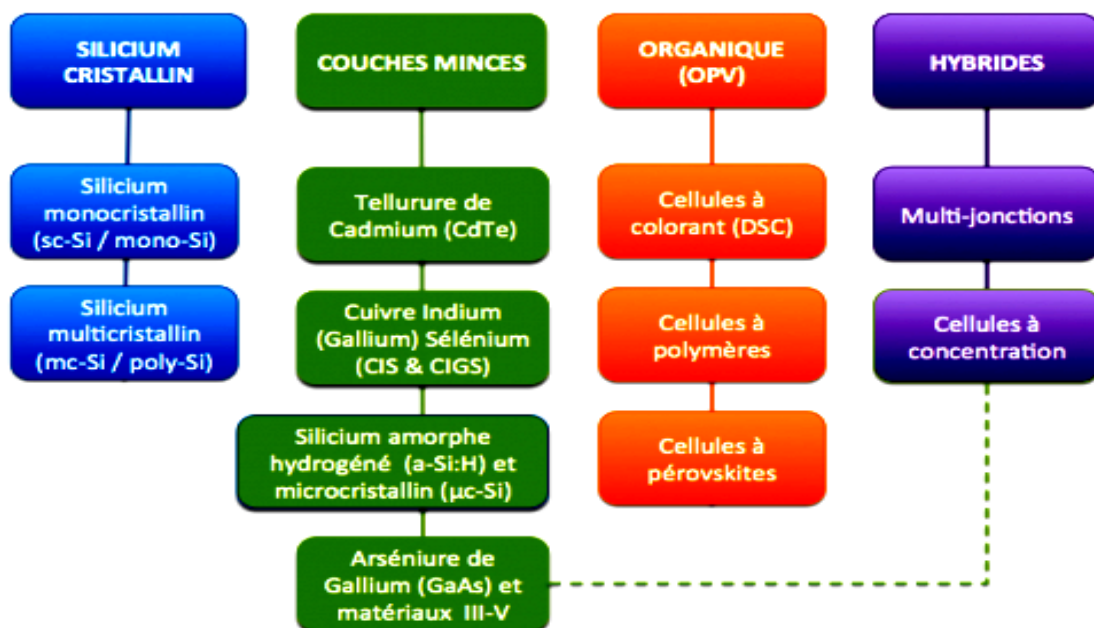


Figure 1-15. Classification des principales technologies de cellules solaires PV

I.7.1- les cellules au Silicium cristallin

Afin de comprendre l'évolution de la filière, il est important de s'intéresser à la matière première nécessaire, malgré le développement de technologies alternatives le silicium reste aujourd'hui le matériau le plus utilisé pour fabriquer des cellules photovoltaïques. On l'obtient par réduction à partir de silice, composé le plus abondant dans la croûte terrestre, présent notamment dans le sable ou le quartz [46]. Le silicium (Si) est donc extrait de la silice (SiO_2) grâce à la réaction chimique simplifiée suivante :

$$\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Si} + \text{CO}$$

Cette réaction se réalise dans un four à arc car elle nécessite de faire fondre la silice. La température du four peut atteindre 3 000 °C. La puissance du four peut aller jusqu'à 30 MW, afin d'enclencher les réactions chimiques. En réalité, la réaction de réduction de la silice en silicium résulte d'un grand nombre de réactions chimiques intermédiaires. Après cette opération, le silicium est obtenu sous forme liquide. Sa pureté est de 98 %. Il faut le purifier encore de plusieurs ordres de grandeur afin d'obtenir un matériau adéquate pour les applications photovoltaïques.

Purification du silicium :

Il s'agit, en partant du silicium métallurgique, de faire une purification chimique. De nombreux procédés ont été développés par les différents producteurs mondiaux de silicium. Au final, le procédé de purification aboutit à l'obtention de lingots de silicium purifiés à 99,99 % :

Une fois l'étape de purification terminée, vient l'étape de cristallisation du silicium liquide. Le produit issu de cette étape est un lingot de silicium à l'état solide. Il existe deux grandes méthodes de cristallisation. La première permet d'obtenir du silicium polycristallin (composé de plusieurs cristaux). La deuxième permet d'obtenir du silicium monocristallin (composé d'un seul cristal).

• Le silicium multicristallin :

Le silicium liquide est mis dans un creuset en graphite. La technique est simple et peu énergivore. Le silicium polycristallin est obtenu par coulage en lingotière dans laquelle s'opère un refroidissement lent, de l'ordre de quelques dizaines d'heures. On obtient au final des lingots cubiques. Cette forme est recherchée afin d'optimiser

l'espace lorsque les plaquettes (obtenues par découpage en lamelles des lingots de silicium) seront placées en série sur un module photovoltaïque. Le silicium polycristallin présente une couleur grise. Il est constitué d'une mosaïque de cristaux monocristallins de silicium, d'orientation et de tailles différentes.

• Le silicium monocristallin

Une des méthodes pour fabriquer du silicium monocristallin est la méthode dite de Czochralski. Le silicium est placé dans un creuset de quartz et maintenu liquide à l'aide d'éléments chauffants. Lorsque la surface est à la température limite de solidification, on y plonge un germe monocristallin. Le silicium se solidifie sur ce germe selon la même orientation cristallographique. On tire lentement le germe vers le haut, avec un mouvement de rotation, tout en contrôlant minutieusement la température et la vitesse. Le silicium monocristallin ainsi obtenu, sous forme de lingots circulaires, est constitué d'un seul type de cristal et présente une couleur uniforme grise. Le silicium monocristallin, plus élaboré que le silicium polycristallin, présente un rendement supérieur. Sa production demande cependant une plus grande dépense énergétique. L'équeutage consiste à éliminer les extrémités du lingot soit mal cristallisées soit riches en impuretés. Les extrémités sont ensuite refondues pour le départ d'un nouveau cycle de production. Lors du tirage, le diamètre du lingot varie légèrement ce qui constitue des ondulations à sa surface. Pour obtenir des plaquettes de même diamètre un polissage cylindrique est nécessaire.

Ensuite, après la solidification du silicium, vient la fabrication des wafers photovoltaïques. Pour le silicium monocristallin ou pour le silicium polycristallin, la méthode utilisée est identique. Les lingots sont sciés en fines galettes (Wafer) d'une épaisseur de 200 microns. La technique utilisée par les industriels est une scie à fil qui a l'avantage important de limiter les pertes dues au sciage (Nommer Kerf). La perte liée à la découpe est un élément primordial du coût de production d'un panneau solaire photovoltaïque.

Les Wafers de silicium photovoltaïque sont introduits ensuite dans ce qu'on appelle, un réacteur de croissance. L'objectif de cette étape est de « doper » la cellule, afin de pouvoir la transformer en semi-conducteur de type P (dopage par le Bore) ou N (dopage par le Phosphore)[47].

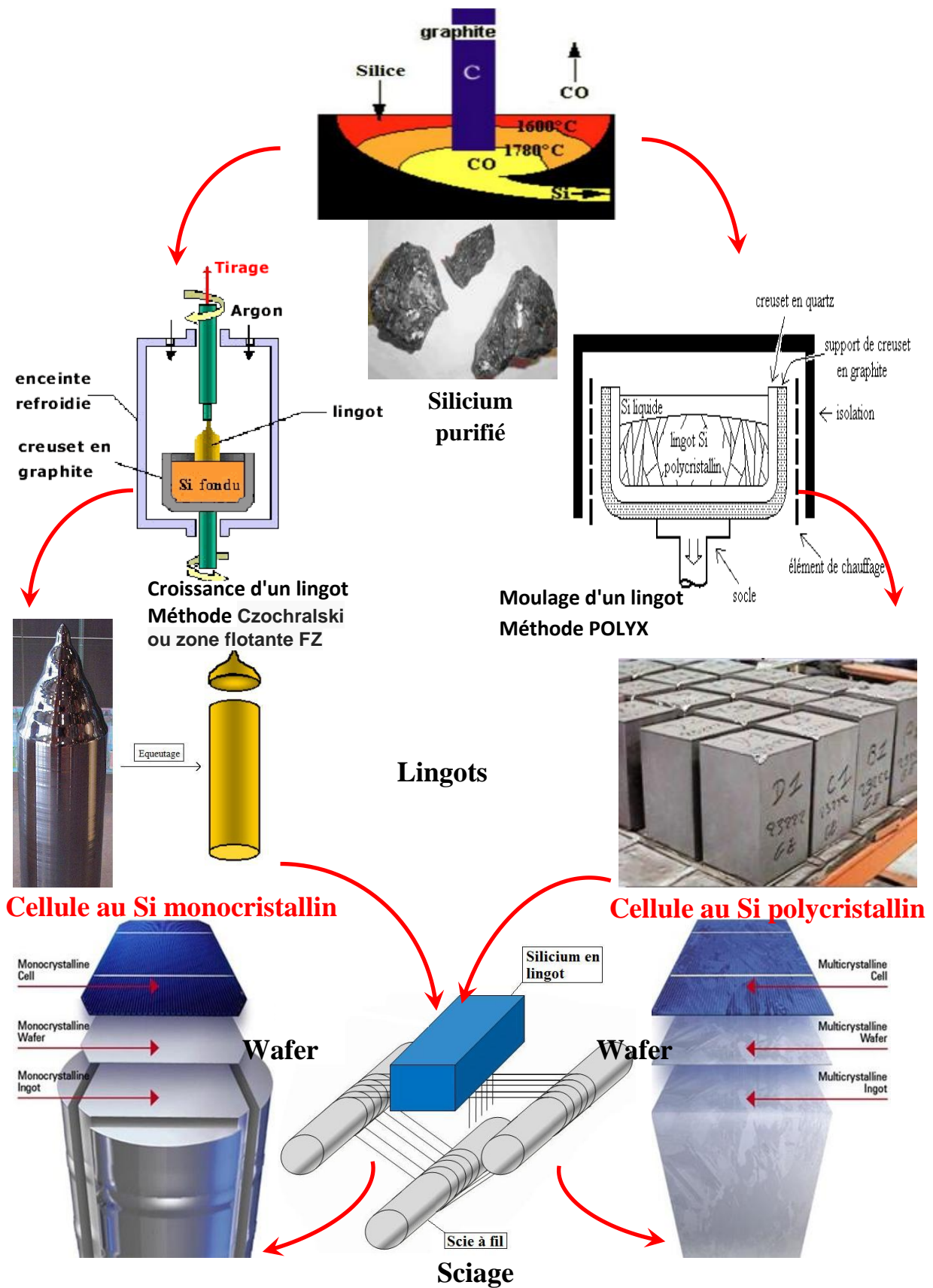


Figure 1-16. Chaîne de fabrication des cellules PV à base de Silicium mono et poly

I.7.2- Les cellules à base de couches minces

La technologie « couche mince » (Thin Film) (appelée deuxième génération) désigne un type de cellules (ou modules) obtenu par diffusion d'une couche mince de quelques μm sur un substrat (verre, plastique souple ou métal) par un procédé de vaporisation sous vide. cinq types de modules en couches minces (en fonction de la matière active utilisée) sont actuellement disponibles dans le commerce[46]:

- Silicium amorphe (a-Si)
 - Tellurure de Cadmium (CdTe)
 - Cuivre Indium/Gallium Diselenide/disulphide (CIS, CIGS)
 - Cellules mixtes –ou tandem- (a-Si/m-Si)
 - Cellules multi-jonction III-V utilisées essentiellement dans les applications spatiales
- Coûts de production du procédé des couches minces inférieurs à ceux de la technologie cristalline (nécessite moins de matière première)

I.7.3- Technologies prometteuses

La dernière génération de cellules photovoltaïques utilisées dans le spatial lui aurait permis de faire mieux, et cette technologie commence à être exploitée sur Terre, dans les centrales PV. Le photovoltaïque à concentration [48]est basé sur un principe simple : la lumière du soleil est concentrée plusieurs centaines de fois par un dispositif optique (miroir parabolique ou lentille de Fresnel) avant d'atteindre la cellule photovoltaïque. On parle de haute concentration lorsque l'on dépasse un facteur 400 en concentration, selon la définition du laboratoire nationale des énergies renouvelables américain (NREL). On parle de basse ou moyenne concentration en deçà [49-51]. Les modules sont ensuite agencés sur un système de tracker solaire à deux axes permettant de suivre la courbe du soleil avec une précision de $0,1^\circ$ et ainsi de s'assurer que le point focal de la lumière solaire concentrée est précisément situé sur la cellule, à toute heure de la journée, grâce à la concentration, la surface de cellule utilisée est beaucoup plus faible et donc la quantité de matériaux semi-conducteurs, composants les plus coûteux d'un module solaire, est diminuée, c'est l'avantage de cette technologie[52].

- **Rawlemon**, une sphère solaire plus forte que les panneaux photovoltaïques capable de convertir environ 70% d'énergie de plus qu'un panneau solaire classique et fonctionne 24/24, le matériau employé pour fabriquer la sphère est un polymère acrylique à 99 % de transparence et remplie d'eau qui concentre les rayons du soleil incidents en son point focal. La lumière ainsi concentrée est dirigée vers des panneaux photovoltaïques à haut rendement situés sous la sphère (cellules multijonctions)
- Les cellules multicouches, multijonctions[53], hybrides[54] ou tandem[55] qui superposent plusieurs couches minces afin d'exploiter différentes longueurs d'onde de la lumière et d'offrir des rendements plus élevés (dépassant parfois 40% en laboratoire)
- Les cellules solaires organiques créés à partir de matériaux de synthèse, déposés sur un substrat de plastique ou de verre, sont encore au stade expérimental, offrent un rendement moyennement élevé (de l'ordre de 5 à 10%) mais présentent des perspectives intéressantes de réduction de coûts.

Chaque filière possède ses avantages et ses inconvénients: rendements, coûts de production, disponibilité des matières premières, difficultés d'industrialisation, faible durée de vie des cellules...

Si la filière à base de silicium cristallin domine actuellement le marché avec plus de 90% des ventes, il est impossible de prévoir lesquelles de ces technologies s'imposeront dans le futur. Le tableau I.1 résume les caractéristiques des différentes technologies actuellement développées pour la réalisation de cellules photovoltaïques [56-60]

	Matériaux	Rendement	Caractéristiques
Silicium cristallines	silicium mono-cristallin mono c-Si	15 à 20% en commerce 25% en laboratoire	bon ratio Wc/m ² (~150 Wc/m ²) ce qui permet un gain de place si nécessaire; nombre de fabricants élevé. fabrication plus délicate et donc plus coûteuse; durée de vie (jusqu'à 30 ans) rendement faible sous un faible éclairement (plage d'utilisation: 100 à 1000 W/m ²); sensible à l'échauffement, forte baisse de rendement autour de 60°C. les cellules rigides donc pas de panneaux souples
	Silicium poly-cristallin poly c-Si	12-16% en commerce 20% en laboratoire	lingot moins cher à produire que le monocristallin. nombre de fabricants élevé. durée de vie (jusqu'à 30 ans) rendement faible sous un faible éclairement (plage d'utilisation: 200 à 1000 W/m ²) sensible à l'échauffement, forte baisse de rendement autour de 60°C.
Couches minces	silicium amorphe a-Si	5% et 7% en commerce	peut être appliquée sur une surface importante (4 à 6 m ²), et peut être ensuite découpé peut être utilisée sur des modules courbes ou souples; peu sensible à l'échauffement autour de 60°C; fonctionne à un très faible niveau de luminosité (à partir de 20 lux); fabrication en principe moins onéreuse. industrialisation encore peu développée par rapport aux technologies cristallines baisse de rendement dès les premières semaines d'exposition. durée de vie de l'ordre de 10 ans
	Arséniure de gallium (GaAs)	> 25% en commerce 40% en laboratoire	peu sensible à la chaleur usage spatial assez exigeant par rapport à celui terrestre prix très élevé nécessite un dispositif de concentration pour l'usage terrestre
	Tellurure de cadmium (CdTe)	7-9% en commerce 16,5% en laboratoire	peu coûteuse (0,98 \$/Wc) bonne performance en cas de faible luminosité très grande stabilité dans le temps moins sensible à la chaleur que le silicium toxicité du cadmium
	Les Alliages CIS (CuInSe ₂) CGS (CuGaSe ₂) CIGS (CuIn _x Ga _{1-x} Se ₂)	12-13% en commerce 20,3% en laboratoire	Ces cellules sont formées d'hétérojonctions, sont à gap direct bonne résistance dans le temps bon rendement (dans le commerce) toxicité du cadmium peu de ressources d'indium sur terre
	matériaux III-V	31,8% en commerce 44,7% en laboratoire	très bon rendement Coût élevé peu de ressources d'indium sur terre

Tableau I-1. Les caractéristiques des différentes technologies des cellules photovoltaïques

La répartition entre les différentes technologies est représentée sur le graphe suivant, avec 91 % de silicium cristallin (dont 56 % de polycristallin) et 9 % de couches minces

(CdTe 4%, a-Si 1,6% et CI(G)S 3,5%), les autres technologies n'ayant pas atteint le stade de la production de masse.

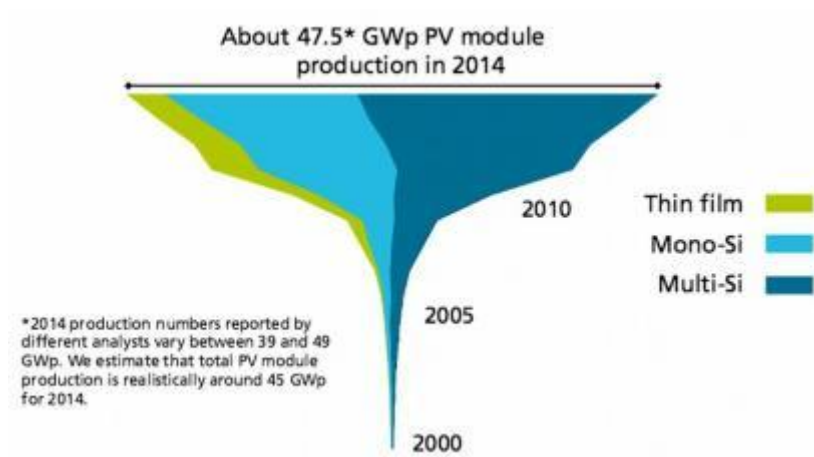


Figure 1-17. Production PV 2014 par technologie (source : Fraunhofer ISE, Photovoltaics Report, 19 October 2015 / PSE AG)

I.8- Les meilleurs rendements

Le National Renewable Energy Laboratory (NREL), situé à Golden (Colorado) aux États-Unis est consacré à la recherche et au développement sur les énergies renouvelables et l'efficacité énergétique. Il a dressé et actualise le graphique ci-dessous qui donne la variation du meilleur rendement de conversion photovoltaïque atteint dans le domaine de recherche dans différentes institutions de recherches travers le monde, depuis 1975 jusqu'à 2016 avec de nouvelles limites envisageables en 2020[55].

Best Research-Cell Efficiencies

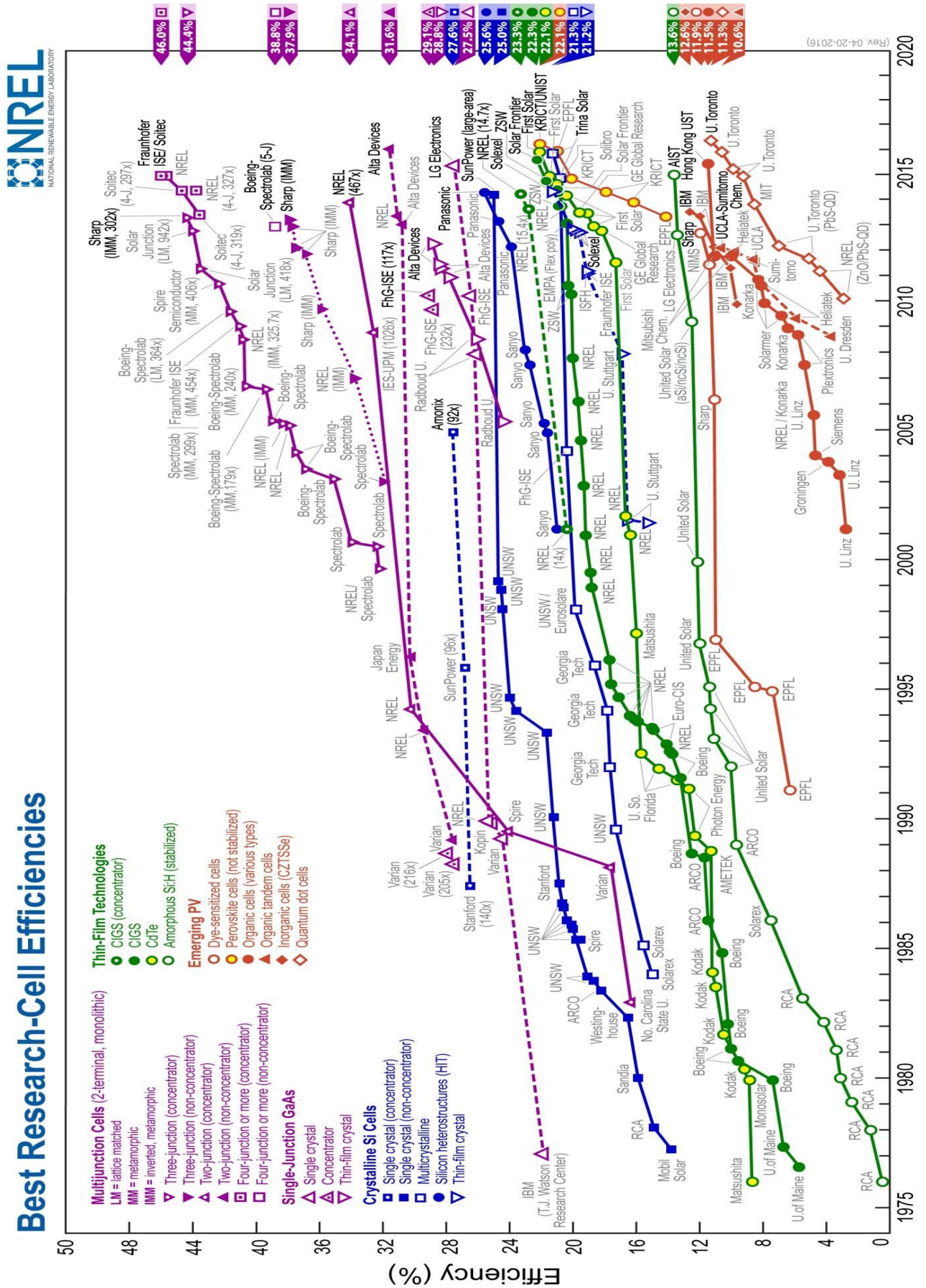


Figure 1-18. Graphe des meilleurs rendements de cellules PV édité par le NREL

I.9- Conclusion

La cellule solaire, élément unitaire d'un module photovoltaïque, est aussi l'élément actif dans lequel se produit l'effet photovoltaïque. Celui-ci permet au matériau de cellule de capter l'énergie lumineuse (photons) et de la transformer en énergie électrique caractérisée par un déplacement de charges, positives et négatives.

La caractéristique commune à toutes les technologies photovoltaïques est la mise en présence dans le matériau de la cellule d'un donneur et d'un accepteur d'électrons pour permettre ce déplacement de charges. Une fois transféré dans un circuit électrique extérieur, celui-ci prend la forme d'un courant électrique continu.

De manière générale, les cellules photovoltaïques peuvent être vues comme un empilement de matériaux :

- **la couche active ou l'absorbeur** constitué d'un premier matériau accepteur d'électrons et d'un second matériau donneur d'électrons, formant une jonction donneur-accepteur ;
- **les contacts métalliques avant et arrière** constituant les électrodes positive (+) et négative (-) chargées de collecter le courant généré ;
- **des couches supplémentaires** comme un anti-reflet ou une couche plus fortement dopée permettant d'améliorer les performances de la cellule : meilleure absorption de la lumière, meilleure diffusion des porteurs de charges dans le matériau etc. Ainsi, ce qui différencie une technologie solaire d'une autre, c'est principalement la nature de l'absorbeur. De ses propriétés physico-chimiques dépendent les procédés de dépôt utilisés, la nature et les caractéristiques des autres composants de la cellule (anti-reflet, électrodes...) ainsi que son architecture globale : type de substrat, épaisseur, positionnement des électrodes etc.

Références bibliographiques :

- [1] A. Becquerel, Originalarbeit zur Einwirkung von Licht auf Elektroden, (1839).
- [2] E. Becquerel, Des Effets chimiques et électriques produits sous l'influence de la lumière solaire, thèse de physique présentée et soutenue à la Faculté des sciences de Paris, le août 1840, par Edmond Becquerel, F. Didot frères, 1840.
- [3] W. Smith, Nature (issue of 20 February 1873), 303 (1873).
- [4] W.G. Adams, R. Day, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 167 (1877) 313-349.
- [5] C.E. Fritts, American Journal of Science, (1883) 465-472.
- [6] A. Einstein, Œuvres choisies 1 Quanta, (1905) 132-148.
- [7] R.A. Millikan, Physical review, 7 (1916) 355.
- [8] H. Kerschbaum, Annalen der Physik, 399 (1930) 129-175.
- [9] J.H. De Boer, Electron emission and adsorption phenomena, Macmillan, 1935.
- [10] R.S. Ohl, Light-sensitive electric device, in, Google Patents, 1946.
- [11] J. Scaff, R. Ohl, Bell System Technical Journal, 26 (1947) 1-30.
- [12] D.M. Chapin, C. Fuller, G. Pearson, Journal of Applied Physics, 25 (1954) 676-677.
- [13] H.J. Queisser, Slow Solar Ascent, in: Advances in Solid State Physics, Springer, 2004, pp. 3-12.
- [14] R. Easton, M. Votaw, Review of Scientific Instruments, 30 (1959) 70-75.
- [15] K. Boer, Future Large Scale Terrestrial Use of Solar Energy, in: Proceedings of the NASA Conference on Solar and Chemical Power, QC-603, 1972, pp. 145-148.
- [16] D.R. Carroll, P.D. Hirtz, Journal of Engineering Education, 91 (2002) 245.
- [17] R. Charron, Centre de la technologie de l'énergie de CANMET–Varenes, (2005).
- [18] H. Lacombe, (1968).
- [19] H.H. Malitson, Solar Energy, 12 (1968) 197-203.
- [20] W.G. Driscoll, W. Vaughan, New York: McGraw-Hill, 1978, 1 (1978).
- [21] A. Labouret, M. Viloz, Energie solaire photovoltaïque-4ème édition, Dunod, 2009.

- [22] I. Standard, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, (2007).
- [23] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Progress in photovoltaics: research and applications, 23 (2015) 1-9.
- [24] R. Braunstein, A.R. Moore, F. Herman, Physical review, 109 (1958) 695.
- [25] C. Honsberg, S. Bowden, Sydney, Australia: University of new south wales, (1998).
- [26] H. Melchior, Laser Handbook, 1 (1972) 725-835.
- [27] B. Equer, physique et technologie de la conversion photovoltaïque, 1 ed., Paris, 1993.
- [28] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, MRS bulletin, 32 (2007) 242-247.
- [29] A. Aktaruzzaman, G. Sharma, L. Malhotra, Thin Solid Films, 198 (1991) 67-74.
- [30] L. Protin, S. Astier, Techniques de l'ingénieur. Génie électrique, 5 (1997) D3360. 3361-D3360. 3319.
- [31] S. De Wolf, P. Choulat, E. Vazsonyi, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. De Clercq, J. Szlufcik, Towards industrial application of isotropic texturing for multi-crystalline silicon solar cells, in: Proc. 16th Euro. Photovoltaic Solar Energy Conf, 2000, pp. 1521-1523.
- [32] C. Gerhards, A. Fischer, P. Fath, Mechanical microsturization for multicrystalline Si solar cells, in: 16th Euro. Photovoltaic Solar Energy, 2000, pp. 1390-1393.
- [33] A. Burgers, J. Bultman, C. Beneking, W. Nositschka, O. Voigt, H. Kurz, Solar Energy, 2012 (2013) 2011.
- [34] R.R. Bilyalov, L. Stalmans, L. Schirone, C. Lévy-Clément, Electron Devices, IEEE Transactions on, 46 (1999) 2035-2040.
- [35] M. Green, J. Zhao, A. Wang, S. Wenham, Solar energy materials and solar cells, 65 (2001) 9-16.
- [36] R.C. Campbell, A circuit-based photovoltaic array model for power system studies, in: Power Symposium, 2007. NAPS'07. 39th North American, IEEE, 2007, pp. 97-101.

- [37] S. Sze, K.K. Ng, Physics of semiconductor devices 3rd Edition, in, Wiley Online Library, 2007.
- [38] H. Mathieu, (1990).
- [39] H. Andrei, V. Dogaru-Ulieru, G. Chicco, C. Cepisca, F. Spertino, Journal of Materials Processing Technology, 181 (2007) 267-273.
- [40] A. Skoczek, T. Sample, E. Dunlop, H. Ossenbrink, Solar energy materials and solar cells, 92 (2008) 1593-1604.
- [41] S. Sze, New York, (1981).
- [42] T. Trupke, A. Shalav, B.S. Richards, P. Würfel, M.A. Green, in: 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2006, pp. 534.
- [43] J.E. Auckett, Y.Y. Chen, T. Khoury, R.G. Clady, N. Ekins-Daukes, M.J. Crossley, T.W. Schmidt, Efficient up-conversion by triplet-triplet annihilation, in: Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 2009, pp. 012002.
- [44] P. Würfel, A. Brown, T. Humphrey, M. Green, Progress in photovoltaics: research and applications, 13 (2005) 277-285.
- [45] N.-P. Harder, P. Würfel, Semiconductor science and technology, 18 (2003) S151.
- [46] A.R. Peaker, V.P. Markevich, Photovoltaic Power Generation: The Impact of Nano-Materials, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publ, 2008, pp. 181-200.
- [47] D. Mathiot, cours en ligne sur <http://www.phase.cstrasbourg.fr/~mathiot/Ressources/DopageDiff.pdf>, (2002).
- [48] D. Chemisana, J. Rosell, A. Riverola, C. Lamnatou, Renewable Energy, 85 (2016) 564-572.
- [49] D. Barlev, R. Vidu, P. Stroeve, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95 (2011) 2703-2725.
- [50] R. Guerrero-Lemus, J.M. Martínez-Duart, Concentrated Solar Power, in: Renewable Energies and CO₂, Springer, 2013, pp. 135-151.
- [51] A.J. Sangster, Concentrated Solar Power, in: Electromagnetic Foundations of Solar Radiation Collection, Springer, 2014, pp. 173-206.
- [52] W. Guter, J. Schöne, S.P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welsler, E. Oliva, A.W. Bett, F. Dimroth, Applied Physics Letters, 94 (2009) 223504.

- [53] G. jiang Lin, J. Liu, J. Bi, M. Huang, M. Song, W. Xiong, III-V Multi-Junction Solar Cells, INTECH Open Access Publisher, 2013.
- [54] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, *Science*, 338 (2012) 643-647.
- [55] G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 6748-6756.
- [56] A. Delamarre, M. Paire, J.F. Guillemoles, L. Lombez, *Progress in photovoltaics: research and applications*, 23 (2015) 1305-1312.
- [57] R.R. King, *Nature Photonics*, 2 (2008) 284-286.
- [58] D.C. Law, R. King, H. Yoon, M. Archer, A. Boca, C. Fetzer, S. Mesropian, T. Isshiki, M. Haddad, K. Edmondson, *Solar energy materials and solar cells*, 94 (2010) 1314-1318.
- [59] J. Geisz, S. Kurtz, M. Wanlass, J. Ward, A. Duda, D. Friedman, J. Olson, W. McMahon, T. Moriarty, J. Kiehl, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 3502.
- [60] N. Kalyuzhnyy, A. Gudovskikh, V. Evstropov, V. Lantratov, S. Mintairov, N.K. Timoshina, M. Shvarts, V. Andreev, *Semiconductors*, 44 (2010) 1520-1528.



Chapitre II

Microscopie EBIC appliquée aux cellules photovoltaïques à base de silicium multicristallin

Microscopie EBIC appliquée aux cellules photovoltaïques à base de silicium multicristallin

II.1- Introduction

La microscopie EBIC (Electron Beam Induced Current) est un mode de fonctionnement développé sur notre Microscope Electronique à Balayage (MEB), basé sur l'exploitation du courant échantillon. Ce mode, ouvre un large éventail d'applications du MEB pour la caractérisation des dispositifs et matériaux semi-conducteurs, en plus des modes de fonctionnement fréquents d'imagerie à savoir les modes des électrons secondaires, rétrodiffusé et des rayons X.

En effet, dans le mode absorbé, le courant échantillon destiné à donner une micrographie reflétant l'état de surface de l'échantillon, peut contenir des informations sur les propriétés électroniques des échantillons semi-conducteurs dans certaines conditions de travail. Ceci permet d'accéder à plusieurs types d'informations sur le matériau irradié qui peuvent être qualitatives [1-3] (hétérogénéité du semi-conducteur, défauts localisés, dislocations, joints de grain, agrégats,...) ou quantitatives (longueur de diffusion des porteurs minoritaires, vitesse de recombinaison, durée de vie...)[4-6] . Cette méthode est basée sur la mesure du courant des porteurs minoritaires dans les dispositifs semi-conducteurs, générés par injection électronique. Ces porteurs en excès (paires électrons trous) doivent être nécessairement séparés après leur génération soit par une jonction pn soit par un champ localisé dû à un défaut local. Dans le cas d'une jonction électrique, celle-ci peut être alors disposée parallèlement ou perpendiculairement au faisceau d'électrons en fonction de la structure géométrique de l'échantillon. Cependant, la configuration où la jonction est parallèle à la surface permet non seulement la mesure de paramètres électriques mais aussi de visualiser leur cartographie de répartition et d'identifier les défauts électriquement actifs. Comme la technique de cathodoluminescence, qui permet d'étudier les défauts radiatifs, la technique EBIC a une résolution spatiale

limitée principalement par le volume d'interaction électron-matière et par le transfert en énergie qui, lorsqu'on travaille à une énergie incidente de quelques keV est de l'ordre du micromètre. Cependant elle reste une technique suffisamment résolue pour permettre des analyses localisées au niveau des circuits intégrés et dispositifs électroniques[7-9].

Dans ce contexte, nous allons rappeler dans une première partie de ce chapitre les notions fondamentales de l'interaction électron-matière qui mettent en exergue les phénomènes de perte d'énergie et de génération de porteurs en excès ce qui nous permettra d'aborder les principes de la technique EBIC. Nous présenterons les différentes configurations expérimentales utilisées pour étudier les différents types de jonction semiconductrices. Ensuite dans une deuxième partie de ce chapitre nous présentons, le dispositif expérimental mis en place durant ce travail, ainsi que le protocole expérimental suivi pour la caractérisation des différents échantillons constitués de cellules photovoltaïques réalisées à partir de plaquettes sélectionnées de différentes positions d'un lingot de silicium multicristallin obtenu par croissance Czochralski. Une estimation de la longueur de diffusion de ces cellules par la technique EBIC est réalisée pour être ensuite corrélée aux mesures électriques et de rendements de ces mêmes cellules.

II.2- Interaction électron-matière

Les trajectoires des électrons dans la matière dépendent de l'énergie et des propriétés physiques des matériaux. Les électrons qui pénètrent dans le matériau subissent des interactions électromagnétiques qui ont deux effets: une déviation de direction et une variation d'énergie cinétique primaire[10]. Dans ces interactions interviennent les noyaux des atomes, leurs électrons du cœur fortement liés et leurs électrons de valence. Les diffusions élastiques sont essentiellement des interactions coulombiennes avec les noyaux des atomes. Au cours de ces collisions, l'énergie cinétique des particules et leur quantité de mouvement sont conservées. Leur masse étant très supérieure à celle des électrons incidents, les noyaux (qui induisent dans leur environnement immédiat un champ électrique très intense) peuvent faire subir à la direction de l'électron une variation allant jusqu'à un

angle de 180 degrés. Dans le cas d'interaction proche de la surface, l'électron peut ressortir de la face avant du matériau. On dit qu'il est rétrodiffusé. La proportion et les énergies de tels électrons dépendent de leurs énergies primaires ainsi que des propriétés physiques du matériau considéré. Cependant, la majorité des électrons suivent leurs chemins sans trop s'approcher du noyau en raison de l'écrantage produit par les électrons atomiques. L'énergie perdue par l'électron incident et transférée aux noyaux au cours de ce type de collision, peut donc être considérée comme négligeable, en vertu du rapport de masse des deux partenaires en action[11].

En revanche, les interactions inélastiques ont lieu entre électrons incidents et électrons atomiques. Il faut, distinguer les électrons du cœur et ceux des couches externes. Les électrons du cœur sont très liés au noyau et leur excitation met en jeu une énergie inférieure à leur énergie de liaison. Sous l'impact de l'électron incident, ils subissent une transition vers un niveau inoccupé d'énergie plus élevée. L'électron incident voit alors son énergie cinétique diminuée. Le processus de désexcitation se produit immédiatement après et l'entité excitée restitue rapidement l'énergie qu'elle a acquise dans ce processus soit radiativement soit par transfert à un électron externe ou à un électron interne de niveau plus élevé. Celui-ci retombe au niveau du cœur inoccupé. L'excès d'énergie est libéré sous forme d'un rayonnement électromagnétique (rayon x) ou d'énergie cinétique à un autre électron atomique du cœur. Dans le cas des semiconducteurs et des isolants, on assiste pour les électrons externes à une transition inter-bande et donc à la création d'une paire électron-trou. Alors que dans un métal cette transition s'effectue au sein d'une même bande d'un état vers un autre état plus énergétique.

Ces deux types de collisions que nous venons de citer ainsi que les phénomènes qui les accompagnent sont responsables de la dissipation d'énergie de l'électron incident dans la matière qu'il traverse ainsi que de la forme de la trajectoire.

II.3- Profondeur de pénétration des électrons

Tous les processus que nous avons cité précédemment prennent place dans un volume appelé poire d'interaction ou volume de génération, dont l'expansion latérale est de l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration R_p qui correspond à la profondeur à laquelle l'électron incident a une énergie si faible qu'il ne peut plus créer de paires électron-trou. De nombreuses approches à la fois expérimentales et théoriques ont été développées dans le but de quantifier cette valeur. Elles sont toutes de la forme $R_p = k.E_0^\alpha$ qui dérive de la relation de perte d'énergie de Bohr-Bethe[12]. A titre d'exemple nous donnons ici quelques formes les plus courantes que l'on trouve dans la littérature ont été données par :

$$\text{Gruen[13]} : \quad R_{pG} = \frac{4,5E_0^{1.75}}{100.\rho} \quad (\text{Eq. II.1})$$

$$\text{Everhart et Hoff [14]} : \quad R_{pEH} = \frac{4.E_0^{1.75}}{100.\rho} \quad (\text{Eq. II.2})$$

$$\text{Kanaya et Okayama[15]} : \quad R_{pKO} = \frac{0,0276.A.E_0^{1.67}}{Z^{8/9} \text{ cm}^{-3}} \quad (\text{Eq. II.3})$$

Où ρ est la masse volumique en g/cm³, E_0 la tension d'accélération en keV, Z le numéro atomique et A la masse atomique. Les calculs des profondeurs de pénétrations d'après les définitions précédentes montrent qu'il existe une nette différence pour les hautes tensions alors que pour les faibles tensions ces formules sont quasi-équivalentes.

II.4- Création des paires électron-trou par un faisceau électronique

Le long de toute cette profondeur de pénétration, d'électron incident d'énergie initiale E_0 , perd cette énergie progressivement et crée un grand nombre de paires électron-trou en excès par collision inélastique (les électrons de la bande de valence sont propulsés dans la bande de conduction, laissant ainsi des trous libres dans la bande de valence). Le mécanisme de cette génération de porteurs est schématisé sur la figure (II.1).

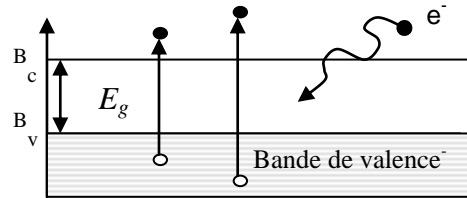


Figure II-1. Mécanisme de création des paires électron-trou

Chaque paire peut à son tour, par un processus en cascade, créer une autre paire, le tout étant accompagné de l'émission de phonons. Ce processus n'est possible que si l'énergie des électrons est supérieure à l'énergie de bande interdite E_g . Dès que E_0 est inférieur à E_g la perte d'énergie se fait uniquement par émission de phonons. Le nombre de paires créées par particule incidente est défini en terme de rendement quantique Q par :

$$Q = E_0 / E_i \quad (\text{Eq. II.4})$$

E_i étant l'énergie d'ionisation appelée énergie de création d'une paire électron-trou. Les mesures expérimentales pour différents semi-conducteurs donnent toutes plus ou moins la même valeur approchée :

$$E_i = 3E_g \quad (\text{Eq. II.5})$$

II.5- Fonction de génération.

L'énergie perdue par l'électron incident lors de la traversée du matériau sert en grande partie à la création de paires électron-trou. C'est ainsi qu'on désigne par fonction de génération $g(r, E)$ la valeur moyenne de la densité de paires électron-trou en fonction de " r ". On a observé qu'en général la quantité de paires créée était proportionnelle à l'énergie déposée par la particule incidente dans la matrice et on définit l'énergie moyenne de création de paires " E_p " par:

$$g(z, E) = \frac{1}{E_p} \cdot \frac{dE}{dz}$$

où “ dE/dz ” est la perte d’énergie projetée suivant “ z ”. Les trajectoires des électrons étant arbitraires, il s’agit aussi bien pour “ $g(z,E)$ ” que pour l’énergie projetée de valeurs moyennes sur un grand nombre de trajectoires. La connaissance de ce profil de génération est d’un intérêt particulier pour les mesures EBIC, cathodoluminescence, rayon x ainsi que les mesures en transmission d’électrons. Everhart et Hoff [14] ont étudié la perte d’énergie dans le SiO_2 . Ils ont obtenu un profil de génération en utilisant des structures MOS (Metal Oxyde Semiconducteur) ($\text{Al/SiO}_2/\text{Si}$) dans la gamme d’énergie 6-20keV.

Le courant induit par faisceau d’électrons mesuré, est engendré par la création de porteurs libres dans la couche d’oxyde. Ce courant est mesuré à différentes énergies du faisceau et pour des dispositifs dont les épaisseurs des couches d’oxyde (SiO_2) et d’aluminium varient respectivement dans les intervalles (1500- 3000)Å et (1900- 2500)Å. Des mesures EBIC ainsi effectuées, les auteurs ont déterminé une fonction de génération universelle[16]: ils ont normalisé l’énergie de l’électron à $(E_B(1-f))$ où “ f ” et la fraction d’énergie transportée les électrons rétrodiffusés, ils ont normalisé la profondeur “ z ” au parcours “ R_G ” de Grün. Dans ces conditions, la fonction “ $g(z,E_B)$ ” s’écrit:

$$g(z, E_B) = \frac{1}{E_p} \cdot \frac{dE}{dz} \quad (\text{Eq. II.6})$$

$$= \frac{1}{E_p} \cdot \frac{(1-f) \cdot E_B}{R_G} \cdot \frac{d\left[\frac{E}{(1-f) \cdot E_B}\right]}{d\left(\frac{z}{R_G}\right)} \quad (\text{Eq. II.7})$$

$$= \frac{1}{E_p} \cdot \frac{(1-f) \cdot E_B}{R_G} \cdot \lambda(y) \quad (\text{Eq. II.8})$$

où “ $\lambda(y)$ ” est un polynôme de troisième degré qui représente la fonction de génération universelle[16]:

$$\lambda(y) = 0,60 + 6,21 \cdot y - 12,40 \cdot y^2 + 5,69 \cdot y^3 \quad (\text{Eq. II.9})$$

avec : $y=z/R_G$

Ce polynôme a été largement utilisé même en dehors du matériau sur lequel il a été

déterminé. Les auteurs le considèrent satisfaisant pour des numéros atomiques entre 10 et 15. Moyennant les mécanismes de diffusion des porteurs générés cette fonction permet de remonter au courant induit circulant dans toute structure.

II.6. Mécanisme de diffusion des porteurs

Le terme EBIC est utilisé pour décrire le processus de collecte des porteurs minoritaires en excès créés par l'impact d'un faisceau électronique dans un semiconducteur. En fait, l'EBIC est un effet électrovoltaïque, identique à l'effet photovoltaïque utilisé pour les cellules solaires. La collision des électrons du faisceau avec les atomes du semiconducteur excite les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction en créant des trous. En absence de champ électrique, les porteurs en excès sont animés d'un mouvement de diffusion sous l'effet d'un gradient de leur concentration pendant lequel ils parcourent une distance appelée longueur de diffusion L , pendant un temps rappelé durée de vie, avant de se recombiner. Autrement dit, après thermalisation rapide en bord de bande de conduction, les électrons en excès deviennent indiscernables par rapport aux porteurs préexistants à l'équilibre dans le matériau. Par contre, en présence d'un champ électrique les paires sont séparées ; alors électrons et trous ont un mouvement de sens opposé [17]. Un courant prend alors naissance dans le circuit extérieur. Le champ électrique peut être interne, c'est-à-dire lié à la structure elle-même ou externe, créé par une polarisation externe, ou encore par une combinaison des deux. Le cas d'un pur champ externe correspond à celui de deux contacts ohmiques sur un semiconducteur ou dans le cas d'une structure MOS. Dans ce cas la mesure porte sur le changement de conductivité induit par l'injection des porteurs.

Deux cas typiques de champ électrique purement interne peuvent être cités : la jonction $p-n$ et la diode Schottky. A l'équilibre, en absence d'excitation extérieure, dans la jonction $p-n$ la diffusion des porteurs majoritaires de part et d'autre du contact conduit à la formation d'une charge d'espace fixe qui engendre à son tour un champ électrique s'opposant à l'effet de la diffusion, de telle sorte qu'à l'équilibre thermodynamique aucun courant ne traverse la jonction. La zone de charge d'espace, s'étend sur une largeur qui dépend du taux de dopage, de la qualité du matériau, et de la polarisation.

Dans la diode Schottky, elle se limite au côté semiconducteur.

Lorsque le faisceau d'électrons arrive à la surface de l'échantillon, selon son énergie, il peut pénétrer plus ou moins en volume. Le volume de génération peut couvrir partiellement ou totalement la zone de charge d'espace. Les porteurs créés dans cette zone désertée se séparent sous l'effet du champ électrique et sont presque en totalité collectés, ainsi que ceux créés dans la zone neutre du semiconducteur à une distance du bas de la zone désertée égale à la longueur de diffusion (figure II.2)

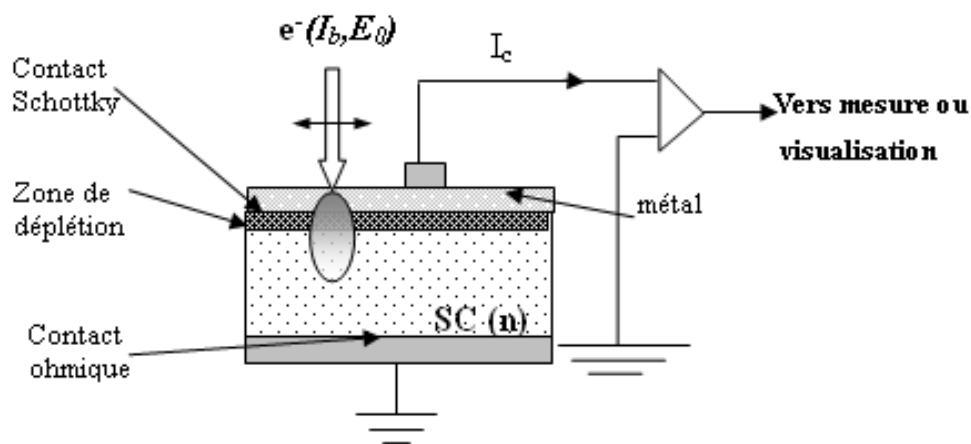


Figure II-2. Principe général de l'EBIC dans le cas d'une diode Schottky

II.6.1- Equation de continuité

Les densités d'électrons A_n et de trous A_p excédentaires sont égales. Les conditions d'observation sont telles que la concentration A_p engendrée par le faisceau est négligeable devant la concentration en dopants N , c'est-à-dire pour un matériau de type n : $A_n = A_p \ll N$. Cette condition est dite de faible injection. Ainsi, la concentration en porteurs majoritaires n'est pas modifiée. Par contre, la concentration en porteurs minoritaires augmente de façon importante. L'excédent de porteurs minoritaires va alors se propager sous l'effet du champ électrique. En conséquence, le courant qui en résulte est régi par les porteurs minoritaires en excès.

Les porteurs excédentaires créés par le faisceau électronique diffusent dans le

matériau et se recombinent. L'évolution de ce régime hors équilibre est décrite par les équations de continuité (ou de diffusion). Le vecteur densité de courant J est composé de deux termes : le premier terme J_{cond} décrit le déplacement des porteurs en présence d'un champ électrique E tandis que le second terme J_{diff} représente la diffusion des porteurs sous l'effet du gradient de leur concentration[18].

$$\vec{J} = \vec{J}_{cond} + \vec{J}_{diff}$$

$$\vec{J}_n = e \mu_n A_n \vec{E} + e D_n \overrightarrow{grad} A_n \quad \text{pour les électrons} \quad (Eq. II.10)$$

$$\vec{J}_p = e \mu_p A_p \vec{E} - e D_p \overrightarrow{grad} A_p \quad \text{pour les trous} \quad (Eq. II.11)$$

μ et D représentent respectivement la mobilité et le coefficient de diffusion de porteurs et A_n et A_p les variations des densités des électrons et des trous, respectivement. La variation au cours du temps des densités de porteurs de charge vaut :

$$\frac{\partial \Delta n_{(r)}}{\partial t} = G_n - R_n + \frac{1}{e} \text{div} \vec{J}_n \quad (Eq. II.12)$$

$$\frac{\partial \Delta p_{(r)}}{\partial t} = G_p - R_p - \frac{1}{e} \text{div} \vec{J}_p \quad (Eq. II.13)$$

G_n et G_p ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) sont les taux de génération des électrons et des trous respectivement.

En régime d'injection faible, les taux de recombinaison électron-trou peuvent s'écrire sous la forme :

$$R_n = \frac{\Delta n(r)}{\tau_n} \quad \text{et} \quad R_p = \frac{\Delta p(r)}{\tau_p} \quad (Eq. II.14)$$

La durée de vie τ des porteurs tient compte des recombinaisons radiatives et non radiatives, recombinaisons SRH (Shockley-Read-Hall) (défauts) en volume et en surface et recombinaisons Auger (pour les forts dopages) sous la forme :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (Eq. II.15)$$

τ_n et τ_{nr} sont les durées de vie radiative et non radiative respectivement. En régime stationnaire, en l'absence de champ électrique et en faible injection (pour laquelle la durée de vie de paire électron-trou est déterminée par celle des porteurs minoritaires) les équations de continuité s'écrivent :

$$D_n \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad}} \Delta n(r) - \frac{\Delta n(r)}{\tau_n} = -g(r) \text{ pour un semiconducteur de type p} \quad (\text{Eq. II.16})$$

$$D_p \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad}} \Delta p(r) - \frac{\Delta p(r)}{\tau_p} = -g(r) \text{ pour un semiconducteur de type n} \quad (\text{Eq. II.17})$$

II.6.2- Courant induit en fonction de la distance sonde-jonction

Les solutions des équations (16) et (17) permettent de déterminer la variation en fonction de la distance sonde-jonction, du courant induit dû aux porteurs minoritaires et par la même l'estimation de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires lors d'un balayage d'un faisceau électronique, perpendiculaire ou parallèle au plan de jonction, l'extraction de la longueur de diffusion est déterminée à partir de la décroissance du courant induit en fonction de la distance sonde-jonction. Plusieurs études ont été réalisées dont l'objectif est la mise au point d'une expression analytique simplifiée à partir de la résolution de l'équation de continuité en fonction des conditions aux limites, en tenant compte de la vitesse de recombinaison en surface. La présentation de la théorie de ces études serait très longue et en dehors de l'objectif de notre travail. Nous rappellerons seulement quelques équations tirées de diverses publications.

II.6.2.1- Jonction parallèle au faisceau incident

D'une manière générale, l'expression du courant induit en fonction de la distance sonde-jonction dans le cas d'une jonction parallèle au faisceau incident, que se soit dans une jonction $p-n$ où dans une jonction Schottky comme il est indiqué respectivement sur les figures II.3 et II.4, est donnée par l'expression suivante [19-21].

$$I_{EBIC} = G_0 \left(\frac{L_{eff}}{x} \right)^\alpha \exp \left(-\frac{x}{L_{eff}} \right) \quad (\text{Eq. II.18})$$

Où $G_0 = I_b Q$ représente le facteur de génération des paires électron-trou

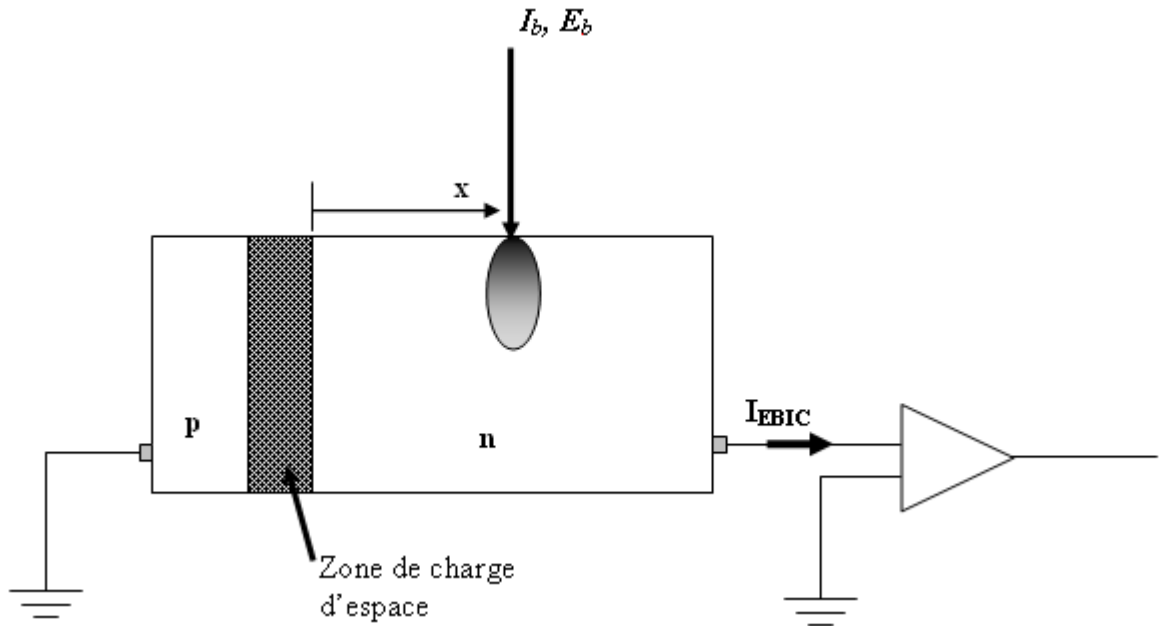


Figure II-3. Jonction p-n parallèle au faisceau incident

L_{eff} est la longueur de diffusion effective des porteurs minoritaires, en présence d'une recombinaison en surface, elle est donnée par

$$L_{\text{eff}}^2 = L_0^2 \left[1 - \frac{S}{1+S} \exp\left(-\frac{z_0}{L_0}\right) \right] \quad (\text{Eq. II.19})$$

Où $z_0 = 0.41Rp$ avec R_p est la profondeur de pénétration des électrons incidents, S est la vitesse de recombinaison en surface normalisée qui s'écrit :

$$S = \frac{s \cdot L_0}{D} = \frac{s \cdot \tau_0}{L_0} \quad (\text{Eq. II.20})$$

Où s est la vitesse de recombinaison en surface, D le coefficient de diffusion, τ la durée de vie des porteurs minoritaires et L_0 la vraie longueur de diffusion

L'exposant α est un coefficient variable qui dépend de la vitesse de recombinaison en surface et de l'énergie d'accélération du faisceau incident[21]. Dans le cas idéal α est nul, ainsi l'expression du courant induit est :

$$I_{\text{EBIC}} = I_{\text{max}} \cdot \exp\left(-\frac{x}{l}\right) \quad (\text{Eq. II.21})$$

Où I_{\max} est le courant recueilli lorsque le faisceau incident est à l'aplomb de la zone de charge d'espace.

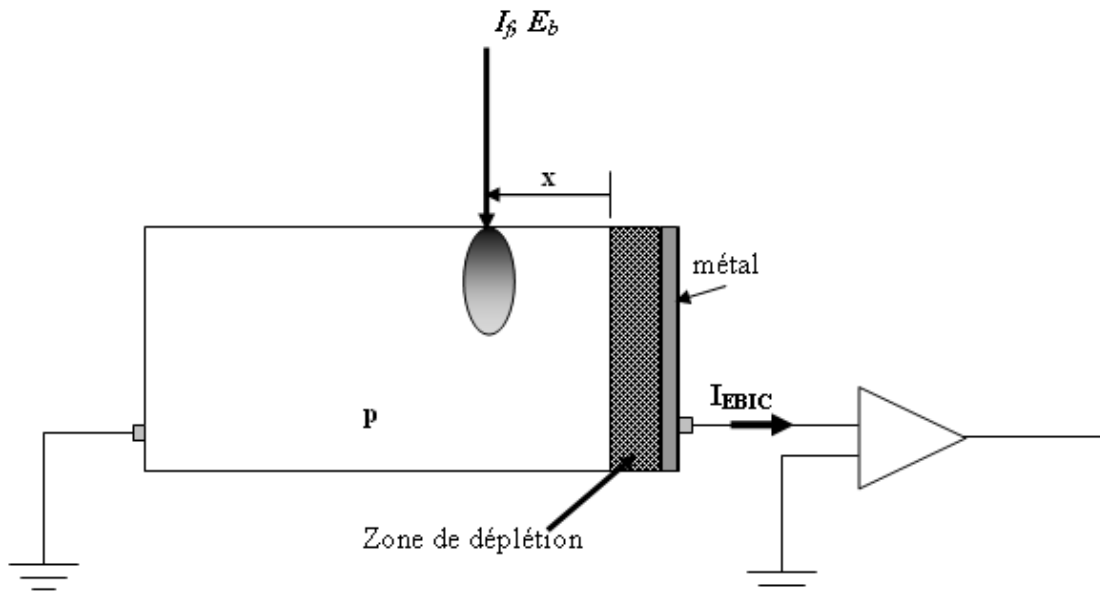


Figure II-4. Barrière Schottky parallèle au faisceau incident

Une autre approche a été développée dans le cas d'une jonction Schottky parallèle au faisceau incident par S. Guerhazi *et al*[22, 23], le courant EBIC dépend de la distance qui sépare la sonde et la jonction selon la relation suivante :

$$I_{EBIC} \propto \exp\left(-\frac{x^2}{L_{eff}^2}\right) \quad (Eq. II.22)$$

II.6.2.2- Jonction perpendiculaire au faisceau incident

Dans le cas d'une jonction Schottky perpendiculaire au faisceau incident figure II.5, l'expression du courant induit est donnée par [24] :

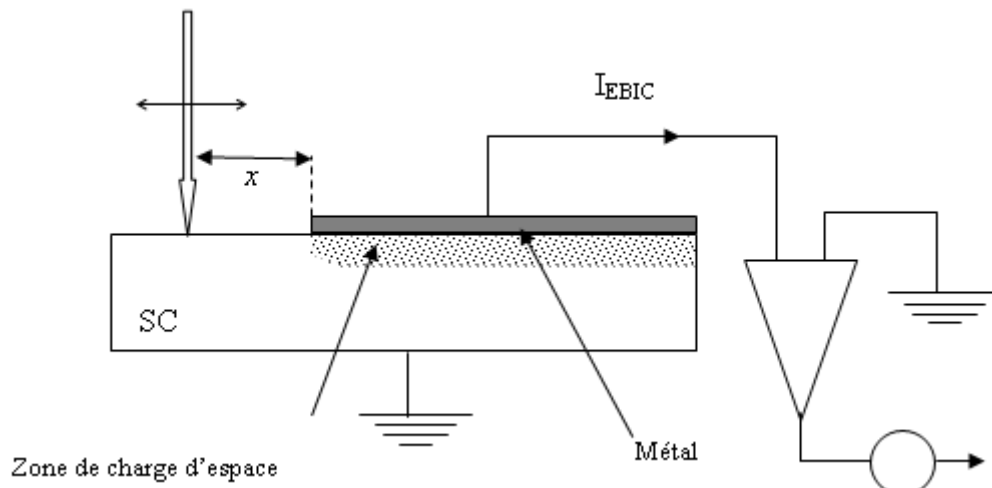


Figure II-5. Barrière Schottky parallèle au faisceau incident

$$I_{EBIC} = k \cdot x^{\alpha} \exp\left(-\frac{x}{L_{eff}}\right) \quad (Eq. II.23)$$

La constante a est fonction de la vitesse de recombinaison des porteurs en surface, elle est comprise entre 0,5 et 1,5 [25, 26]. La relation entre ce facteur et la vitesse de recombinaison de surface a été modélisée par une distribution Gaussienne modifiée, elle s'écrit

$$\alpha = A \cdot \exp\left[\frac{(s - \gamma)^2}{2\sigma^2}\right] - B \quad (Eq. II.24)$$

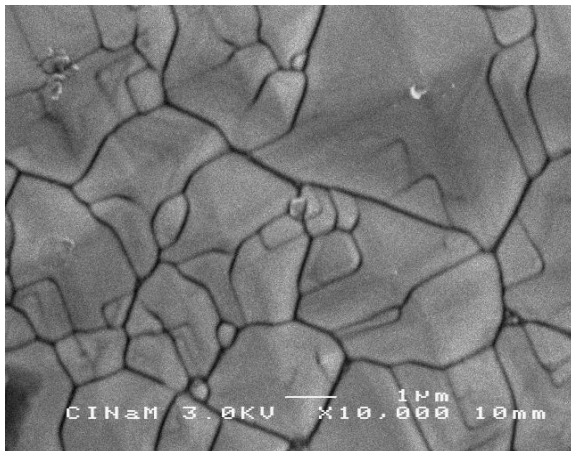
A , B , a , γ sont des constantes empiriques, S est la vitesse de recombinaison en surface normalisée. La valeur $a = 0,5$ correspond à une vitesse de recombinaison en surface nulle, la valeur $a = 1,5$ correspond à une vitesse de recombinaison en surface infinie

II.7- Applications de la technique EBIC pour l'estimation de la longueur de diffusion du silicium multicristallin

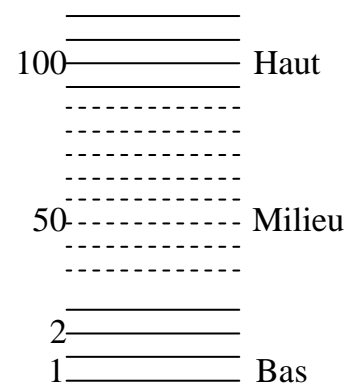
II.7.1- Position du problème

L'effet des impuretés et des défauts sur le rendement des cellules photovoltaïques est bien connu dans le cas du Si monocristallin obtenu par croissance [27]. Dans le cas du

Si multicristallin le phénomène de concentration des défauts est plus complexe à cause des dislocations, joints de grains figure (II.6) et des précipités. Ceci favorise la contamination du matériau par des métaux de transition et des agrégats d'impuretés. Ces facteurs sont à l'origine de la dégradation de la qualité photoélectrique du matériau de Si multicristallin et particulièrement de la longueur de diffusion des porteurs de charges. Les plaquettes de silicium multicristallines utilisées dans le process de fabrication des cellules photovoltaïques possèdent des caractéristiques structurelles et électroniques qui dépendent directement de l'étape de croissance du lingot de silicium multicristallin. En effet lors de cette étape le taux des défauts cristallins tous types confondus évolue et génère des plaquettes ayant des performances qui dépendent de leurs positions comprises entre 1 et 100 après le découpage du lingot du bas vers le haut comme schématisé sur la figure. (II.7). Les plaquettes que nous nous sommes fixés de caractériser en concertation avec nos collaborateurs d'Irysolar ont les positions 5 (bas), 51(Milieu) et 96 (haut).



FigureII-6. Micrographie en électron secondaire du Si multicristallin



FigureII-7. Positions des plaquettes dans un lingot

Notre démarche consistait dans un premier temps à déterminer la valeur moyenne de la longueur de diffusion des porteurs pour chaque plaquette en prenant des mesures sur les deux diagonales de chaque plaquettes en se limitant à cinq valeurs. Ces résultats seront par la suite corrélés aux mesures électriques des cellules solaires qui ont été faites au préalable.

II.7.2- Caractéristiques des cellules photovoltaïques utilisées

Les cellules qui ont fait l'objet de nos mesures EBIC sont représentées sur la figure (II-8). Les caractéristiques de ces cellules ont été relevées au préalable par le soin de nos collaborateurs d'Irysolar. Ce sont des cellules de **156 mm** de côté ayant une épaisseur de l'ordre de **200 μm** réalisées sur du silicium multicristallin de type P. La résistivité de ces plaquettes est de **2,5 $\Omega\cdot\text{cm}$**

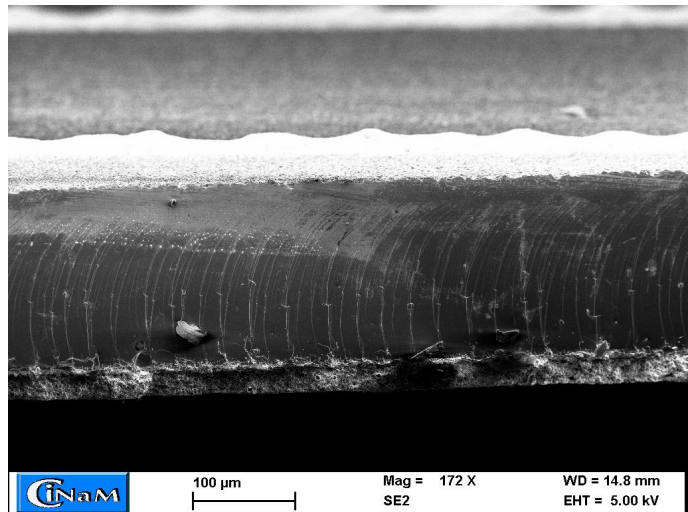
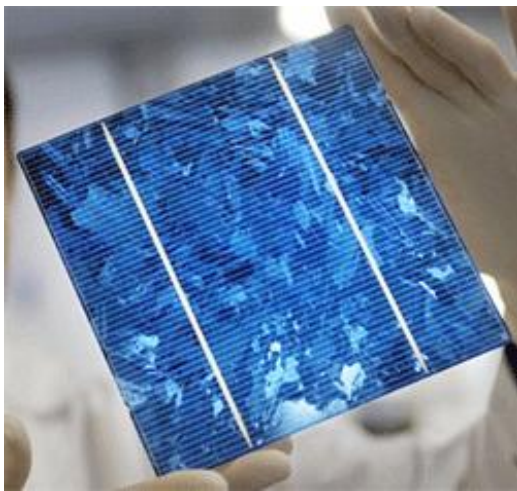


Figure II-8. (a) Cellule au Silicium multicristallin et Micrographie en électron secondaire d'une vue rasante de la cellule

II.8- Procédure expérimentale

II.8.1 Echantillonnage

La première étape dans notre procédure consiste à découper la cellule de telle sorte que l'on puisse l'introduire dans la chambre du MEB et la brancher dans un circuit qui nous permet la mesure d'un courant induit constitué d'électrons. En effet le pico-ampèremètre de notre appareil n'est sensible qu'à des charges négatives. Par ailleurs le découpage des cellules est effectué de manière à prendre des échantillons suivant les deux diagonales de la cellule comme nous l'avons signalé précédemment et comme schématisé sur la Figure (II.9).

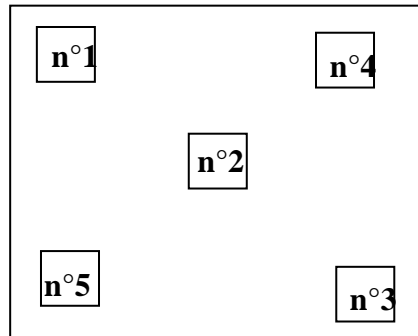


Figure II-9. Echantillonnage des cellules

Ainsi pour chaque cellule prévue pour l'analyse EBIC nous avons cinq échantillons désignés par les notations: Ech_{X_Y}, avec X= 5, 51,96 (n° de la cellule) et Y= 1,2,3,4,5 (position de l'échantillon sur la cellule)

II.8.2 Méthode de mesure

Une fois l'échantillon introduit dans la chambre du MEB une micrographie en électrons secondaires est effectuée afin de localiser la zone à analyser. Ensuite une micrographie en mode EBIC est mise au point afin de procéder à un balayage ligne (figure II.10). Celui-ci donne lieu à une courbe Ebic (figure II.11) qui retrace la variation du courant induit en fonction de la distance sonde-jonction. Une reproduction de cette courbe à l'échelle permet de déduire la longueur de diffusion des porteurs de charge comme indiqué dans le paragraphe suivant.

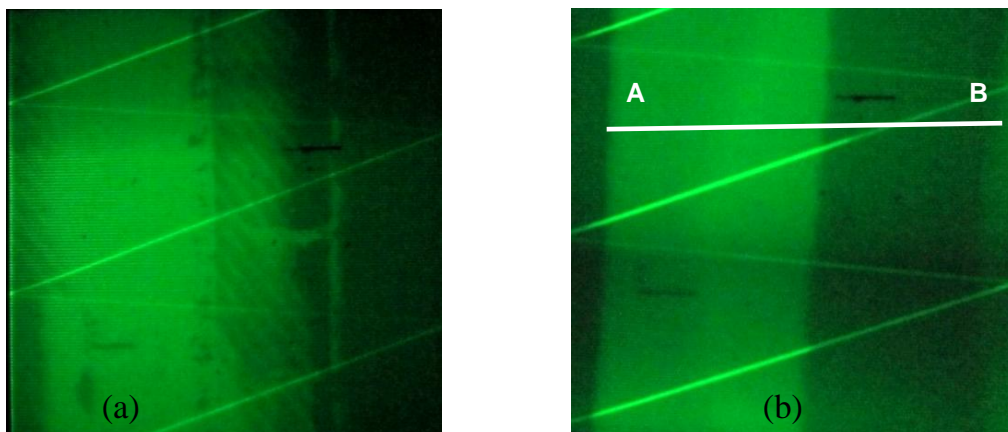


Figure II -10.a- micrographie électrons secondaires ; **b-** micrographie EBIC

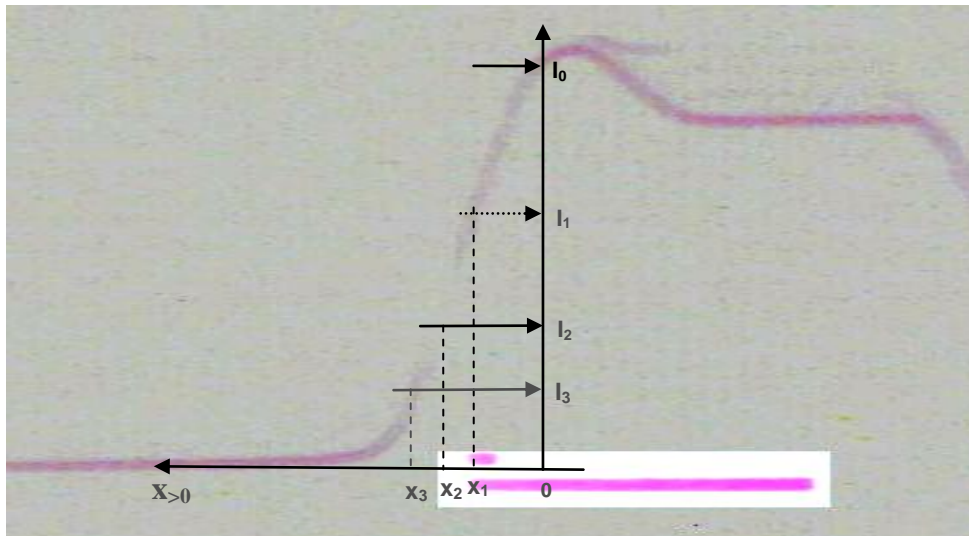


Figure.II-11. Courbe EBIC balayage suivant la ligne A-B(Fig.10.b)

L'extraction de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires est possible grâce à l'ajustement des différents modèles théoriques que nous avons décrits précédemment. La méthode consiste à effectuer un balayage ligne au dessus de la zone active et de relever la courbe de décroissance ou de croissance du courant induit en fonction de la distance entre la sonde et la jonction. En suite, en cherchant par ajustement la courbe théorique la plus représentative de la courbe expérimentale, on déduit la longueur de diffusion. Dans notre cas nous nous sommes contentées de la seule relation (II.21), en supposons que la vitesse de recombinaison de la surface est nulle. Dans cette partie nous allons effectuer une estimation de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans la base de la cellule pour tous les échantillons sélectionnés. Nous avons à cet effet exploité les micrographies représentés par la figure II.10 obtenue en mode EBIC avec un branchement tel que contact arrière à l'amplificateur et contact avant à la masse.

III.9 Micrographies des courbes EBIC des différents échantillons sélectionnés

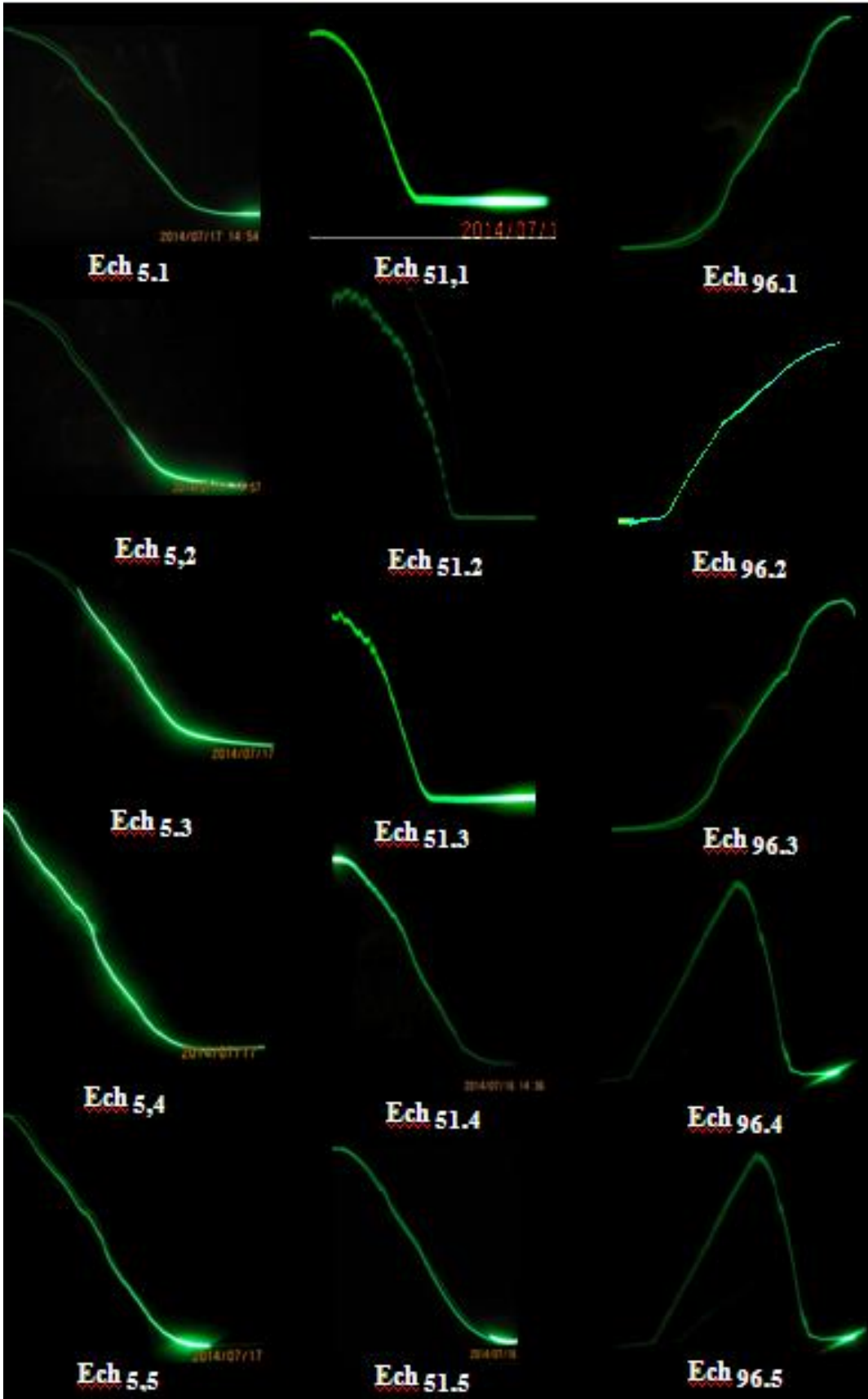


Figure II-12. Micrographies des courbes EBIC des différents échantillons sélectionnés

II.10- Résultats et discussions

En appliquant la méthode de mesure de la longueur de diffusion décrite dans le paragraphe précédant nous avons procédé à l'estimation de ce paramètre pour les différents échantillons en exploitant les courbes EBIC obtenues. Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau II.1

Echanti.5	Long. Diff (µm)	Echanti. 51	Long.Diff (µm)	Echanti. 96	Long. Diff (µm)
Ech5_1	96,5	Ech54_1	92,3	Ech95_1	135,6
Ech5_2	100,5	Ech54_2	100,7	Ech95_2	162,7
Ech5_3	92,3	Ech54_3	99,4	Ech95_3	159,4
Ech5_4	94,1	Ech54_4	92	Ech95_4	129,1
Ech5_5	87,2	Ech54_5	80	Ech95_5	135
Moy.	94,12	Moy.	92,9	Moy.	144,36

Tableau II-1. Longueurs de diffusion des différents échantillons

Il est à noter que ces mesures sont données avec une certaine approximation pouvant atteindre 20% selon la qualité de l'image qui est obtenue avec le tube cathodique de notre MEB dont les performances étaient médiocres. En effet, comme on peut le remarquer sur les micrographies réalisés le balayage retour des lignes d'une trame apparaît sur toutes les images ce qui perturbait le bon déroulement de la méthode.

Ceci dit, nous constatons que les échantillons appartenant aux plaquettes du haut de lingot (Ech 96) possèdent des longueurs de diffusion assez grandes par rapport aux échantillons du milieu et du bas du lingot. Ce qui est confirmé par les performances des cellules caractérisées électriquement au préalable comme le montre le tableau II.2. En effet on remarque que la cellule n°96 présente une tension à vide la plus élevée, un courant de court circuit le plus important et une résistance série la plus faible. Ce qui se traduit par un rendement le plus élevé du moment que celui de la cellule 96 est de

16,63% alors ceux du bas et milieu du lingot ne dépassent pas 16,22%. Cette dégradation de la longueur de diffusion des plaquettes du milieu et du bas du lingot qui est l'origine du faible rendement est vraisemblablement due aux défauts dans les monocristaux (dislocations, pièges, ...) mais également aux défauts au niveau des joints de grains.

N° cell	V _{co} (V)	I _{cc} (A)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)	FF (%)	P _{mpp} (W)	U _{mpp} (V)	I _{mpp} (A)	η (%)
96	0,619	8,26	0,0026	211,700	79,168	4,047	0,52163528	7,76	16,63
51	0,617	8,24	0,0035	184,391	77,715	3,948	0,51273742	7,70	16,22
5	0,617	8,229	0,0030	91,573	77,642	3,944	0,5160069	7,64	16,21

Tableau II-2. Caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques sélectionnées

En réalité les mesures effectuées sur nos échantillons constituées une première étape dans notre démarche de l'estimation de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. D'autres étapes étaient prévues en prenant des micrographies avec des grossissements plus importants pour les mêmes échantillons sélectionnés. Malheureusement des problèmes d'ordre technique très grave au niveau de notre MEB nous ont empêchés de concrétiser ces mesures, en dépit de grands efforts déployés pour le remettre en marche.

II.11- Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à mettre en valeur la microscopie EBIC appliquée pour la caractérisation des cellules photovoltaïques. Nous avons donné dans un premier temps le principe de la méthode dans ces différentes configurations. Ensuite nous avons détaillé la procédure suivie pour déterminer la longueur de diffusion des différents échantillons sélectionnés. Les valeurs moyennes de la longueur de diffusion pour chaque plaquette ont été corrélées à leurs rendements respectifs. Nous avons montré que les cellules dont la longueur de diffusion est grande présentent le meilleur rendement.

Références bibliographiques

- [1] D. Holt, B. Yacobi, D. Joy, SEM Microcharacterization of Semiconductors, Academic Press, London, (1989) 373.
- [2] Y. Beggah, D. Mekki, N. Tabet, R. Tarento, Solid-State Electronics, 42 (1998) 379-383.
- [3] I. Bondarenko, H. Kirk, O. Kononchuk, G. Rozgonyi, Materials Science and Engineering: B, 42 (1996) 32-37.
- [4] J. Franc, E. Belas, A. Toth, H. Sitter, P. Hlídek, P. Moravec, P. Höschl, Journal of crystal growth, 197 (1999) 593-598.
- [5] V.K. Ong, D. Wu, Solid-State Electronics, 44 (2000) 1585-1590.
- [6] A. Boudjani, G. Bassou, T. Benbakhti, M. Beghdad, B. Belmekki, Solid-State Electronics, 38 (1995) 471-475.
- [7] K. Kaufmann, L. Balk, Journal of Physics D: Applied Physics, 28 (1995) 914.
- [8] T. Miyajima, M. Ozawa, T. Asatsuma, H. Kawai, M. Ikeda, Journal of crystal growth, 189 (1998) 768-772.
- [9] M. Romero, D. Araujo, R. Garcia, Materials Science and Engineering: B, 42 (1996) 172-175.
- [10] N. Mott, Nature, 124 (1929) 986.
- [11] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy, Vol. 45 of Springer Series in Optical Sciences, in, Springer-Verlag, New York, 1985.
- [12] H. Bethe, Handb. d. Phys. 24, 1, 519, in, Berlin: Springer-Verlag, 1933.
- [13] A. Grün, Zeitschrift für Naturforschung A, 12 (1957) 89-95.
- [14] T. Everhart, P. Hoff, Journal of Applied Physics, 42 (1971) 5837-5846.
- [15] K. Kanaya, S. Okayama, Journal of Physics D: Applied Physics, 5 (1972) 43.
- [16] G. Bassou, Contribution au recuit par faisceau d'électrons balayé: caractérisation de la diffusion thermique, in, 1984.

- [17] R. Corkish, P.P. Altermatt, G. Heiser, Solar energy materials and solar cells, 65 (2001) 63-69.
- [18] C. Wu, D. Wittry, Journal of Applied Physics, 49 (1978) 2827-2836.
- [19] H. Leamy, Journal of Applied Physics, 53 (1982) R51-R80.
- [20] D.K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, John Wiley & Sons, 2006.
- [21] S.-Q. Zhu, E. Rau, F.-H. Yang, Semiconductor science and technology, 18 (2003) 361.
- [22] S. Guermazi, A. Toureille, C. Grill, B. El Jani, N. Lakhoua, Journal de Physique III, 6 (1996) 481-490.
- [23] S. Guermazi, H. Guermazi, Y. Mlik, B. El Jani, C. Grill, A. Toureille, The European Physical Journal Applied Physics, 16 (2001) 45-51.
- [24] D.S. Chan, V.K. Ong, J.C. Phang, IEEE transactions on electron devices, 42 (1995) 963-968.
- [25] D.E. Ioannou, C.A. Dimitriadis, Electron Devices, IEEE Transactions on, 29 (1982) 445-450.
- [26] J. Boersma, J. Indenkleef, H. Kuiken, Journal of engineering mathematics, 18 (1984) 315-333.
- [27] M.G. Mauk, JOM, 55 (2003) 38-42.



Chapitre III

Cellule photovoltaïque organique

Cellules Photovoltaïques Organiques

III.1 - Introduction

Les cellules photovoltaïques constituées de matériaux organiques se placent comme de bonnes candidates pour remplacer les cellules à base de matériaux inorganiques dans certaines applications comme par exemple leur intégration dans de petits systèmes portables. Elles présentent également l'avantage de pouvoir être fabriquées sur des grandes surfaces et sur des substrats flexibles qui peuvent être intégrés dans des textiles et être pliés, ce qui permet leur utilisation dans toutes sortes de dispositifs qui seraient inenvisageables pour les autres technologies photovoltaïques ou celui de pouvoir être utilisées comme sources d'énergie embarquée pour des composants actifs.

L'anthracène était le premier composé organique dans lequel la photoconductivité a été observée par Pochettino en 1906 [1] et Vollmer en 1913 [2]. La conduction électronique dans les molécules organique conjuguées a été suggérée en 1948 par Dartnal [3]. En 1959, Platt [4] interpréta le rôle des caroténoïdes en terme de médiateurs d'électrons dans les complexes donneur-accepteur. Calvin [5] les décrivit aussi comme des fils par lesquels les électrons passent à travers les membranes.

L'utilisation de matériaux organiques pour des applications photovoltaïques a été envisagée depuis les années 1970, notamment avec les travaux de Shirakawa et al. sur les dérivés de polyacétylène [6]. Il faut attendre 1985 [7] pour que la première cellule photovoltaïque organique possédant un rendement de 1 % soit fabriquée. Cependant, le développement de matériaux organiques pour des applications photovoltaïques a été limité pendant plusieurs décennies par les faibles rendements de conversion obtenus. Vers la fin de vingtième siècle, la hausse rapide des performances a suscité un nouvel

essor du photovoltaïque organique, aussi bien scientifique qu'économique. Ces nets progrès ont été rendus possibles notamment par l'utilisation de nouveaux matériaux et la conception de structures plus « sophistiquées ».

Dans les dernières années, les cellules «tout organique» ont suscité un engouement considérable, qui s'est traduit par l'important effort de recherche principalement orienté vers l'amélioration de l'efficacité de conversion. Ainsi, les progrès enregistrés ces années ont permis d'atteindre le seuil des 5% de rendement en 2005, [8, 9] et très récemment, la barre des 6% vient même d'être franchie avec des cellules ne contenant qu'une seule couche active. [10, 11]. Une autre piste a été suivie consiste à superposer plusieurs couches actives de natures différentes, de façon à collecter une plus grande partie du rayonnement solaire. C'est ce concept de cellules « tandem » qui a permis de porter le rendement de conversion à 6,5 %. [12-14]. Pour se rapprocher des standards du silicium (24 % en laboratoire, 15% sur les toits), des améliorations significatives sont encore attendues. A ce titre, des rendements potentiels de 10 à 15 % sont régulièrement évoqués dans la littérature [15, 16]. Il est donc peu probable que les technologies organiques deviennent compétitives avec les autres technologies sur le plan de l'efficacité.

III.2 - Les cellules photovoltaïques organiques

L'électronique organique et plus particulièrement le photovoltaïque organique, est basé en grande partie sur des matériaux polymères conjugués. La présence du système d'électrons (π), ou d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la macromolécule, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés. L'extension spatiale de la conjugaison ne peut se réaliser que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales ($2p_z$) mises en jeu. Par conséquent, la délocalisation des électrons (π) induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule et, inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraînent une diminution de la longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, exceptée dans le

cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux (π) et (π^*) (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible). Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue. A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises (Figure III-1).

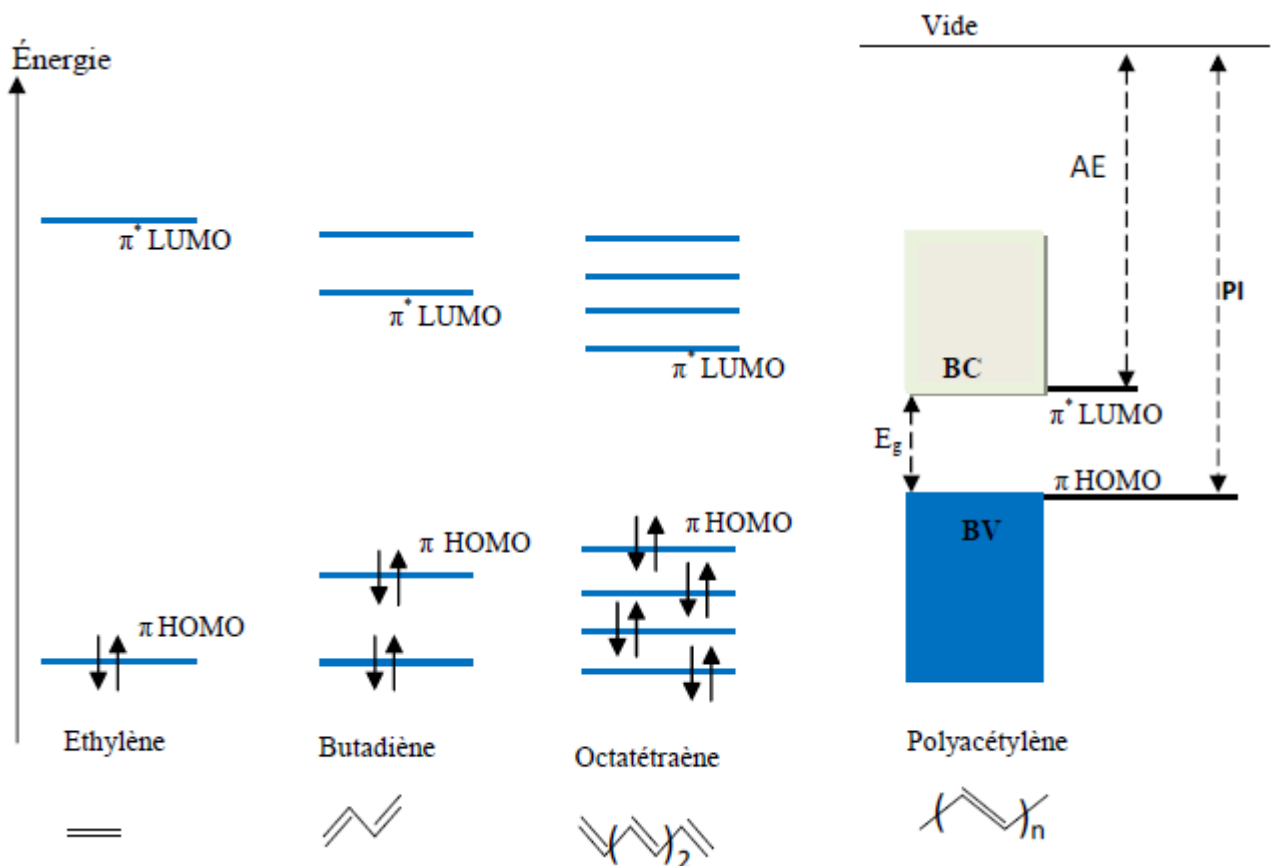


Figure III-1. Evolution des niveaux d'énergie en fonction de la longueur de conjugaison

Dans le cas des matériaux organiques, et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) avec la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) avec la bande de conduction (BC). La HOMO est constituée des niveaux

électroniques liants (π). Elle est toujours pleine car à l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. Donc les $2N$ états de la HOMO sont occupés par $2N$ électrons. La LUMO est, quant à elle, constituée des niveaux électroniques anti liants (π^*) vacants. Les bandes HOMO et LUMO ainsi établies permettent alors de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et la largeur de la bande interdite ou bande gap (E_g) comme étant la différence d'énergie entre les bandes permises (Figure III-1).

Il faut noter que la présence de liaisons intramoléculaires fortes et de liaisons intermoléculaires faibles de type Van der Waals confèrent aux polymères semi-conducteurs la capacité de pouvoir se déformer (dans une certaine mesure) sans création de défauts nuisibles aux propriétés électroniques. C'est un des atouts de ces matériaux comparés aux inorganiques pour la réalisation de composants électroniques sur substrats flexibles.

III.3-Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

III.3.1 - L'effet photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètre, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active. La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans ces cellules est basée sur l'effet photovoltaïque. La conversion de l'énergie lumineuse en électricité au sein d'une cellule photovoltaïque organique peut être décomposée en quatre étapes (Figure III-2) : [17]

- absorption d'un photon et création d'un exciton.
- diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation.
- dissociation de l'exciton et création de porteurs de charges libres.

- transport des charges et collecte aux électrodes.

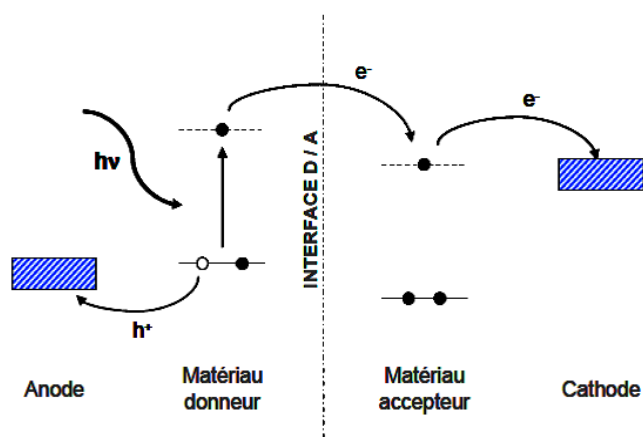


Figure III-2. Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique (en trait plein les orbitales HOMO et en pointillés les LUMO)

III.3.2 - Absorption d'un photon et création d'un exciton

Lors du passage de la lumière dans la couche active de la cellule photovoltaïque, un photon est peut être absorbé par cette couche. L'absorption de photons par un matériau organique, chromophore, conduit ce matériau à l'état excité mais ne conduit pas directement à la création de charges électriques libres. Il se crée des paires électron-trou localisées en forte interaction, de nature coulombienne, couramment appelées excitons.

La création de cet exciton correspond à la transition d'un électron de la HOMO d'une molécule vers sa LUMO, transition permise par l'apport en énergie du photon absorbé. Dans cet état excité, la molécule possède donc un électron dans sa LUMO et un trou (une lacune électronique) dans sa HOMO, ce qui maintient la neutralité de l'ensemble de la molécule.

Les excitons peuvent être de deux types (Figure III-3). S'ils sont localisés sur une seule molécule, ils sont nommés excitons de Frenkel [18]. Si à contrario ils sont délocalisés sur plusieurs unités moléculaires, on parle alors d'excitons de type Mott-Wannier [19]. Dans le cas des matériaux organiques, ces excitons sont presque toujours de type Frenkel [20].

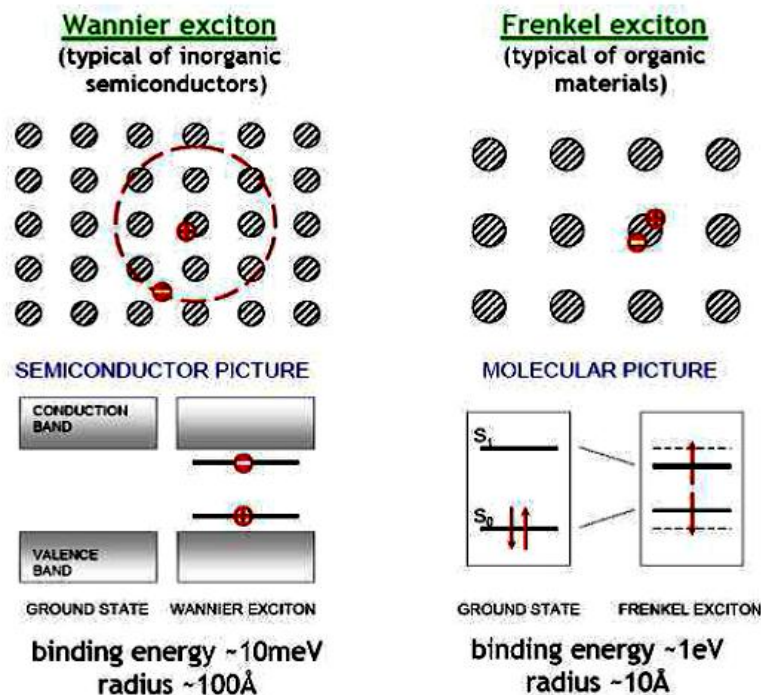


Figure III-3. Illustration de la différence entre un exciton de type Wannier (gauche) et un exciton de type Frenkel (droite)

Afin d'atteindre un rendement de conversion en énergie élevé, le matériau actif dans les cellules solaires doit absorber la plus grande partie possible du spectre de la lumière solaire. Les deux paramètres essentiels dans cette première étape, sont la valeur du coefficient d'absorption (α) qui détermine la longueur de pénétration de la lumière dans le matériau et la valeur de l'énergie de gap (E_g).

III.3.3 - Diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation

L'exciton va pouvoir diffuser dans la couche active jusqu'à un site de dissociation, c'est-à-dire une interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. La distance maximale de diffusion de l'exciton est liée à la nature du matériau. Elle est de l'ordre de 10 nm dans les matériaux organiques [21]. Cette distance aura un rôle fondamental puisqu'une courte distance de diffusion favorisera la recombinaison des charges avant d'atteindre un site de dissociation [22]. Ces mécanismes de diffusion peuvent être du type Förster ou de type Dexter (Figure III-4).

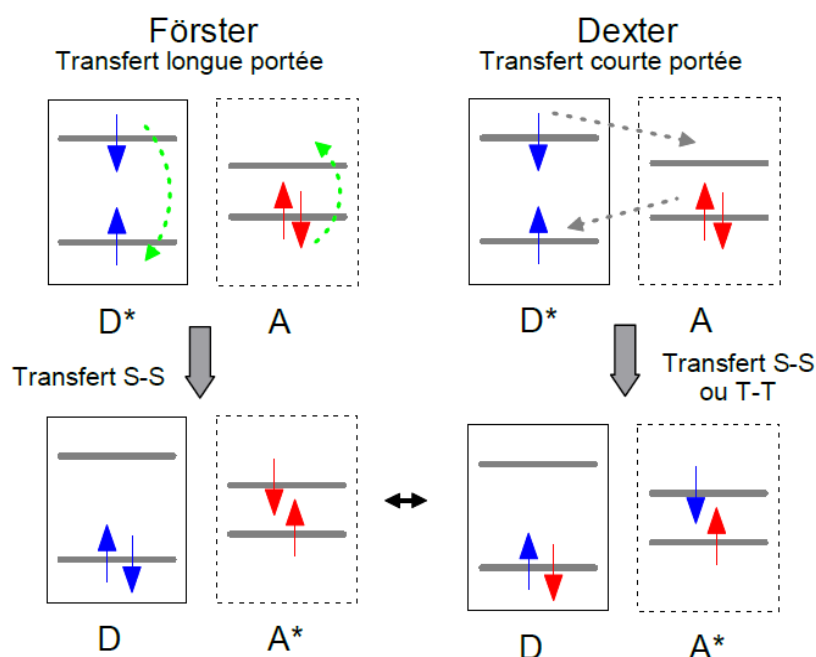


Figure III-4. Transfert d'un exciton singulet d'une molécule D^* vers une molécule A selon le mécanisme de Förster et Dexter.

Le mécanisme de Förster est dû au couplage résonnant dipôle-dipôle. Il implique l'existence d'une molécule donneuse (**D**) et d'une molécule accepteuse (**A**). Le processus est très rapide ($< 1\text{ ns}$) et de longue portée ($\sim 10\text{ nm}$). Lors d'un transfert de Förster, il y a conservation du spin $\Delta S = 0$. Les spins de (**D**) et de (**A**) devant être conservés lors des transitions de l'état fondamental à l'état excité, seul les transferts vers l'état singulet de la molécule accepteur sont autorisés.

Le mécanisme de Dexter résulte de l'échange direct d'un exciton, par saut ou par diffusion, entre deux molécules. Il est quant à lui à faible portée (6 à 20 Å) et n'autorise pas les changements de spins [23]. La figure ci-dessus montre le transfert entre états singuliers d'une molécule se comportant comme un donneur (**D**) (d'excitation) et d'une molécule de type accepteur (**A**) (d'excitation).

III.3.4 - Dissociation de l'exciton et création de porteurs de charges libres

Le cas des matériaux organiques est plus complexe. Leur permittivité diélectrique est généralement largement inférieure à celle des matériaux inorganiques. Ceci entraîne une dissociation de la paire électron-trou improbable, l'énergie thermique (quelques meV) ne suffisant plus à briser l'énergie de liaison de l'exciton, comprise entre 0,1 et 1,4 eV [24-29]. La probabilité de recombinaison dans les matériaux organiques est donc extrêmement importante. Ce problème peut néanmoins être résolu en utilisant deux composés avec des niveaux énergétiques HOMO/LUMO différents. La différence des niveaux énergétiques à l'interface entre les deux composés entraînent la formation d'un champ électrique fort capable d'assurer la dissociation des porteurs de charges. Seule une énergie incidente supérieure à l'énergie de liaison de l'exciton peut dissocier un exciton.

Lorsque les excitons rejoignent la jonction **D/A**, les deux charges qui les composent se séparent à condition que l'une d'entre elles passe (soit transférée) de l'autre côté de la jonction. On obtient alors une paire de polaron : une charge positive (« trou ») dans le donneur et une charge négative (électron) dans l'accepteur.

Dans la description classique, la dissociation des excitons en électrons et trous est induite par le champ électrique interne. Certains auteurs [24, 25] ont critiqué cette description considérant la faible valeur du champ électrique moyen dans un matériau organique (typiquement 10^5 V/cm). Un exciton d'énergie de liaison 0,5 eV ne peut y être dissocié. Ces auteurs proposent que la dissociation des excitons soit due aux transferts de charges entre les molécules (**D**) et (**A**).

L'un des facteurs pouvant augmenter la probabilité de transfert d'un électron du matériau donneur au matériau accepteur est la différence énergétique entre les niveaux LUMO des deux matériaux. Plus l'écart énergétique entre les LUMO est grand, plus cette probabilité est importante.

Les conditions de dissociation peuvent être exprimées à partir du diagramme énergétique des matériaux mis en œuvre dans les cellules photovoltaïques. La figure III-5 représente la jonction de type donneur-accepteur. Selon cette figure, la dissociation par transfert de charges peut être réalisée si le potentiel d'ionisation (I_D) du

donneur est moins élevé que le potentiel d'ionisation de l'accepteur (I_A) et que l'affinité électronique du donneur (x_D) est moins élevée que celle de l'accepteur (x_A).

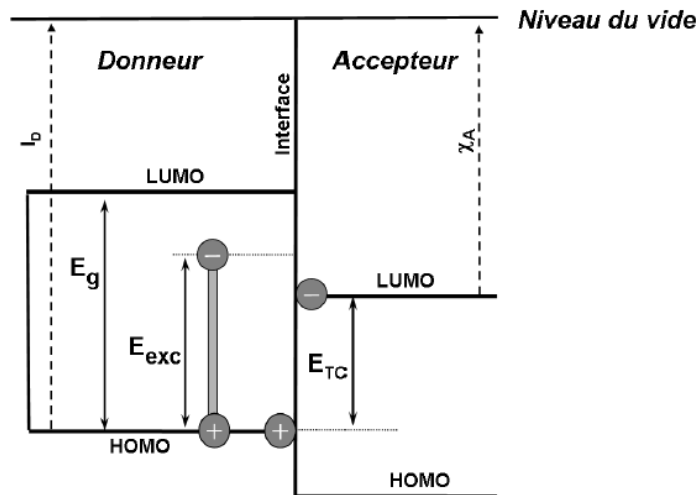


Figure III-5. Conditions de dissociation des excitons par transfert de charges à l'interface donneur/accepteur.

On aura transfert de charge et donc dissociation de l'exciton lorsque l'énergie de l'exciton E_{exc} , sera plus élevée que l'énergie de transfert de charge E_{TC} [30] c'est à dire si :

$$E_{exc} > E_{TC}$$

$$\text{Où } \begin{cases} E_{TC} = I_D - x_A \\ E_{exc} = E_g - E_{liaison} \end{cases}$$

$$\text{Soit : } E_g - E_{liaison} > I_D - x_A$$

Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques on considérera que l'étape de dissociation des excitons est uniquement réalisée par transfert de charge aux interfaces donneur/accepteur.

III.3.5 - Transport des charges et collecte aux électrodes

Dans cette étape les porteurs de charges, situés au voisinage de l'interface **D/A**, doivent rejoindre les électrodes en traversant le film donneur ou accepteur. Le déplacement des charges est généré par le champ électrique interne, lié aux niveaux de Fermi des 2 électrodes, qui sont de natures différentes.

Pour que cette diffusion soit aisée, les matériaux organiques doivent posséder des mobilités de trous (μh) et d'électrons (μe) les plus grandes possible. Les valeurs publiées, qui dépendent de la méthode de mesure utilisée, sont de plusieurs ordres de grandeur au-dessous de celles caractéristiques des inorganiques (pour le silicium monocristallin $\mu e = 1500 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $\mu h = 450 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$). Pour les valeurs les plus grandes de molécules organique, on peut citer celles du pentacène ($=2 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$) [31] et du poly(3-hexylthiophène) ($= 0,7 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$) [32]. Elles doivent être au moins égales à $10^{-3} \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour des épaisseurs de film de 100 nm [33]. Il est important que les valeurs de mobilités soient voisines pour les deux matériaux donneur et accepteur utilisés, de façon que les charges n'arrivent pas plus vite à une des deux électrodes. La valeur des mobilités dépend de nombreux facteurs. Parmi les plus importants on peut citer la présence d'impuretés (d'origine chimique), les défauts structuraux et les défauts d'orientation. Par exemple la réorganisation de la structure du polythiophène suite à la formation d'un exciton et d'un polaron positif et négatif est présentée sur la (Figure III-6).

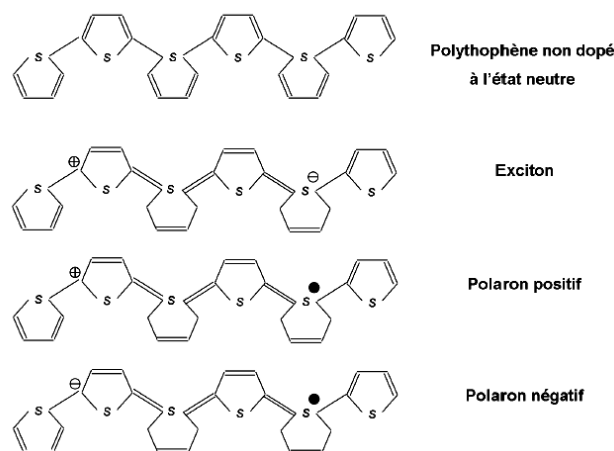


Figure III-6. Modifications de la structure chimique du polythiophène suite à l'apparition d'un exciton puis de la formation d'un polaron positif et négatif.

III.4 - Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques

La caractérisation des dispositifs est un élément important dans la compréhension du fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Le tracé de la variation de la densité de courant en fonction de la tension d'une cellule photovoltaïque (Figure III-7), dans l'obscurité et sous illumination, permet d'accéder à bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant. Le circuit équivalent employé pour décrire le comportement électrique des dispositifs photovoltaïques est représenté dans la figure III-8.

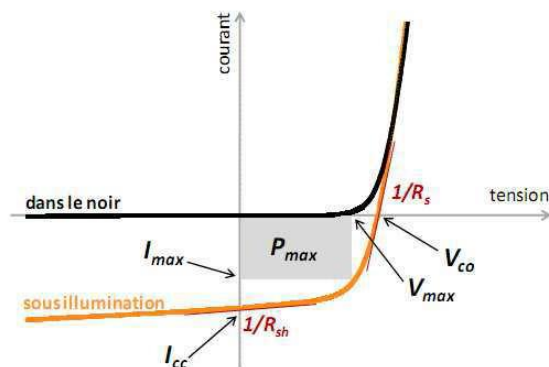


Figure III-7. Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées

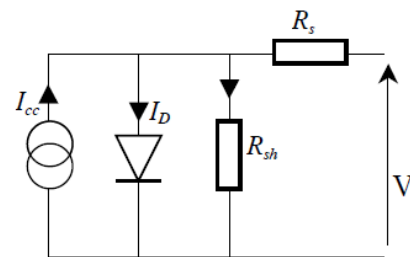


Figure III-8. Schéma équivalent de la cellule

La figure III-7 représente une caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à jonction PN. Dans l'obscurité et dans le cas idéal, la courbe obéit à l'équation de Shockley [34] suivante :

$$I = I_s \left[\exp \left[\frac{qV}{nKT} \right] - 1 \right] \quad (\text{Eq. III.1})$$

Où (I_s) est le courant de saturation, (q) la charge de l'électron, (K_b) la constante de Boltzmann, (T) la température et (n) le facteur d'idéalité de la diode. Ce dernier tient compte des recombinaisons.

Sous éclairement, un terme I_{ph} , tenant compte du photocourant généré est rajouté. On obtient l'équation suivante :

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp \left[\frac{qV}{nKT} \right] - 1 \right] \quad (Eq. III.2)$$

III.4.1 - Le courant de court-circuit (I_{cc})

Il s'agit du courant lorsque le potentiel appliqué a la cellule est nul ($V=0$). Il représente le courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Celui-ci est fonction de la température, de la longueur d'onde du rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs de charge et est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue [35].

III.4.2 - Tension à circuit ouvert (V_{oc})

Pour les cellules photovoltaïques organique, la (V_{oc}) est linéairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau donneur et du niveau de la LUMO du matériau accepteur [36-38]. De plus, les pertes de charges aux interfaces matériaux-électrodes peuvent également affecter la valeur de la V_{oc} [39]. Enfin, cette valeur décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse [35].

A partir de l'expression du courant total de la cellule sous illumination, équation (Eq. III.2) dans le cas d'un courant nul, on obtient son expression :

$$V_{CO} = \frac{KT}{q} \ln \left[\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right] \quad (Eq. III.3)$$

Deux régimes peuvent être observés suivant le degré d'éclairément (Figure III-9):

a- Régime des faibles flux lumineux :

Dans ce cas, $I_{ph} \ll I_s$. Ce qui permet d'écrire :

$$\ln \left[1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right] = \frac{I_{ph}}{I_s} \quad d'où: \quad V_{OC} \cong \frac{KT}{q} \frac{I_{ph}}{I_s} \quad (Eq. III.4)$$

C'est la zone de comportement linéaire de la cellule. La formule précédente peut s'écrire aussi :

$$\text{en posant } R_0 = \frac{KT}{q} \frac{1}{I_s}$$

$$V_{CO} = R_0 I_{ph} \quad (\text{Eq. III.5})$$

R_0 est la résistance interne de la diode en polarisation externe nulle (circuit ouvert) et sous faible flux lumineux.

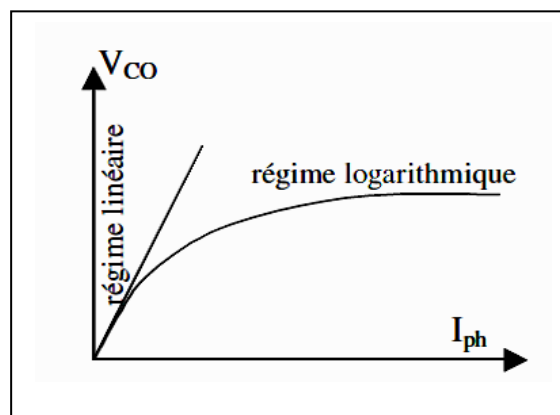


Figure III-9. Différents régimes selon la puissance d'éclairement.

b- Régime des flux lumineux suffisamment intenses :

Pour que $I_{ph} \gg I_s$, soit : $\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1$, d'où :

$$V_{co} \cong \frac{KT}{q} \ln \frac{I_{ph}}{I_s} \quad (\text{Eq. III.5})$$

C'est le domaine du comportement logarithmique.

III.4.3 - Facteur de forme (FF)

Le facteur de forme (FF) est défini comme le rapport de la puissance maximale au produit de la tension de circuit ouvert et de la densité de courant de court-circuit. Il permet d'évaluer la qualité de la forme de la courbe (III-7). Il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{Max}}{I_{CC}V_{CO}} = \frac{I_{Max}V_{Max}}{I_{CC}V_{CO}} \quad (Eq. III.6)$$

Où I_{max} et V_{max} représentent respectivement le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule (Figure III-7). Le facteur de forme est un paramètre clé pour caractériser la cellule photovoltaïque. Il mesure l'écart à l'idéalité d'une cellule. En effet, plus la valeur du facteur de forme est élevée, plus la caractéristique de la cellule se rapproche de celle d'une source idéale de courant (I_{CC}). Dans le cas limite (FF) $\rightarrow 1$, la puissance extraite de la cellule est maximale.

Le (FF) est lié au nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes à différentes tensions de fonctionnement.

III.4.4 - Rendement de conversion en puissance (η)

Le rendement, (η) des cellules photovoltaïque désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{OC}}{P_{in}} \quad (Eq. III.7)$$

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'irradiation standard la plus communément utilisée correspond à un nombre d'air masse AM1.5 (La notation AM1.5 correspond à une élévation du soleil : voisine de 42° au-dessus de l'horizon) [40]. Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert. Le rendement de conversion est un paramètre essentiel. En effet, la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule.

III.4.5 - Rendement quantique externe (EQE)

Le rendement quantique externe (*EQE*, External Quantum Efficiency) est défini par le rapport du nombre d'électrons circulant dans le circuit externe connecté à la cellule, sur le nombre des photons incidents à la surface du composant.

$$EQE = \frac{\text{nombre d'électrons dans le circuit externe}}{\text{nombre de photons incidents}} \quad (\text{Eq. III. 8})$$

Lorsque les photons perdus par réflexion et ceux qui sont transmis (absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette valeur s'appelle le rendement quantique interne, *IQE* (Internal Quantum Efficiency).

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (\text{Eq. III. 9})$$

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

Le rapport $J_{cc}(\lambda)/\varphi(\lambda)$ est appelée « réponse spectrale » de la cellule, elle est notée $SR(\lambda)$. Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. On peut donc redéfinir le rendement quantique externe comme suit :

$$EQE = SR(\lambda) \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (\text{Eq. III. 10})$$

L'EQE est aussi désigné sous le terme d'IPCE (Incident Photon to Current Efficiency). En remplaçant les trois constantes par leur valeur numérique, on obtient :

$$IPCE = 1,24 \times \frac{J_{cc}}{\varphi(\lambda) \times \lambda} \quad (\text{Eq. III. 11})$$

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

III.4.6 - Rendement énergétique externe (η_e)

Le rendement énergétique externe (η_e) est défini comme le rapport de la puissance maximale développée par la cellule photovoltaïque (P_{max}) sur le flux énergétique lumineux incident (Φ_e).

$$\eta_e = \frac{P_{max}}{\Phi_e} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{OC}}{\Phi_e} \quad (Eq. III.12)$$

III.5 - Structure des cellules photovoltaïques organiques

Dans le but d'atteindre une efficacité maximale, plusieurs critères doivent être respectés lors de la sélection de ces matériaux :

- les composés choisis doivent présenter une forte absorbance dans l'UV-visible ;
- les barrières énergétiques doivent être optimisées au niveau de la jonction donneur / accepteur (D/A) ;
- les mobilités des porteurs de charges doivent être élevées dans les matériaux traversés.

III.5.1 - Structure générale des cellules organiques

Une cellule organique est constituée de plusieurs couches (Figure III-10). Une électrode transparente à base d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) est utilisée en tant qu'anode pour assurer que la lumière incidente pénètre bien dans la couche active. Sur cette électrode d'ITO, on dépose ensuite le plus souvent une couche de transport intermédiaire à base de polymère, qui a pour rôle d'améliorer l'injection des charges et de supprimer le contact direct entre l'oxyde et la couche photoactive organique. La couche photoactive est ensuite déposée sur cette couche.

Une fine couche interfaciale peut aussi être déposée directement sur la cathode. Le rôle de cette fine couche, généralement constituée de fluorure de lithium (LiF) ou de bathocuproïne (BCP), est de réduire la dissociation des excitons à l'interface entre le semi-conducteur organique et la couche métallique (cathode).

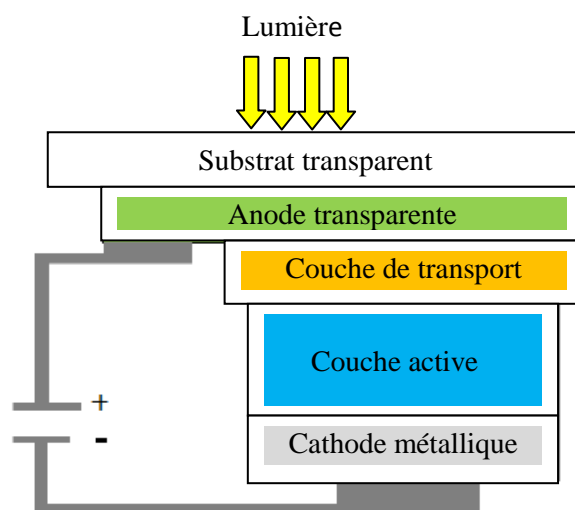


Figure III-10. Schéma général d'une cellule organique photovoltaïque.

III.5.2 - Structure monocouche (de type Schottky)

C'est la plus simple des cellules photovoltaïques organiques. Ces structures sont formées d'un polymère conjugué unique déposé entre deux électrodes (métal ou ITO) (Figure III-11). Une électrode offre un contact ohmique avec le polymère, tandis que la seconde doit offrir des propriétés rectifiantes. Le champ électrique généré à l'interface bloquante, forme une barrière de potentiel qui est responsable de la dissociation des excitons. L'exciton créé doit pouvoir rejoindre l'interface métal/matériau organique rectifiante, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche ne doit pas dépasser la longueur de diffusion de l'exciton. Celle-ci étant comprise entre 5 et 20 nm dans les polymères semi-conducteurs, ces cellules présentent en général des absorptions très limitées.

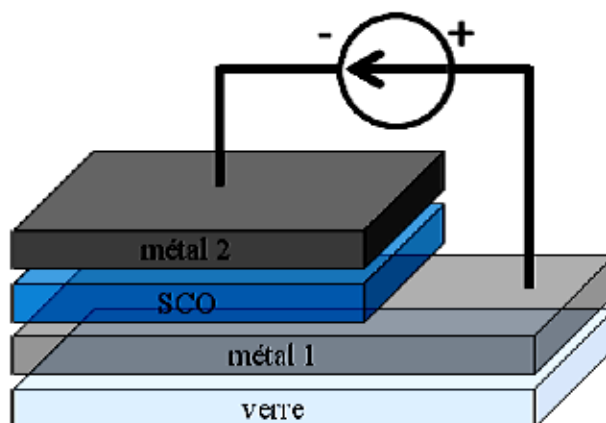


Figure III-11. Structure d'une cellule photovoltaïque monocouche

A. K. Ghosh et T. Feng ont démontré que le photocourant généré dans cette structure est gouverné par la diffusion des excitons vers l'interface matériau organique/métal où ils se dissocient en électrons et trous [41].

Les rendements publiés pour ces structures sont faibles à cause d'une hauteur de barrière d'énergie insuffisante pour dissocier efficacement les excitons, mais aussi à cause d'un faible facteur de forme.

III.5.3 - Structure bicouche (hétérojonction PN)

Cette structure est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes, leurs niveaux HOMO et LUMO doivent être adaptés au transfert et au transport de charges. (Figure III-12). Ces deux couches organiques sont mises en contact entre deux électrodes présentant des contacts ohmiques à l'interface avec les matériaux organiques. L'anode est en contact avec le donneur d'électrons et la cathode avec l'accepteur d'électrons.

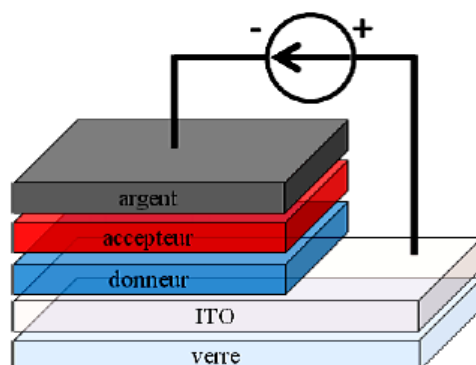


Figure III-12. Cellule photovoltaïque bicouche (hétérojonction P-N)

En 1986, Tang réalise la première cellule photovoltaïque bicouche tout organique à haut rendement de photoconversion [42]. Cette cellule utilisant le 3,4,9,10-pérylène tétracarboxylique bisbenzimidazole PTCBI (comme accepteur d'électrons) et une phthalocyanine de cuivre CuPc (comme donneur d'électrons) a donné presque 0,95% de rendement.

En 2001, Peumans et Forrest réalisent une cellule bicouche composée aussi de phthalocyanine de cuivre, mais dans laquelle le pérylène est remplacée par du C₆₀. Ils obtiennent un rendement de 3,6% [43].

III.5.4- Cellules à hétérojonction D/A volumique ou *Bulk Heterojunction* (BHJ) :

Dans cette structure, la couche active est constituée d'un mélange physique entre le donneur et l'accepteur d'électrons (Figure III-13) d'où l'appellation « réseaux interpénétrés ».

Les premières cellules synthétisées sont celles des groupes de A. Heeger à Santa Barbara [44, 45] et de R. H. Friend à Cambridge [46] qui ont montré l'existence d'un processus de transfert d'électrons photoinduits entre un polymère conjugué (PPV) et le C₆₀. Ce type de cellules permet de multiplier les zones interfaciales entre le matériau

donneur et le matériau accepteur et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons générés loin de l'interface.

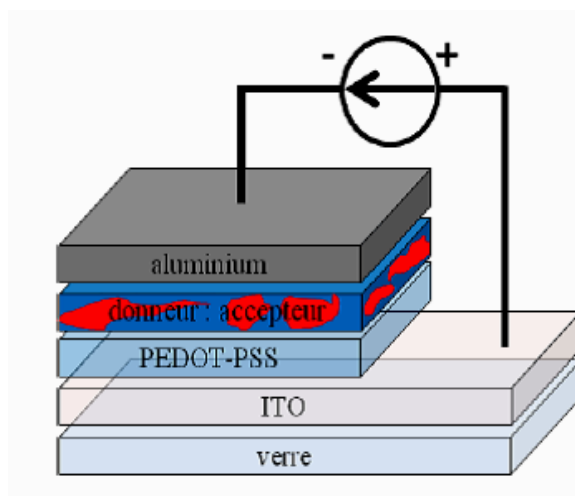


Figure III-13. Cellule à hétérojonction D/A volumique ou Bulk-Heterojunction (BHJ)

III.5.5 - Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant

Ils sont communément appelés DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells) ou cellules Graetzel. Dans ces cellules, une couche de dioxyde de titane TiO_2 , semi-conducteur de type (n), recouverte d'un colorant organique qui absorbe la lumière, est mise en contact avec un électrolyte (solution aqueuse contenant un couple redox) ce type de cellules est représenté par la figure III-14.

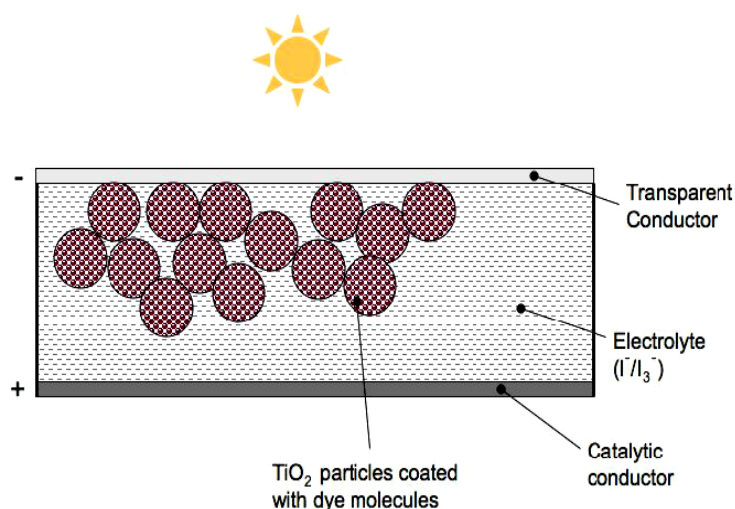


Figure III-14. Structure d'une cellule de type DSSC.

Les premiers sensibilisateurs étaient des complexes organométalliques à base de Ruthénium ou d'Osmium. Des sensibilisateurs organiques comme les mérocyanines, les coumarines ou les phénothiazines [47] donnent des rendements de conversion très encourageants (6.8% sous 100 mW/cm² AM1.5) [48] malgré leurs couvertures spectrales plus réduites que les complexes de Ru.

Des rendements de plus de 10% certifiés [49] ont été obtenus par Sharp grâce à ces cellules utilisant un oxyde semi-conducteur inorganique, un électrolyte et un colorant [50].

III.5.6 - La structure tandem :

La cellule est constituée d'un empilement de deux cellules l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en série grâce à une couche de recombinaison des porteurs de charges (Figure III-15). La tension de circuit ouvert du dispositif est donc la somme des tensions de circuit ouvert des cellules si elles étaient prises seules, et le courant de court-circuit est le plus faible des deux cellules [51, 52].

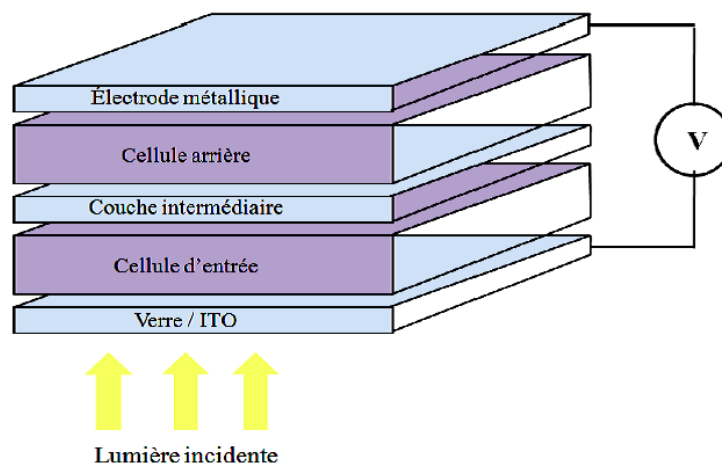


Figure III-15. Schéma d'une structure tandem

Les matériaux utilisés dans les deux cellules photovoltaïques possèdent des bandes interdites différentes et donc des spectres d'absorption différents ce qui permet de couvrir de façon plus complète le spectre d'émission du rayonnement solaire.

L'inconvénient majeur est que le courant de court-circuit total de la cellule est celui de la cellule présentant le plus faible courant de court-circuit.

III.6 - Matériaux utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques

Deux matériaux de natures différentes doivent être associés au sein de la couche active: l'un donneur d'électrons (conducteur de trous), l'autre accepteur (conducteur d'électrons). On peut trouver beaucoup de molécules utilisées dans la conception des cellules photovoltaïques organiques, mais les plus utilisées sont :

a- Matériaux organiques de type P :

Les dérivés de thiophènes (PT) ainsi que ceux à base de phénylène vinylène (PV) sont actuellement les plus utilisés dans les dispositifs photovoltaïques avec différentes configurations :

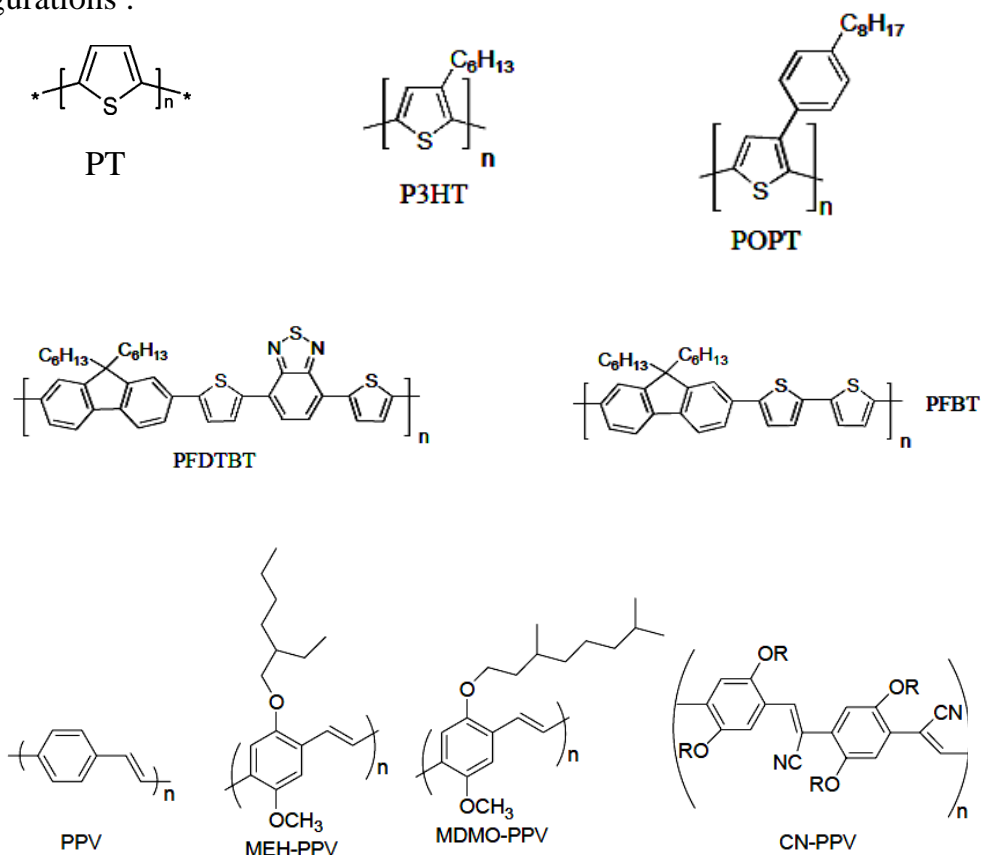


Figure III-16. Exemples de polymères conjugués donneur d'électrons utilisés.

Il est important de noter que les composés à base de thiophène ont des propriétés électroniques et électriques importantes ainsi que son exceptionnelle stabilité thermique et chimique.

b- Matériaux organiques de type N :

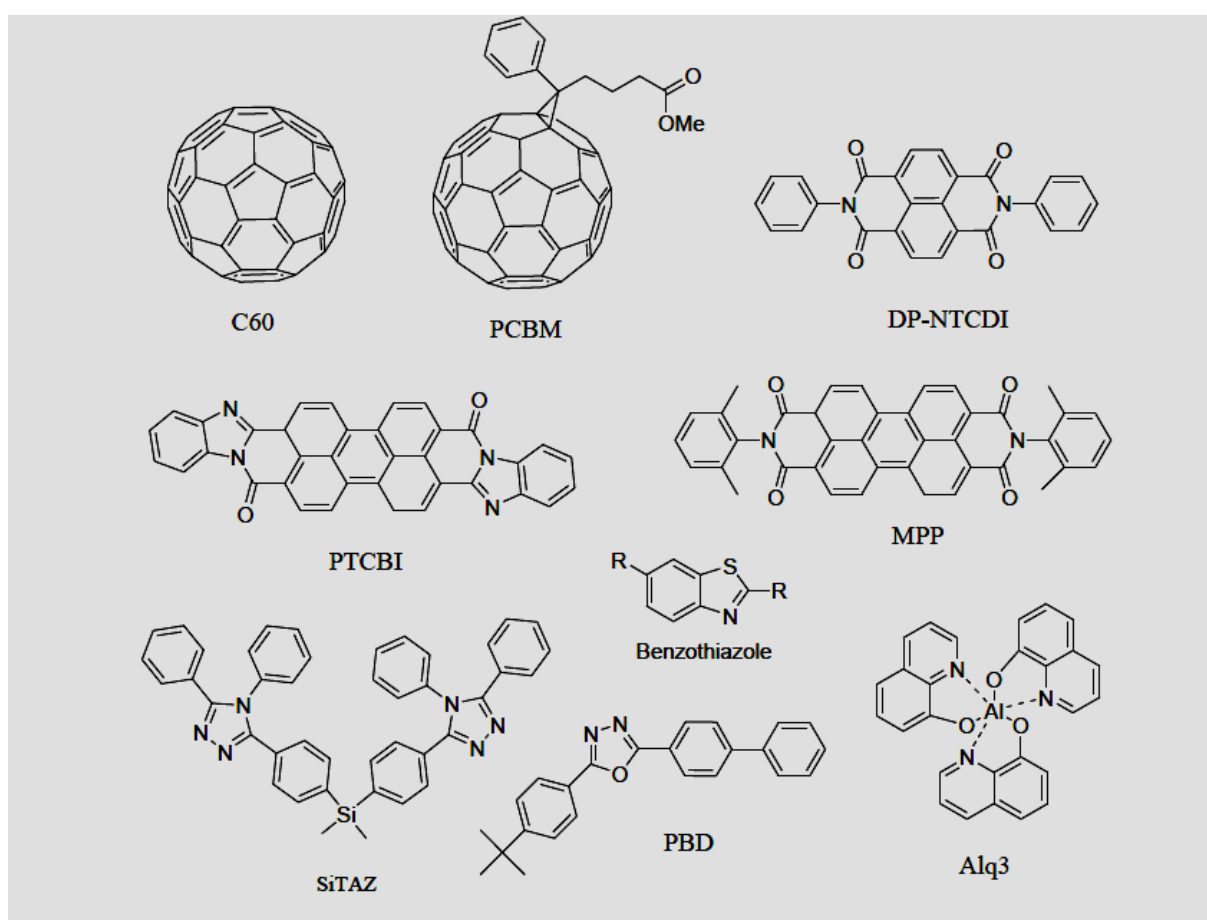


Figure III-17. Exemples de molécules à caractère accepteur d'électrons.

III.7 - Paramètres influençant le rendement des cellules photovoltaïques organiques

Dans le but d'atteindre une efficacité maximale, plusieurs critères doivent être respectés lors de la sélection de ces matériaux à titre d'exemple, les composés choisis doivent présenter une forte absorbance dans l'UV-visible d'autre part les barrières énergétiques doivent être optimisées au niveau de la jonction donneur/accepteur (D/A) et les mobilités des porteurs de charge doivent être élevées dans les matériaux traversés.

En effet, un gap de 1,1 eV est nécessaire pour absorber 77 % du rayonnement solaire [53]. Les polymères offrent l'avantage de pouvoir contrôler leurs propriétés optoélectroniques via le contrôle de la structure (longueur de conjugaison). En augmentant la longueur de la chaîne conjuguée, on peut réduire la bande interdite (résultats confirmés dans le chapitre résultats et discussions). Il faut également noter que les performances des dispositifs dépendent non seulement du gap énergétique du polymère conjugué mais aussi de la position de la HOMO et de la LUMO qui peut limiter la (V_{oc}) des dispositifs [54]. Le matériau accepteur (type n) Tout d'abord, il faut rappeler que le niveau LUMO de ce composé doit se situer entre la HOMO et la LUMO du polymère. De plus, le transfert électronique entre le donneur et l'accepteur doit être aussi rapide que possible pour éviter la désactivation des excitons.

III.8- Conclusion

Aujourd'hui, avec des rendements de conversion supérieurs à 6%, les cellules photovoltaïques constituées de matériaux organiques prennent leurs places comme de matériaux concurrents qui peuvent remplacer les cellules à base de matériaux inorganiques dans certaines applications.

Les performances des cellules organiques sont déterminées par l'absorption de la lumière qui génère des excitons. Ceux-ci diffusent à travers la couche organique et se dissocient lorsqu'ils se trouvent en présence d'un champ électrique suffisamment élevé. Dans le cas contraire, des recombinaisons radiatives ou non radiatives

interviennent. Après dissociation, les porteurs générés sont transportés vers les électrodes. Cette dernière étape nécessite une valeur importante de leurs mobilités pour éviter leurs recombinaisons.

Pour la caractérisation des cellules photovoltaïques organiques, plusieurs paramètres physiques sont pris en compte tels que le courant de court-circuit, tension à circuit ouvert, facteur de forme, rendement de conversion en puissance et le rendement quantique externe. En outre, les énergies des niveaux HOMO, LUMO ainsi que l'énergie de gap des matériaux donneurs et accepteurs jouent un rôle primordial dans la conversion de l'énergie en photovoltaïque.

Une cellule organique est constituée de plusieurs couches. La séquence et la nature de ces couches déterminent la structure de cette cellule à savoir la structure monocouche, bicouche et à hétérojonction D/A volumique. Pour améliorer les performances de la cellule, il est indispensable de contrôler quelques paramètres tels que l'absorbance UV-Vis, la mobilité des porteurs de charge ainsi que les énergies de gap liées aux niveaux HOMO et LUMO.

Références bibliographiques :

- [1] A. Pochettino, Acad. Lincei Rend, 15 (1906) 355.
- [2] M. Volmer, Annalen der Physik, 40 (1913) 775-796.
- [3] H. Dartnall, Nature, 162 (1948) 222.
- [4] R. Platt, Science, 129 (1959) 372-374.
- [5] M. Calvin, Science, 184 (1974) 375-381.
- [6] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 16 (1977) 578-580.
- [7] C.W. Tang, App. Phys. Lett. , 48 (1985) 183-186.
- [8] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. Carroll, Appl Phys Lett, 87 (2005) 083506.
- [9] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. Heeger, Adv Funct Mater, 15 (2005) 1617-1622.
- [10] S. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N.E. Coates, J. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. Heeger, Nat. Photon, 3 (2009) 297-302.
- [11] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Prog Photovol Res Appl, 17 (2009) 320-326.
- [12] J. Kim, K. Lee, N. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. Heeger, Science, 317 (2007) 222-225.
- [13] A. Hadipour, B. de Boer, P. Blom, Adv Funct Mater, 18 (2008) 169-181.
- [14] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C. Brabec, Energy Environ Sci, 2 (2009) 347-363.
- [15] M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger, C. Brabec, Adv Mater, 18 (2006) 789-794.
- [16] G. Dennler, M. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf, C. Brabec, Adv. Mater, 20 (2008) 579-583.
- [17] P. Destruel, I. Seguy, Techniques de l'ingénieur, 2004.
- [18] J. Frenkel, Phys. Rev., 38 (1931) 309-320.
- [19] G.H. Wannier, Phys. Rev., 52 (1937) 191.
- [20] K. Yamashita, Y. Harima, H. Lwashima, J. Phys. Chem., 91 (1987) 3055-3059.
- [21] J.-M. Nunzi, C. R. Physique, 3 (2002) 523-542.
- [22] A. Pivrikas, N.S. Sariciftci, G. Juška, R. Österbacka, 15 (2007) 677-696.

- [23] A. Moliton, *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants.*, Springer, 2003.
- [24] C.H. Lee, G. Yu, D. Moses, A.G. Heeger, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 2396.
- [25] I.H. Campbell, T.W. Hagler, D.L. Smith, J.P. Ferraris, *Phys. Rev. Lett.*, 76 (1996) 1900.
- [26] F.R. Fan, L.R. Faulkner, *J. Chem. Phys.*, 69 (1978) 3341-3349.
- [27] S. Barth, H. Bässler, *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) 4445
- [28] A.N. Marks, J.J.M. Halls, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) 1379.
- [29] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos, J.R.A. Pascal, *Chem. Phys. Lett.*, 327 (2000) 181-188.
- [30] P. Peumans, A. Yakimov, F.S. R, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 3693.
- [31] W.-Y. Chou, C.W. Kuo, H.L. Cheng, Y.-R. Chen, F.C. Tang, F.Y. Yang, D.Y. Shu, C.-C. Liao, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 112126.
- [32] M.J. Panzer, C.D. Frisbie, *Adv. Funct. Mater.*, 16 (2006) 1051–1056.
- [33] J.O. Haerter, S.V. Chasteen, S.A. Carter, J.C. Scott, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 164101.
- [34] W. Shockley, W. Read Jr, *Phys. Rev.*, 87 (1952) 835.
- [35] M. Oukachmih, *Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques discotiques.*, in, Université Toulouse-Paul Sabatier, France 2003.
- [36] R. Kroon, M. Lenes, J.C. Hummelen, P.W. Blom, B. De Boer, *Polym. Rev.*, 48 (2008) 531-582.
- [37] C. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. Sariciftci, M. Rispens, L. Sanchez, J. Hummelen, T. Fromherz, *Thin Solid Films*, 403 (2002) 368-372.
- [38] M. Lenes, G. Wetzelaer, F.B. Kooistra, S.C. Veenstra, J.C. Hummelen, P. Blom, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 2116.
- [39] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 1324-1338.
- [40] L. Protin, S. Astier, *Techniques de l'ingénieur*, (1997).
- [41] A.K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 5982-5989.
- [42] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 48 (1986) 183-185.

- [43] P. Peumans, S. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 126-128.
- [44] G. Yu, K. Pakbaz, A. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 64 (1994) 3422-3424.
- [45] G. Yu, A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, 78 (1995) 4510-4515.
- [46] J. Halls, C. Walsh, N. Greenham, E. Marseglia, R. Friend, S. Moratti, A. Holmes, (1995).
- [47] R. Argazzi, C.A. Bignozzi, T.A. Heimer, F.N. Castellano, G.J. Meyer, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 2591-2597.
- [48] K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Chemical communications*, (2003) 252-253.
- [49] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, *Progress in photovoltaics: research and applications*, 23 (2015) 1-9.
- [50] P. Wang, Q. Dai, S.M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 13590-13591.
- [51] K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori, J. Sakai, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 3514.
- [52] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 3693-3723.
- [53] K. Petritsch, *Organic-solar cell: Architectures*, in, Graz, Autriche, 2000.
- [54] A. Gadisa, M. Svensson, M.R. Andersson, O. Inganäs, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 1609-1611.

Chapitre IV

Généralités sur les méthodes théoriques de modélisation moléculaire

*Généralités sur les Méthodes Théoriques
de Modélisation Moléculaire*

IV.1 - Introduction

Avec l'avènement de méthodes théoriques de calcul de plus en plus sophistiquées et les ressources de computation plus accessibles, la modélisation par ordinateur est maintenant acceptée comme un outil de plus en plus utile à la fois pour l'industrie et le milieu académique.

La modélisation d'un système consiste en l'établissement d'un modèle mathématique décrivant ce système, dans le but de trouver une solution analytique permettant de prévoir son comportement dans certaines conditions par l'introduction de paramètres. La simulation informatique utilise à cette fin des algorithmes de programmation, basés sur des relations arithmétiques et logiques, écrits dans des langages définis. Elle est aujourd'hui présente dans tous les domaines de recherche : physique, chimie, biologie, économie....

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de l'expérimental. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour l'expérimental. Elle vise la compréhension et la prédiction du comportement de la matière sous différentes conditions de pression ou de température par exemple. Elle peut ainsi éviter de lourds travaux expérimentaux, apporter des éléments nouveaux de compréhension ou d'orientation de l'expérience.

Les propriétés physiques des matériaux sont rarement décrites avec exactitude à cause de la complexité que présentent ces systèmes à plusieurs particules. En effet, la résolution de ces problèmes dits "à N corps", doit inévitablement avoir recours à des approximations, non seulement pour simplifier les calculs mais aussi pour une bonne représentation de ce système très compliqué. Dans ce chapitre nous présenterons avec détail l'approche théorique sur laquelle repose la méthode de calcul utilisée dans nos simulations qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à travers le logiciel Gaussian ainsi qu'une brève description des autres méthodes utilisées dans le même contexte. Le choix de la méthode (DFT) est soutenu par les travaux les plus récents cités dans le cinquième chapitre.

IV.2 - Les modèles existants

Pour rationaliser les phénomènes physiques et chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques:

Les méthodes empiriques (dynamique moléculaire (DM), la mécanique moléculaire (MM) ; les méthodes semi-empiriques ; les méthodes de la mécanique quantique (QM) et depuis quelques années, l'association QM/MM qui apparaît très porteuse [1, 2].

IV.3 - Les méthodes empiriques

Parmi les méthodes *empiriques* qui utilisent les champs de forces moléculaires, il existe :

IV.3.1 - La mécanique Moléculaire

La mécanique moléculaire est apparue en 1930 [3], mais s'est développée à partir des années soixante, quand les ordinateurs furent plus accessibles et plus performants. La mécanique moléculaire, une méthode empirique où les atomes sont représentés par des masses ou des sphères et les liaisons par des ressorts de différentes constantes de forces. Les valeurs de ces constantes de forces proviennent de données expérimentales de spectroscopie vibrationnelle, de données de diffraction des RX ou de valeurs obtenues par les méthodes *ab-initio*.

La mécanique moléculaire permet de modéliser de grands systèmes en limitant le calcul quantique à la région qui subit la réaction, le reste du système étant traité par la mécanique moléculaire [4].

Le but de la mécanique moléculaire [5] est de calculer l'énergie potentielle d'une molécule (ou d'un système de molécules) en fonction des coordonnées des atomes. Cette méthode est basée sur l'utilisation de champs de forces empiriques et la minimisation d'énergie [6].

IV.3.2 -La Dynamique Moléculaire

Les premiers pas de la dynamique moléculaire n'ont pu se faire que grâce à l'arrivée des premiers ordinateurs (1957) [7]. Mais les premières réelles simulations ont été faites par Rahman, grâce à ses travaux sur la simulation de l'argon liquide en 1964 avec un temps de simulation de 10-11s pour un temps de CPU de 0.05h, puis de l'eau liquide [8].

La dynamique moléculaire consiste à simuler les mouvements intramoléculaires au cours du temps, ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum, ou au passage d'un minimum à un autre minimum d'énergie. Les champs de force utilisés sont identiques à ceux utilisés dans les méthodes de minimisation, les forces calculées à partir de l'énergie potentielle servent à résoudre les équations de Newton régissant les mouvements du système. L'avantage majeur de la dynamique moléculaire est de conduire à des conformations qui dépendent moins de la structure initiale que celles obtenues par la mécanique moléculaire. Une application importante de la dynamique moléculaire est l'analyse des modes normaux de vibration le long de la trajectoire. Une autre application est la recherche et l'optimisation des structures 3D d'après les données de la cristallographie et/ou de la RMN. La mise en œuvre de cette méthode requiert néanmoins des moyens de calcul particulièrement puissant et elle est coûteuse en temps et en argent.

La dynamique moléculaire prend en compte l'effet de la température, de la pression et du temps, calcule les trajectoires des atomes et approche la flexibilité des molécules, leur comportement en solution ou les modes de vibration.

Elle consiste à étudier la trajectoire d'une molécule en lui appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne. Une molécule est considérée comme un assemblage d'atomes dont les positions spatiales varient au cours du temps.

Chaque atome est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces qui s'exercent sur elle. Il en résulte un mouvement atomique correspondant à des oscillations autour d'un minimum d'énergie ou au passage d'un de ces minima à un autre. La dynamique moléculaire possède ainsi la faculté d'extraire la molécule d'un minimum local.

IV.4 - Méthodes semi-empiriques

Une méthode semi-empirique est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessite des paramètres expérimentaux qui sont ajustés par le programme de calcul. En général toutes ces méthodes sont très précises pour des familles de produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation. Les méthodes semi-empiriques permettent de résoudre l'équation de Schrödinger en introduisant des approximations qui incluent des paramètres optimisés pour reproduire les valeurs expérimentales des propriétés moléculaires.

Parmi ces méthodes, on peut citer :

- a- **Méthode CNDO/2** (complete Neglecting of Differential Overlap/Version 2)[9].
- b- **Méthode INDO** (Intermediate Neglecting of Differential Overlap) [9].
- c- **Méthode NDDO** (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [10, 11].
- d- **Méthode PCILO** ou (perturbative configuration interaction using localized orbitale) [12].
- e- **Méthode MNDO** (Modified Neglect of Diatomique Overlap) [13].
- f- **Méthode AM1** (Austin Model 1) [14].

IV.5 - Mécanique quantique

La mécanique quantique est le prolongement de la théorie du quanta, issue des travaux de Planck, de leur interprétation par Einstein et de leur application à la théorie atomique par Bohr et Sommerfeld. Elle explique la quantification de certaines grandeurs (énergie, moment cinétique) et fait émerger le principe d'exclusion de Pauli.

La nouvelle conception des particules qui découle de la dualité onde- corpuscule, explicitée dans les travaux de De Broglie conduit à la mécanique ondulatoire. Les méthodes de la mécanique quantique, qui font appel à la distribution des électrons répartis en orbitales autour de la molécule, impliquent des temps de calcul souvent élevés ; ce qui limite leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à de nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées aux calculs des charges et des potentiels électrostatiques, à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique. [15]

La mécanique quantique définit la structure moléculaire comme un noyau autour duquel gravitent des électrons, qui sont décrits par leur probabilité de présence en un point et représentés par des orbitales [16]. Les équations de la mécanique quantique sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit pour les états stationnaires [17]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Où:

ψ : Fonction d'onde de la molécule.

\hat{H} : Hamiltonien totale d'une molécule comportant (N) noyaux et (n) électrons. Il est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsion entre électrons, terme de répulsion entre noyaux, et le terme d'attraction électrons-noyaux).

E : Énergie totale d'une molécule.

La résolution exacte de cette équation n'est possible que pour l'atome de l'hydrogène et les systèmes mono-électroniques. Il faut remarquer que la solution exacte de l'équation de Schrödinger (Eq. IV.1) pour des problèmes concrets de la théorie atomique et moléculaire se heurte à des grandes difficultés mathématiques [18]. Ces solutions permettent d'interpréter la nature et les propriétés des liaisons chimiques, la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives (études de conformations), les spectres de vibrations, les spectres électroniques.

La solution de l'équation (IV.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps (systèmes moléculaires). Afin de trouver des états propres approximatés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [19].

IV.5.1 - Approximation de Born-Oppenheimer

Hamiltonien Global :

L'équation (IV.1) de Schrödinger, pour un système de (N) noyaux et (n) électrons indépendants du temps, où (E) est l'énergie et (H) l'hamiltonien du système, correspond à l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles [20]:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2}_1 + \underbrace{\sum_k \sum_v \frac{Z_v e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kv}}}_2 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{lk}}}_3 - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_v \frac{1}{M_v} \nabla_v^2}_4 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_v \sum_\mu \frac{Z_v Z_\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{v\mu}}}_5 \quad (\text{Eq. IV.2})$$

$$= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} - \hat{T}_n + \hat{V}_m \quad (\text{Eq. IV.3})$$

Où :

∇_k^2 est le laplacien du k^{ième} électron (le même formalisme est appliqué à ∇_v^2)

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (\text{Eq. IV.4})$$

$\hbar = h/2\pi$ où h est la constante de Planck

ϵ_0 : permittivité du vide

M_v : la masse du noyau (v)

m : la masse de l'électron

r_{kv} : la distance séparant le K^{ième} électron du v^{ième} noyau

r_{kl} : la distance séparant le K^{ième} électron du l^{ième} noyau

$R_{\mu\nu}$: la distance séparant les noyaux (μ) et (ν) dont les charges sont respectivement Z_μ et Z_ν .

Les cinq termes de l'équation (IV.2) peuvent être interprétés comme suit :

- 1- Energie cinétique des électrons.
- 2- Energie potentielle dans le champ des noyaux.
- 3- Energie de répulsion électrostatique entre les électrons.
- 4- Energie cinétique des noyaux.
- 5- Energie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle *Born et Oppenheimer* [19] supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions et les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives (les électrons) en interaction, mouvant dans un champ de noyaux fixes [19], supposé maintenant externe.

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) \quad (\text{Eq. IV.5})$$

Où

$\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à (n) électrons et (N) noyaux.

$\Psi_R(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions (R) de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre.

$\phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux ; r, R symbolisent les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement [20] Ainsi, dans le cadre de cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et l'énergie potentielle (répulsion) noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

Les termes restants de l'équation (IV.2) permettent de définir l'hamiltonien électronique \hat{H}^e :

$$\hat{H}^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v}{r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{1}{r_{kl}} \quad (\text{Eq. IV.6})$$

$$= \hat{T} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{Eq. IV. 7})$$

Ce hamiltonien est alors utilisé pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}^e \psi_R(\vec{r}) = E_R^e \psi_R(r) \phi(\vec{r}) \quad (\text{Eq. IV. 8})$$

La résolution pour l'hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques qui dépendent pratiquement des coordonnées nucléaires.

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom *adiabatique*, Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

IV.5.2 - Approximation orbitale et déterminant de Slater

L'approximation orbitale consiste à exprimer la fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger limitée à l'hamiltonien électronique H^e décrit plus haut, par un produit de fonctions dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron :

$$\psi(1,2, \dots, n) = \psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_n(n) \quad (\text{Eq. IV. 9})$$

Les fonctions mono électroniques ψ_i sont appelées orbitales.

Malheureusement, cette fonction d'onde ne satisfait pas au principe de Pauli [21] qui stipule que la fonction d'onde décrivant un système multiélectronique doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques. Dans l'approximation orbitale, la fonction d'onde qui satisfait ce principe se met sous la forme d'un déterminant de Slater [22] :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} x_a(1) & x_b(1) & \dots & x_p(1) \\ x_a(2) & x_b(2) & \dots & x_p(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_a(i) & x_b(i) & \dots & x_p(i) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_a(n) & x_b(n) & \dots & x_p(n) \end{vmatrix} \quad (\text{Eq. IV. 10})$$

Où est x_i une spinorbitale, produit d'une orbitale et de sa fonction de spin associée.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation ; $2n$ étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminante de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales (i) doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant de Slater (Eq. IV.10) s'annule.

Généralement, les orbitales sont développées en une combinaison linéaire finie d'orbitales atomiques. Cette approche est appelée *LCAO* : (*Linear Combinaison of Atomic Orbitals*).

IV.6 - La méthode Hartree-Fock

Après avoir défini la forme de la fonction d'onde électronique globale d'un système polyélectronique à $2n$ électrons, il nous faut encore trouver l'expression de l'énergie électronique de ce système. D'autre part il nous reste à déterminer comment on peut obtenir les orbitales spatiales (i) servant à construire le déterminant de Slater ; celles-ci étant des orbitales moléculaires (construites sur une base de fonctions qui reste à déterminer) dans le cas des systèmes polyatomiques.

La fonction d'onde $\psi = |x_1 x_2 \dots \dots \dots x_n|$ construite sous la forme d'un déterminant de Slater est utilisée pour résoudre l'équation (Eq. IV.8) et calculer l'énergie électronique correspondante :

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

$$E = \sum_k \langle x_k(1) | \hat{H}^c(1) | x_k(1) \rangle + \sum_k \sum_{l>k} \left[\langle x_k(1)x_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_k(1)x_l(2) \rangle - \langle x_k(1)x_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| x_k(2)x_l(1) \rangle \right] \quad (\text{Eq. IV.11})$$

La fonction d'onde multiélectronique qui minimise cette énergie peut-être approchée en cherchant les spinorbitales solution des équations de Hartree-Fock :

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i \quad (\text{Eq. IV.12})$$

Où ε_i est l'énergie de l'orbitale ψ_i correspondante et (F) l'opérateur de Fock défini selon l'équation:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^c(1) + \sum_i [\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)] \quad (\text{Eq. IV.13})$$

$\hat{H}^c(1)$ est l'hamiltonien de cœur relatif à un électron, qui comprend l'énergie cinétique et l'énergie d'attraction de l'électron par les noyaux (voir équation IV.6). (J) et (K) sont respectivement les opérateurs coulombien et d'échange défini selon les équations:

$$\hat{J}_i(1) = \int_{(2)} x_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} x_i(2) dr_2 \quad (\text{Eq. IV.14})$$

$$\hat{K}_i(1)x_j(1) = x_i(1) \int_{(2)} x_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} x_j(2) dr_2 \quad (\text{Eq. IV.15})$$

Les équations de Hartree-Fock [23, 24] qui prennent la forme

$$\hat{F}x_k = \varepsilon_k x_k \quad (\text{Eq. IV.16})$$

On obtient alors un ensemble de fonctions parmi lesquelles se trouvent des spinorbitales permettant de construire un déterminant de Slater qui approche le mieux la fonction d'onde multiélectronique du système étudié.

IV.7 - L'approximation LCAO

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [25] consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [26]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

D'une manière pratique, la résolution des équations Hartree-Fock se fait en réécrivant la partie spatiale des Orbitales Moléculaires (OM) sous la forme d'une combinaison linéaire d'Orbitales Atomiques (OA). Ce développement est appelé méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO)

$$\psi_i = \sum_{\alpha}^{M_{base}} C_{\alpha i} x_{\alpha} \quad (Eq. IV.17)$$

M_{base} est le nombre d'orbitales atomiques utilisées pour représenter une orbitale moléculaire. La forme des (OM) étant généralement compliquée, il est utile de les approximer par l'utilisation de fonctions sur lesquelles il sera plus facile de réaliser des opérations mathématiques. Ces fonctions peuvent être par exemple des exponentielles, des gaussiennes, des polynômes, etc. En utilisant l'approximation LCAO pour l'expression des orbitales moléculaires, on obtient les équations de Roothaan-Hall :

$$\hat{F}C = SC\varepsilon \quad (Eq. IV.18)$$

$$F_{\alpha\beta} = \langle x_{\beta} | \hat{F} | x_{\alpha} \rangle \quad (Eq. IV.19)$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle x_{\alpha} | x_{\beta} \rangle \quad (Eq. IV.20)$$

(S) est la matrice de recouvrement entre deux fonctions de base, (C) est la matrice des coefficients atomiques, (ϵ) est la matrice diagonale contenant les énergies d'orbitales, et (F) est l'opérateur de Fock représenté dans la base des orbitales atomiques :

$$F_{\alpha\beta} = H_{\alpha\beta}^{core} + G_{\alpha\beta} \quad (Eq. IV.21)$$

$$H_{\alpha\beta}^{core} = \langle x_{\alpha} | \hat{H} | x_{\beta} \rangle \quad (Eq. IV.22)$$

$$G_{\alpha\beta} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left[\langle x_{\alpha} x_{\beta} | x_{\mu} x_{\nu} \rangle - \frac{1}{2} \langle x_{\alpha} x_{\mu} | x_{\nu} x_{\beta} \rangle \right] \quad (Eq. IV.23)$$

$$D_{\alpha\beta} = 2 \sum_j^{N/2} C_{\mu j} C_{\nu j} \quad (Eq. IV.24)$$

D : est la matrice de la densité électronique

L'insertion de l'opérateur de Fock dans l'équation de l'énergie Hartree-Fock, ainsi que l'utilisation de la méthode LCAO permet d'écrire :

$$E^{HF} = \sum_{\alpha\beta}^{M_{base}} D_{\alpha\beta} H_{\alpha\beta}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^{M_{base}} (D_{\alpha\beta} D_{\gamma\delta} - \frac{1}{2} D_{\alpha\delta} D_{\gamma\beta}) \langle x_{\alpha} x_{\gamma} | x_{\beta} x_{\delta} \rangle \quad (Eq. IV.25)$$

Les équations de Roothaan-Hall servent à déterminer les valeurs propres de l'opérateur de Fock. Pour ce faire, il faut donc connaître la matrice des coefficients inconnus (C). Le problème est que l'opérateur de Fock n'est connu qu'une fois les coefficients déterminés. Il faut donc utiliser pour la résolution du problème une méthode itérative. La méthode Hartree-Fock fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (OM), développées sur une base d'orbitales atomiques selon l'approximation de LCAO (voir équation (IV.17)). Ainsi, on a besoin de définir une base d'orbitales permettant de décrire le mieux possible les (OM). Si cette base est complète, alors les OM sont

décrites exactement. Dans la pratique, il est absolument nécessaire de faire une représentation approximative des fonctions de base car les bases utilisées sont finies.

Le choix de la base a une forte influence sur les ressources de calcul utilisées. En effet, l'effort numérique pour les intégrales bi-électroniques croît en M_{base} (M_{base} étant la taille de la base). Plus la base sera petite, moins les ressources nécessaires pour calculer les intégrales seront importantes. Par contre, moins la base sera précise pour décrire les OM, plus la précision des résultats obtenus seront mauvaises.

On voit donc que le choix de la base d'orbitales est primordial pour les calculs quantique. Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater [27] (STO) et celles de Type Gaussiennes (GTO).

IV.8 - Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière.

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de *Hartree* et *Hartree-Fock* [23, 24]

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec des travaux de *Thomas* [28] et *Fermi* [29] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une *fonctionnelle* de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'*échange-corrélation*. *Dirac* a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'*échange* fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

Cette approche est basée sur deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn [30]. Le premier stipule que "l'énergie totale d'un système dans son état fondamental ne dépend

que de sa seule densité électronique $\rho(r)$ " (l'énergie est donc une fonctionnelle de la densité électronique).

Toute propriété de l'état fondamental, dont l'énergie, peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{Eq. IV.26})$$

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{Eq. IV.27})$$

avec $T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{ee}[\rho]$ le potentiel d'interaction et $V_{ext}[\rho]$ le potentiel externe.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle F_{HK} , indépendante du potentiel extérieur :

$$E[\rho] = \int \rho(r_1)V_{ext}(r_1)dr_1 + F_{HK}[\rho] \quad (\text{Eq. IV.28})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, exactement en théorie, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental. Par conséquent, pour un potentiel \hat{V}_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{Eq. IV.29})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (Eq. IV.30)$$

Où :

$\hat{V}_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules.

$F[\rho(r)]$ représente la *fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn* pour n'importe quel système à plusieurs électrons, avec :

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (Eq. IV.31)$$

La connaissance de cette fonctionnelle $F[\rho(r)]$ permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe *variationnel* (qui signifie que la densité de l'état fondamental minimise l'énergie et que cette valeur minimale est l'énergie de l'état fondamental).

III.8.1 - Les équations de Kohn et Sham (KS)

Kohn et Sham [31] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le *principe variationnel* pour obtenir l'énergie de l'état fondamental. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie s'écrit sous la forme :

$$F[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (Eq. IV.32)$$

Où : (T_0) est l'énergie *cinétique* du système sans interaction (gaz d'électrons non interagissant). (V_H) désigne le terme de *Hartree* (l'interaction de coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge). (V_{xc}) le terme qui comprend les effets de *l'échange et de corrélation* (est fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique) et (V_{ext}) inclut l'interaction *coulombienne* des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de *Hartree* et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\varphi_i\rangle = \epsilon_i |\varphi_i\rangle \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{Eq. IV.33})$$

Où les (φ_i) sont les plus bas états propres, avec les valeurs propres (ϵ_i) correspondantes. Ils forment la fonction d'onde de l'état fondamental et sont appelées les *orbitales (KS)*.

La grande innovation de l'approche (KS) est l'introduction du terme (\hat{V}_{xc}) appelé le potentiel d'échange-corrélation qui est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{Eq. IV.34})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{Eq. IV.35})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (IV.33) appelées équations de *Kohn et Sham*. La somme des trois termes (V_H) , (V_{xc}) et (V_{ext}) constitue un potentiel effectif (V_{eff}) qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de (r) . Cette méthode est formellement exacte puisque aucune approximation n'a été faite, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

Ces équations seraient exactes si le potentiel d'échange-corrélation (V_{xc}) était connu. La précision de la méthode réside donc dans le choix des fonctionnelles d'échange-corrélation. Trois principaux types de fonctionnelles existent :

- **Les fonctionnelles locales (LDA) (Local Spin Density Approximation)** qui dépendent uniquement de la densité électronique en chaque point du système et négligent toute influence de l'inhomogénéité du système. L'approximation LDA consiste à diviser l'espace en éléments de volume infinitésimaux dans lesquels la densité est considérée comme constante. On peut exprimer cette énergie d'échange-corrélation comme [31] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (Eq. IV.36)$$

ε_{XC} est l'énergie d'échange corrélation.

- **Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA) (Generalized Gradient Approximation)** qui introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettent de tenir compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique. Les fonctionnelles les plus employées sont : PBE [32-34] la plus récente et qui est utilisée dans notre étude, Becke88 [35], PW91 [36], P86 [37] et LYP [38].

Dans ces fonctionnelles, l'énergie d'échange-corrélation est généralement exprimée sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n, |\vec{\nabla}_n|, \dots) \quad (Eq. IV.37)$$

$$= \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}(n) F_{XC}(n, |\vec{\nabla}_n|, \dots) \quad (Eq. IV.38)$$

Où F_{XC} est une fonction sans dimension qui peut être divisée en deux termes d'échange et de corrélation.

Dans celle-ci l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{XC}^{PBE}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}(n) F_{XC}^{PBE}(n, |\vec{\nabla}_n|, \dots) \quad (Eq. IV.39)$$

Où le facteur d'échange PBE est :

$$F_{XC}^{PBE}(n, |\vec{\nabla}_n|, \dots) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} \quad (Eq. IV.40)$$

$$s = \frac{|\vec{\nabla}_n|}{2n(3\pi^2n)^{1/3}} \quad (Eq. IV.41)$$

Dans la dernière expression, μ et k sont des constantes déterminées par la théorie. Il est à noter que la relation d'échelle pour les spins doit être appliquée pour une fonctionnelle PBE avec spins polarisés.

La partie corrélation de l'énergie est exprimée pour la fonctionnelle PBE par :

$$E_C^{PBE}[n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3r n(\varepsilon_{XC}^{LDA}(n \uparrow, n \downarrow) + H(n \uparrow, n \downarrow, \vec{\nabla}_{n \uparrow}, \vec{\nabla}_{n \downarrow})) \quad (Eq. IV.42)$$

Le terme H dans l'énergie de corrélation représente la correction due à l'ajout du gradient dans la fonctionnelle comparée à la LDA. Bien entendu, si la densité est constante, H est nul, reflétant le fait que le gradient de la densité est nul lui aussi.

Les fonctionnelles GGA tiennent compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Elles représentent donc une avancée par rapport à l'approximation de la densité locale. En général, les résultats obtenus par une GGA devraient être plus près de la réalité que ceux obtenus par une fonctionnelle LDA,

- **Les fonctionnelles hybrides HF-DFT**, apparues récemment, qui incluent pour l'énergie d'échange un mélange Hartree-Fock et DFT tandis que l'énergie de corrélation reste purement DFT. Ces fonctionnelles apparaissent comme étant les plus fiables du moment. La fonctionnelle que nous avons employée dans nos calculs pour l'optimisation de la structure est la fonctionnelle hybride B3LYP [35, 38] couramment utilisée dans la littérature.

B3LYP est aujourd'hui la fonctionnelle la plus employée dans l'étude structurale et modélisation des différents systèmes. C'est une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. B3LYP veut dire Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr et est décrite comme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (Eq. IV.43)$$

a_0 , a_X et a_C sont des paramètres empiriques.

IV.9. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La DFT est par sa nature limitée à l'état fondamental et à l'étude des propriétés indépendantes du temps. La DFT dépendante du temps ou TD-DFT [39] est justement formulée pour traiter les problèmes dépendant du temps. Cette méthode est essentiellement utilisée pour calculer les propriétés des états d'excitation (énergie de transition électroniques, polarisabilité, propriétés optiques...) à partir d'un état stationnaire de référence. Cette théorie est basée sur le théorème de Runge-Gross [40] et sa généralisation aux systèmes moléculaires par van Leeuwen [41].

La méthode TD-DFT stipule que l'énergie peut être obtenue en étudiant la réponse linéaire de la structure électronique de ce dernier à une petite perturbation dépendante du temps $\partial V_{ext}(t)$ du champ extérieur $V_{ext}(t, r)$.

Le formalisme qui permet d'obtenir les énergies d'excitation verticales est particulièrement complexe et ne sera pas présenté. En revanche, il est important de savoir qu'en TD-DFT, une transition électronique est exprimée comme une combinaison linéaire de monoexcitations entre les orbitales (KS) occupées vers les orbitales (KS) virtuelles de l'état fondamental. L'expression générale de la fonction d'onde d'un état excité est donnée dans l'équation suivante

$$|\psi_{ex}\rangle = \sum_i \sum_a C_{ia} a_i^\dagger a_a |\psi_0\rangle \quad (\text{Eq. IV.44})$$

Où (a) est l'opérateur création qui met un électron dans une orbitale virtuelle (a) , (a^\dagger) est l'opérateur annihilation qui enlève un électron d'une orbitale occupée (i) et (C_{ia}) est le coefficient de la configuration excitée correspondant à une monoexcitation d'une orbitale (i) vers une orbitale (a) .

IV.10. Conclusion

Les calculs théoriques peuvent apporter des précisions aux résultats expérimentaux pour sonder des propriétés difficiles à mesurer et procurer de nouveaux liens nécessaires à la compréhension de ces propriétés. Plusieurs outils de calculs théoriques permettent de sonder les propriétés de matériaux parmi eux les méthodes empiriques, semi-empiriques et les méthodes de la dynamique moléculaire.

Pour avoir une bonne compréhension des propriétés optoélectroniques, il est utile de partir de principes premiers et de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes de calculs qui ne sont pas basées sur des données expérimentales sont appelées *ab initio*.

Une technique intéressante pour résoudre l'équation de Schrödinger est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn, qui stipule que n'importe quel observable du système, peut être exprimé en tant que fonctionnelle de la densité de l'état fondamental grâce à un principe de minimisation de l'énergie. La fonctionnelle utilisée dans la majorité de cette thèse est la B3LYP, une fonctionnelle semi-empirique très répandue en terme d'optimisation de la géométrie des structures moléculaires.

Pour le système 2D et 3D, il est préférable d'utiliser la fonctionnelle PBE qui décrit différemment l'échange-corrélation en comparant à la LDA, car cette fonctionnelle tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique par un terme additionnel de gradient de la densité, celle-ci est une approximation de la fonctionnelle universelle. Théoriquement, cette fonctionnelle devrait être capable de simuler tous les systèmes correctement.

Références bibliographiques

- [1] M.F. Ruiz-López, J.-L. Rivail, Encyclopedia of computational chemistry, (1998).
- [2] R. Norel, S.L. Lin, H.J. Wolfson, R. Nussinov, Biopolymers, 34 (1994) 933-940.
- [3] D.H. Andrews, Physical review, 36 (1930) 544.
- [4] J.L. Rivail, Les calculs quantiques en chimie moléculaire, Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, in, Henri Poincaré, Nancy 1, Orsay 2006.
- [5] J. Bartol, P. Comba, M. Melter, M. Zimmer, Journal of computational Chemistry, 20 (1999) 1549-1558.
- [6] R. Schurhammer, A. Varnek, 'Introduction à la Modélisation Moléculaire, in, LC Chimie. ULP Strasbourg, 2006.
- [7] B. Alder, T. Wainwright, The Journal of chemical physics, 27 (1957) 1208.
- [8] A. Rahman, Physical review, 136 (1964) A405.
- [9] J.A. Pople, G.A. Segal, The Journal of chemical physics, 44 (1966) 3289-3296.
- [10] J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate molecular orbital theory, McGraw-Hill New York, 1970.
- [11] J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal, The Journal of chemical physics, 43 (1965) S129-S135.
- [12] S. Diner, J. Malrieu, P. Claverie, F. Jordan, Chemical Physics Letters, 2 (1968) 319-323.
- [13] M.J. Dewar, W. Thiel, Journal of the American Chemical Society, 99 (1977) 4899-4907.
- [14] M.J. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J. Stewart, Journal of the American Chemical Society, 107 (1985) 3902-3909.
- [15] H. Dugas, Aspects théoriques et pratiques, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, (1996).
- [16] D. Boyd, K. Lipkowitz, J. Chem. Edu, 59 (1982) 265-274.

- [17] E. Schrodinger, Ann. Phys. Leipzig, 79 (1926) 734-756.
- [18] M.X.Karapétiantz,S. Drakine,O. Partchevski, Constitution de la matière,Mir, 1980.
- [19] M. Born, R. Oppenheimer, Annalen der Physik, 389 (1927) 457-484.
- [20] N. Vulliermet, Investigation théorique du mécanisme de physisorption: application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité, in, University of Geneva, 2000.
- [21] W. Pauli, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 31 (1925) 765-783.
- [22] J.C. Slater, Physical review, 34 (1929) 1293.
- [23] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, in: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press, 1928, pp. 89-110.
- [24] V. Fock, Zeitschrift für Physik, 61 (1930) 126-148.
- [25] R.S. Mulliken, C.A. Rieke, W.G. Brown, Journal of the American Chemical Society, 63 (1941) 41-56.
- [26] G. Laurency, I. Rapaport, D. Zbinden, A.E. Merbach, Magnetic resonance in chemistry, 29 (1991) S45-S51.
- [27] J.C. Slater, Physical review, 36 (1930) 57.
- [28] P.A. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, in: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press, 1930, pp. 376-385.
- [29] E. Fermi, Z. Phys, 48 (1928) 73-79.
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136 (1964) B864-B871.
- [31] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A, 140 (1965) 1133-1138.
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3865-3868.
- [33] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.A. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett., 100 (2008) 136406.

- [34] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, M. Ernzerhof, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2009) 136406.
- [35] A.D. Becke, *Phys Rev A.* , 38 (1988) 3098-3100.
- [36] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys Rev B:Condens Matter*, 45 (1992) 13244-13249.
- [37] J.P. Perdew, W. Yue, *Phys Rev B:Condens Matter*, 33 (1986) 8800-8802.
- [38] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys Rev B Condens Matter*, 37 (1988) 785-789.
- [39] M.A. Marques, E. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55 (2004) 427-455.
- [40] E. Runge, E.K. Gross, *Physical Review Letters*, 52 (1984) 997.
- [41] R. van Leeuwen, *Physical Review Letters*, 82 (1999) 3863.



Chapitre V

Résultats et discussions :

*Etude de la cellule à base de
Thiophène*

Résultats et Discussion

Etude de la cellule à base de Thiophène

V.1 - Introduction

Dans les dernières années, les cellules solaires organiques de polymères conjugués à base de thiophène ont montré une meilleure efficacité. Par conséquent, les cellules photovoltaïques organiques présentent plusieurs avantages par rapport aux matériaux à base de silicium tels que le coût de fabrication relativement faible, un traitement facile, grande flexibilité et possibilité de recyclage. Le seul inconvénient des cellules solaires organiques est leur rendement relativement faible [1]. En effet, il ya d'autres facteurs importants qui affectent l'efficacité et la performance de la cellule solaire, à savoir la mobilité des porteurs de charge, l'extraction des charges au niveau des électrodes [2] et la stabilité photochimique. En revanche, le développement des cellules solaires organiques a progressé rapidement avec la synthèse de nouveaux matériaux organiques, le contrôle des conditions de traitement telles que le recuit et l'utilisation d'additifs [3] ainsi que l'introduction de diverses structures de dispositifs, tels que le tandem et structure inversée [4-6]. L'amélioration significative des performances du dispositif des cellules photovoltaïques organiques (PVO) a été accomplie par l'introduction de diverses architectures, comme la bulk-heterojonction (BHJ), aussi le développement de polymères conjugués de faible largeur de bande interdite et des petites molécules organiques innovantes qui sont utilisées comme des matériaux électrodonneurs.

Toutefois, de nouveau type de cellules solaires, ont attiré l'attention considérable des chercheurs en raison de leur respect de l'environnement et le faible coût de production. Par conséquent, une étude plus approfondie est nécessaire pour accroître l'efficacité, améliorer la durée de vie et réduire les coûts de production avant de passer à la synthèse à l'échelle industrielle. Jusqu'à présent, les principaux efforts ont porté sur

l'amélioration de l'efficacité de conversion photovoltaïque, environ 10,7% [7] et encore 11% [8] d'efficacité ont été réalisés dans les dernières années. Il est généralement considéré qu'une efficacité minimale de conversion de 10% est nécessaire pour la construction photovoltaïque organique intégrée.

Les principales différences entre la physique des cellules solaires organiques par rapport à celles inorganiques sont la faible mobilité (entre 1 à 10^{-5} cm²/Vs) des porteurs de charge ainsi que la faible constante diélectrique qui sont les résultats de la forte interaction coulombienne entre électrons et trous après la photo-excitation [9].

Le niveau énergétique de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et de l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) du donneur et accepteur et la bande interdite (Gap) sont les paramètres les plus importants pour la performance de (PVO), ainsi que de bonnes propriétés filmogènes donne une grande capacité d'absorption, et une mobilité de charge élevée [10].

La performance de la cellule est limitée par la charge produite dans la zone interfaciale entre les couches de donneurs et accepteurs [11]. En outre, des efforts importants ont été consacrés pour développer des méthodes permettant de contrôler la bande interdite ainsi que les positions des niveaux HOMO et LUMO des matériaux conjugués avec l'objectif de produire des polymères technologiquement utiles à faible énergie de Gap.

L'analyse théorique de la structure électronique des systèmes conjugués peut établir les relations entre la structure moléculaire et les propriétés électroniques [12]. Les valeurs de HOCO (Orbitale cristalline occupée de plus haute énergie)/LUCO (Orbitale cristalline inoccupée de plus basse énergie) et l'énergie de Gap peuvent être estimées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [13-16] avec différents jeux de bases. Par conséquent, les calculs théoriques par la méthode DFT donnent une bonne description des propriétés d'absorption du composé étudié et peuvent être utilisés pour prédire leurs propriétés électroniques.

Jusqu'à présent, les matériaux photo-actifs pour les cellules solaires organiques ont fait l'objet de plusieurs études théoriques [17-30]. Bien que, il est important de comprendre la nature de la relation entre la structure moléculaire et les propriétés électroniques dans le but de fournir des directives pour développer de nouveaux matériaux et de la

nécessité de bénéficier de leurs propriétés pour l'adaptation aux cellules photovoltaïques.

Différents composés ayant des structures conjuguées peuvent être utilisés comme électrodonneurs dans des dispositifs (PVO). En particulier, le polythiophène et ses dérivés ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs au cours de la dernière décennie en raison de leurs applications potentielles à des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Le choix de ce composé dépend de plusieurs paramètres dont le plus important est l'énergie de Gap du matériau.

L'utilisation de matériaux à faible bande interdite est une méthode rentable pour une meilleure exploitation du spectre solaire et par conséquent d'augmenter son efficacité [31]. Le contrôle de ce paramètre est une question de recherche d'intérêt actuel. Dans le présent travail, l'investigation de la mécanique quantique a été effectuée pour explorer les propriétés géométriques, électroniques et optiques de ces composés dans le but de mettre en évidence la relation entre la structure moléculaire et les propriétés optoélectroniques.

V.1.1 - Le Polythiophène

Le thiophène est un composé organique hétérocyclique aromatique de la classe des métalloles de la formule chimique C_4H_4S avec une masse molaire égale approximativement 84,14 g/mol. C'est un liquide limpide incolore d'une densité de 1,05 g/cm³, d'un point d'ébullition de 84°C et d'une température de fusion de -30 °C. Le thiophène est souvent trouvé naturellement dans le pétrole à des concentrations de quelques pourcents. Par la réaction de polymérisation, le thiophène peut produire plusieurs composés tels que le mono-thiophène, le bi- thiophène...le polythiophène.

Les polymères à base de thiophène sont parmi les polymères les plus étudiés et les plus utilisés comme matériaux π -conjugués donneurs de type (P). La synthèse chimique du polythiophène a été reportée pour la première fois au début des années 80 par les groupes de Yamamoto [32] et Lin [33].

Les polymères conjugués [34] se caractérisent par l'alternance de simples (σ) et doubles (π) liaisons chimiques le long de la chaîne polymérique permettant la délocalisation d'électrons. Cette dernière est à l'origine du transfert de charges dans la molécule, conférant au polymère le caractère conducteur [35, 36]. Les unités constitutives sont le plus souvent des cycles ou hétérocycles aromatiques.

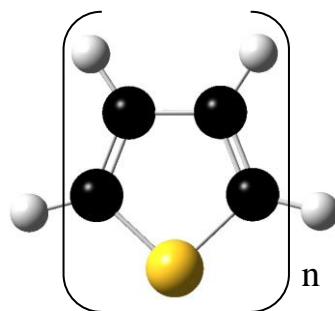


Figure V-1. Structures de molécule de thiophène

La longueur de conjugaison se traduit par l'augmentation de nombre de cycle représenté par (n). Cette longueur a une grande influence sur leurs propriétés structurales, optiques et électronique qui sont discutées dans le présent chapitre.

V.1.2 - Le fullerène C_{60}

Le fullerène est une molécule composée de carbone pouvant prendre une forme géométrique d'une sphère, d'un ellipsoïde, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. Les fullerènes sont similaires au graphite, composé de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate. Les fullerènes sont la troisième forme connue du carbone. C'est un composé solide, noir d'une formule brute C_{60} avec une masse molaire de 720,64 g/mole et un point de fusion de 280 °C. Du fait de sa forte affinité électronique, le C_{60} s'est imposé dans les cellules solaires organiques comme molécule acceptrice de type (N). De plus, sa structure sphérique lui confère une conductivité isotrope.

La forme la plus abondante contient 60 atomes de carbone (Figure V-2). Les premiers à avoir réussi la synthèse de fullerène sont Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley [37] ce qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996.

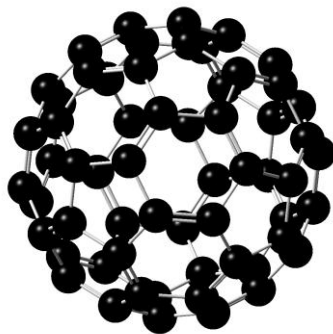


Figure V-2. Structures de molécule de fullerène

V.2 - Méthodologie et détail de calcul

Dans la présente étude, le calcul par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été effectué pour les polymères conjugués à base de thiophène $(C_4H_4S)_n$, où n désigne le nombre d'unités de thiophène ($n = 1$ à 11). Dans un premier temps, nous avons effectué des calculs utilisant la base B3LYP / 6-31G (d, p) dans le but d'obtenir les conformations optimisées les plus stables. On a choisi cette base car, selon Liu et al. [38], les calculs par B3LYP donnent des structures raisonnables. Les calculs ont été réalisés en utilisant le programme GAUSSIAN 09-D [39]. La visualisation des molécules après optimisation de la géométrie a été effectuée par le programme GaussView 05 [40].

Tous les calculs des structures moléculaires optimisées ont été réalisés utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [41, 42] combinée avec le jeu de base 6-31G (d, p). Pour les conditions aux limites périodiques (PBC) du système unidimensionnel (1D) et bidimensionnel (2D), la fonctionnelle d'échange-corrélation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [43-45] de l'approximation du gradient

généralisé (GGA) a été utilisée. Les énergies HOCO, LUCO et l'énergie de Gap des molécules étudiées ont été calculées et reportées.

Pour la détermination des propriétés optiques, l'énergie d'excitation et de spectres d'absorption UV-Vis des transitions singulier-singulier des molécules étudiées ont été simulées par la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle B3LYP combinée avec la base 6-31G (d, p).

Le choix de la TD-DFT est justifié car cette méthode est devenue parmi les approches les plus fiables pour le traitement théorique de processus électroniques d'excitation et par les travaux récents qui démontrent la bonne précision de cette méthode pour une large gamme de systèmes organiques [46-48].

La tension maximale de circuit ouvert (V_{co}) de la cellule solaire organique est liée à la différence entre HOMO du l'électrodonneur et de LUMO de électroaccepteur. Les valeurs de V_{co} peuvent calculé à partir de la formule empirique suivante [49] :

$$V_{co} = |E_{HOMO} (Donneur)| - |E_{LUMO} (Accepteur)| - 0,3 \quad (Eq. V.1)$$

Efficacité de collection de la lumière (LHE) des composés doit être aussi élevée que possible pour maximiser la réponse photoélectrique. Ici, LHE est exprimée par la relation suivante [50].

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad (Eq. V.2)$$

Où (f) est l'absorption (force d'oscillateur) des composés associée à λ_{max} . La force de l'oscillateur est directement dérivée des calculs TD-DFT.

V.3 - Résultats et discussions

V.3.1 - Structure

La structure géométrique des polymères π -conjugués a un impact important sur leurs structures électroniques qui dictent les caractéristiques du transport de charge ainsi que celles des spectres d'absorption et d'émission [51].

Les structures optimisées des composés étudiés sont illustrés dans la figure. V-3. Toutes les géométries des molécules ont été calculées avec la fonction hybride B3LYP combiné avec la base 6-31G(d,p). Les structures obtenues seront ensuite optimisées dans les condition périodiques (PBC) utilisant la base PBEPBE/6-31G(d,p). Les molécules optimisées obtenues dans le système unidimensionnel (1D) et bidimensionnel (2D) sont représentées respectivement dans la figure V-4 et V-5.

Les différentes optimisations de la géométrie des molécules étudiées montrent clairement la délocalisation des électrons (π) entre les différentes unités aromatiques. En revanche, les résultats d'optimisations pour tous les composés étudiés montrent que la structure plane est la plus stable dans tous les oligo- et polythiophenes.

Dans les cellules solaires organiques, le polymère est intégré sous forme de couches minces dont la structure géométrique joue un rôle primordiale dans le processus de fabrication. L'assemblage des polymères conjugués est influencé par l'encombrement stérique [49, 52] et les liaisons hydrogènes entre les groupements latéraux des chaînes [53-55]. De plus, la masse moléculaire des polymères déposés influence le degré de cristallinité des couches minces [56], les caractéristiques de l'empilement [57, 58] et les orientations des chaînes.

La présence du système d'électrons π , ou d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la (macro)molécule, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés [5] Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. Andrés-Jean Attias. Technique Ingénieur E 1862 (2002) 1-20.:

- L'existence de la conjugaison permet la propagation des influences électriques le long du squelette carboné; en particulier la déformabilité du nuage électronique π est particulièrement aisée ce qui conduit à une polarisabilité importante.
- La délocalisation des électrons π induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule, et inversement une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la conjugaison.
- Les matériaux conjugués absorbent fortement les rayonnements dans le visible et proche UV.

Une autre caractéristique de ces matériaux est la variation de certaines propriétés moléculaires avec la taille effective du système conjugué. Plus généralement, ceci signifie que les effets de la conjugaison ne se propagent que sur une distance caractéristique appelée longueur (effective) de conjugaison.

La stabilité des polymères conjugués utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques est un paramètre important car un polymère instable est facilement dégradable. Pour les composés étudiés la stabilité des molécules a été vérifiée par calcul de fréquences dont toutes les fréquences enregistrées sont positives (absence des fréquences imaginaires négative).

V.3.2 - Propriétés électroniques

V.3.2.1 - Niveaux énergétiques HOCO et LUCO

Il est très important d'analyser les orbitales cristallines occupées de plus haute énergie (HOCO) et les orbitales cristallines inoccupées de plus basse énergie (LUCO) pour ces composés, car ces derniers fournissent une indication qualitative rationnelle des propriétés d'excitation et de la capacité de transport des électrons et trous.

D'autre part, les niveaux d'énergie HOCO et LUCO des composés donneurs et accepteurs sont des facteurs très importants pour déterminer si le transfert de charge effective entre le donneur et l'accepteur aura lieu.

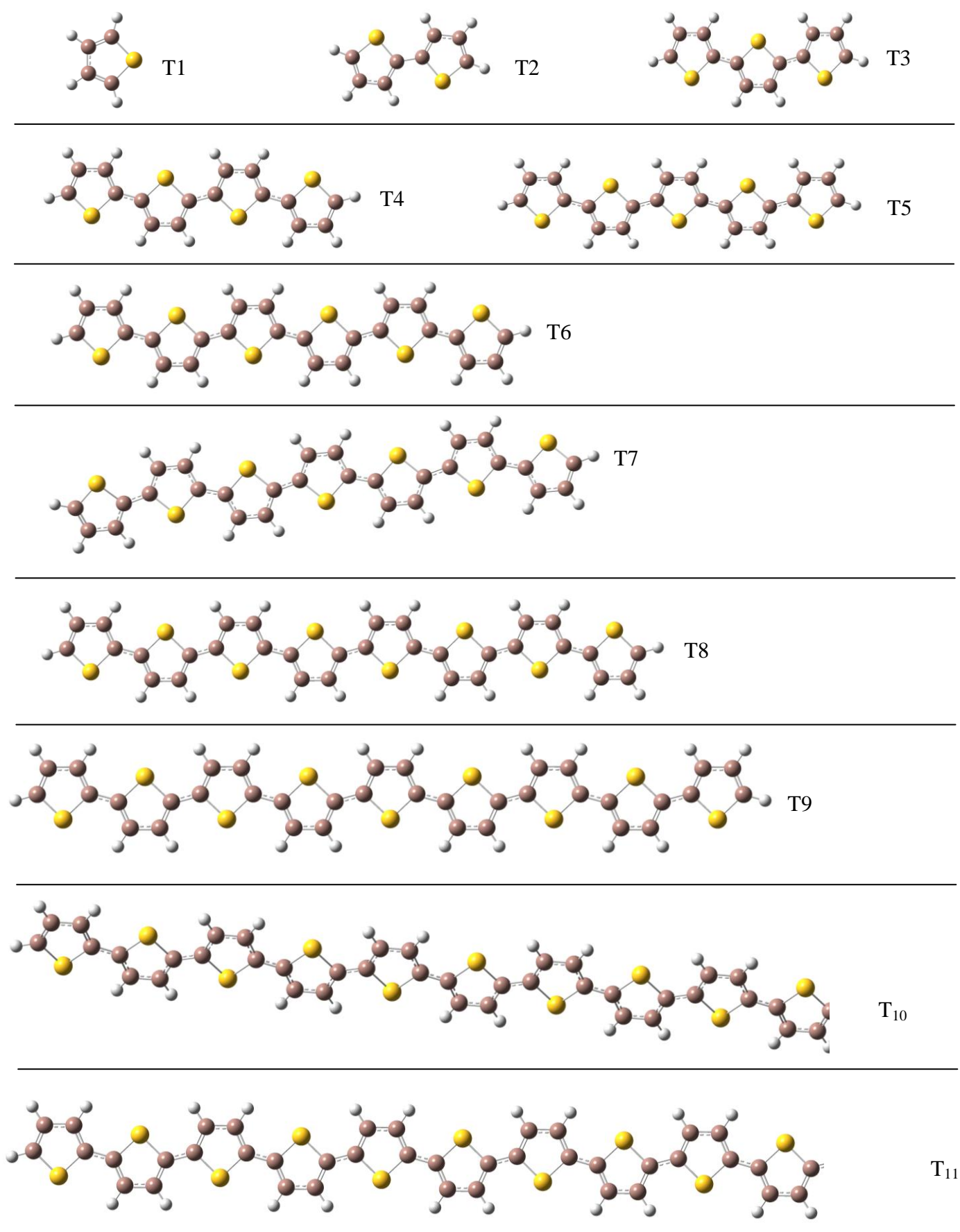


Figure V-3. Structures des molécules étudiées optimisées par B3LYP/6-31G(d,p)

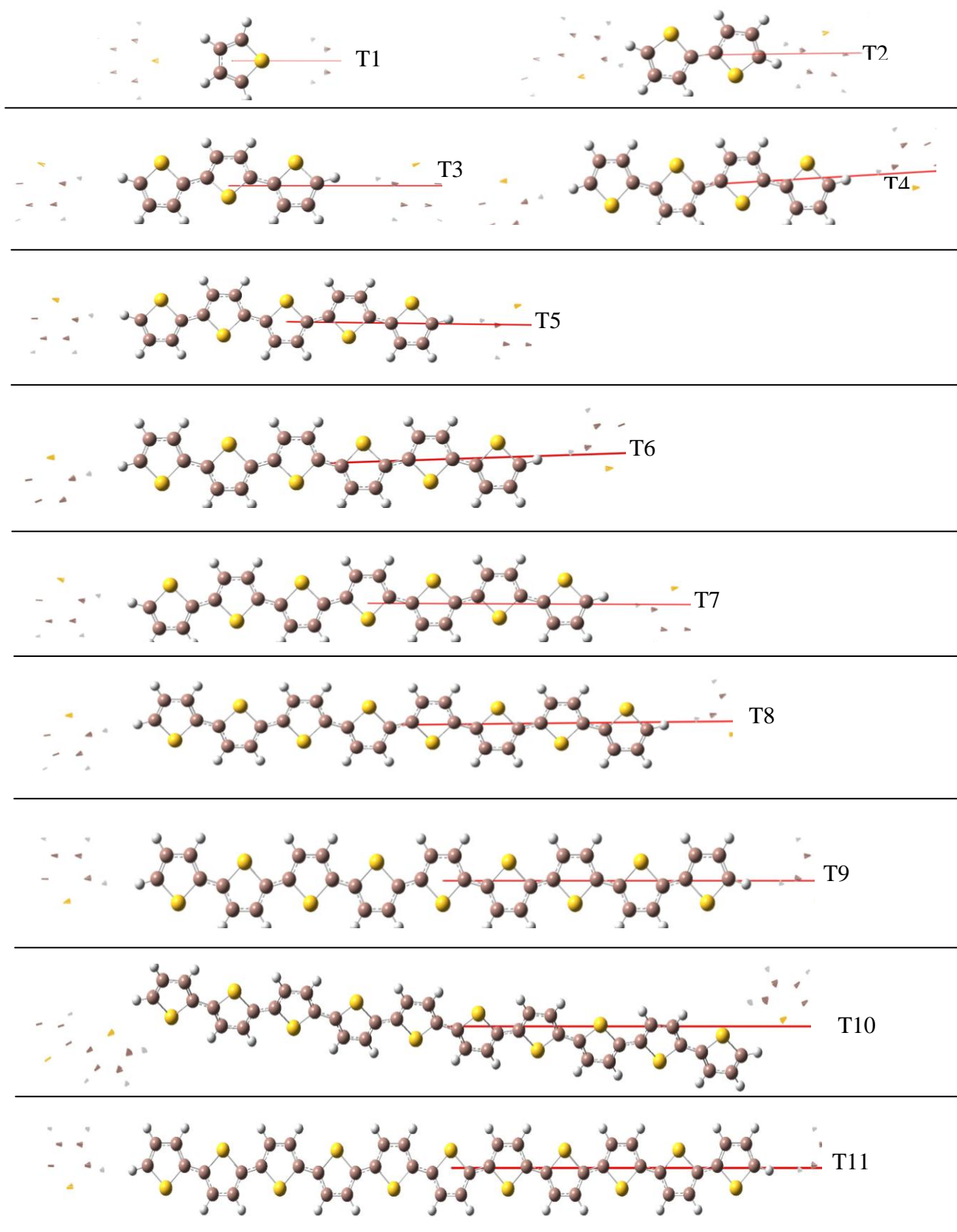


Figure V-4. Structures des molécules étudiées optimisées par PBE/PBE/6-31G(d,p) dans les conditions aux limites périodiques (1D-PBC)

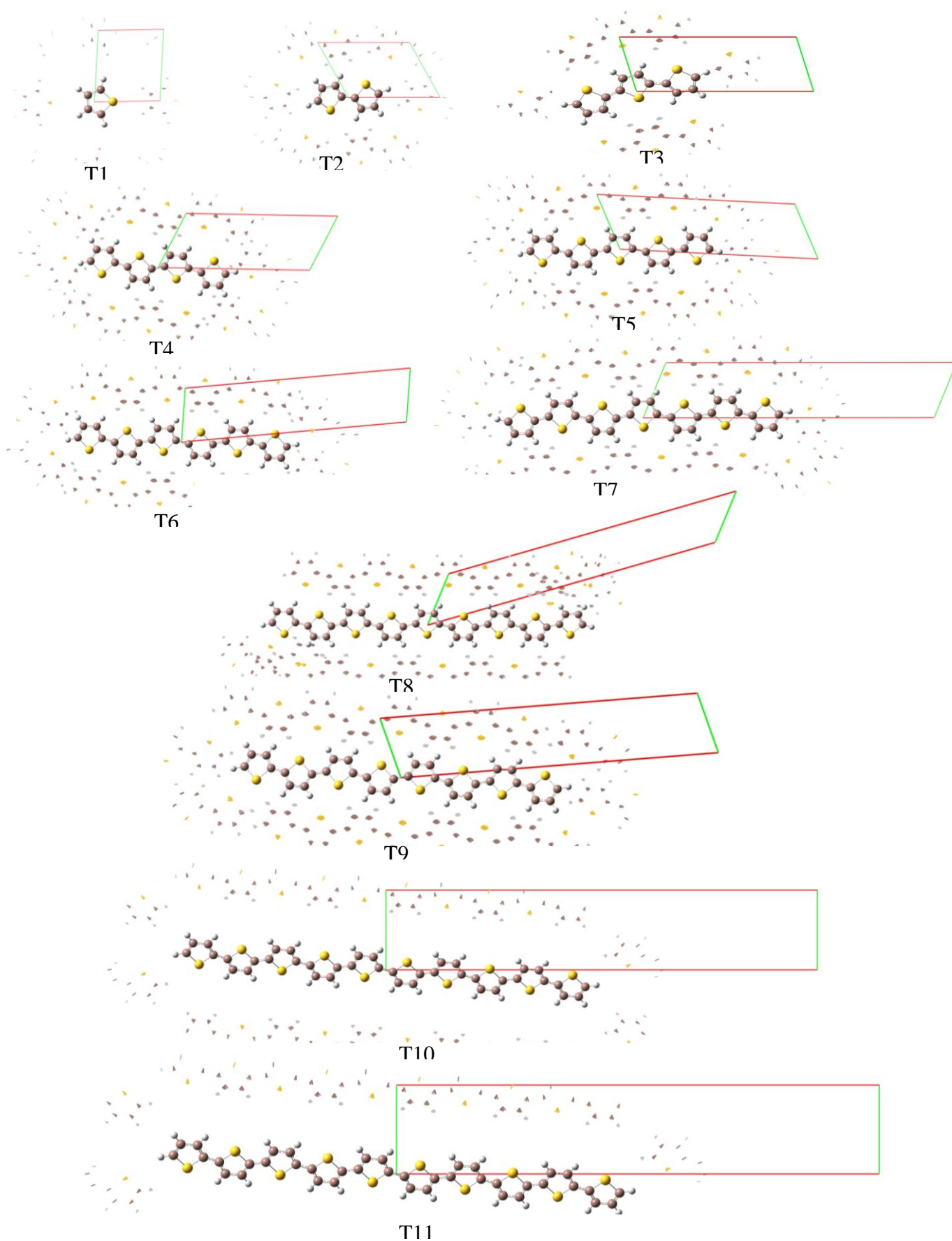


Figure V-5. Structures des molécules étudiées optimisées par PBE/PBE/6-31G(d,p) dans les conditions aux limites périodiques (2D-PBC)

Les surfaces d'isodensités des orbitales frontières HOCO et LUCO des composés étudiés pour les deux systèmes (1D) et (2D) sont présentés dans les figures V-6 et V-7. Les figures V-6 et V-7 montre que les orbitales HOCO et LUCO de toutes les molécules sont réparties sur l'ensemble des squelettes p-conjugué avec un caractère similaire, les orbitales HOCO présentent un caractère anti-liant entre deux fragments adjacents et un caractère liant au sein de chaque unité. Par contre les orbitales LUCO présentent un caractère liant entre les deux fragments adjacents. Il est à noter que les hétéroatomes ne présentent pas de lobes HOCO, cette observation a été déterminé par Brédas et al [59]. Dans les mêmes figures, il est clair que les orbitales HOCO se composent principalement de liaisons doubles C=C cycliques et les orbitales LUCO se composent principalement de liaisons simples C-C inter-cycliques. Les mêmes résultats ont été obtenus par Geoffrey Hutchison et al [52].

Les énergies calculées des orbitales HOCO sont de l'ordre de -5,54 eV à -4,14 eV pour le système 1D-PBC et -5,53 eV à -4,34 eV pour le système 2D-PBC. Cependant, les énergies calculées des orbitales HOCO sont dans l'ordre de -2,91 eV à -1,08 eV et -3,20 eV à -1,24 eV pour les systèmes 1D-PBC et 2D-PBC respectivement.

D'après le graphique représenté sur la figure V-8, l'énergie des orbitales HOCO augmente fortement pour les composés de $n = 1$ à $n = 4$ de nombre de cycle et augmente légèrement aux composés pour un nombre de cycle $n > 4$ et vice versa, l'énergie des orbitales LUCO diminue fortement dans la gamme de $n = 1$ à $n = 4$ de nombre de cycle et diminue légèrement pour $n > 4$. A noter que l'un des facteurs les plus importants qui augmente la probabilité de transfert d'un électron du matériau donneur qui est le thiophène au matériau accepteur qui est le fullerène dans notre cas est la différence des niveaux énergétique entre les LUCOs des deux matériaux.

Plus l'écart entre ces deux niveaux et grand plus cette probabilité est importante, mais cet écart doit être supérieur ou égal à l'énergie de liaison de l'exciton qui est de 0,3 eV [53]. Les valeurs de l'énergie LUCO et HOCO de fullerène utilisé dans nos calculs est -3,47 eV et 6,1 eV respectivement [54].

L'écart entre les niveaux LUMOs de matériaux donneurs et accepteurs sont représentés dans le tableau V-1.

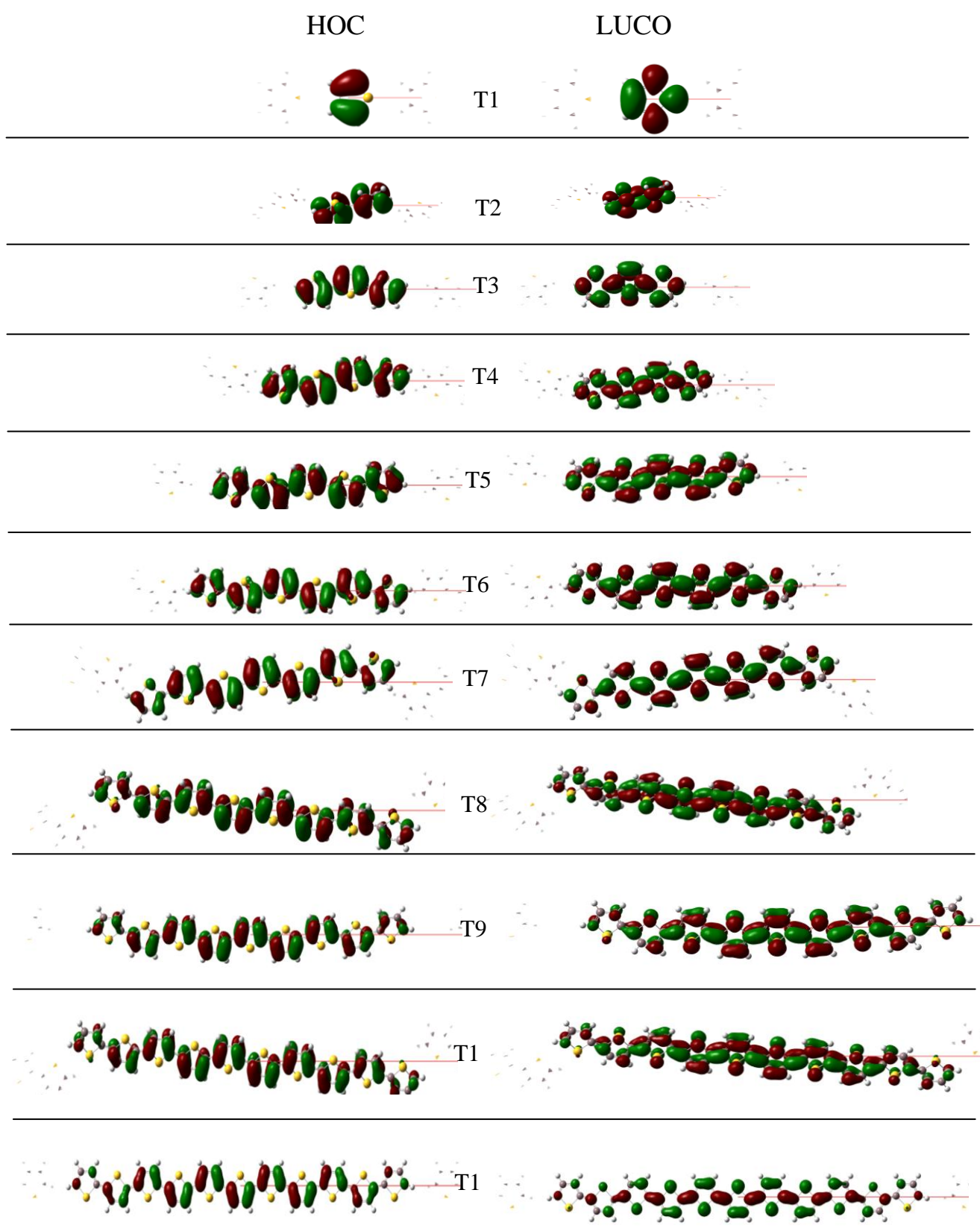


Figure V-6. Surfaces d'isodensités des orbitales frontières HOCO et LUCO des composés étudiés optimisées dans les conditions aux limites périodiques (1D-PBC)

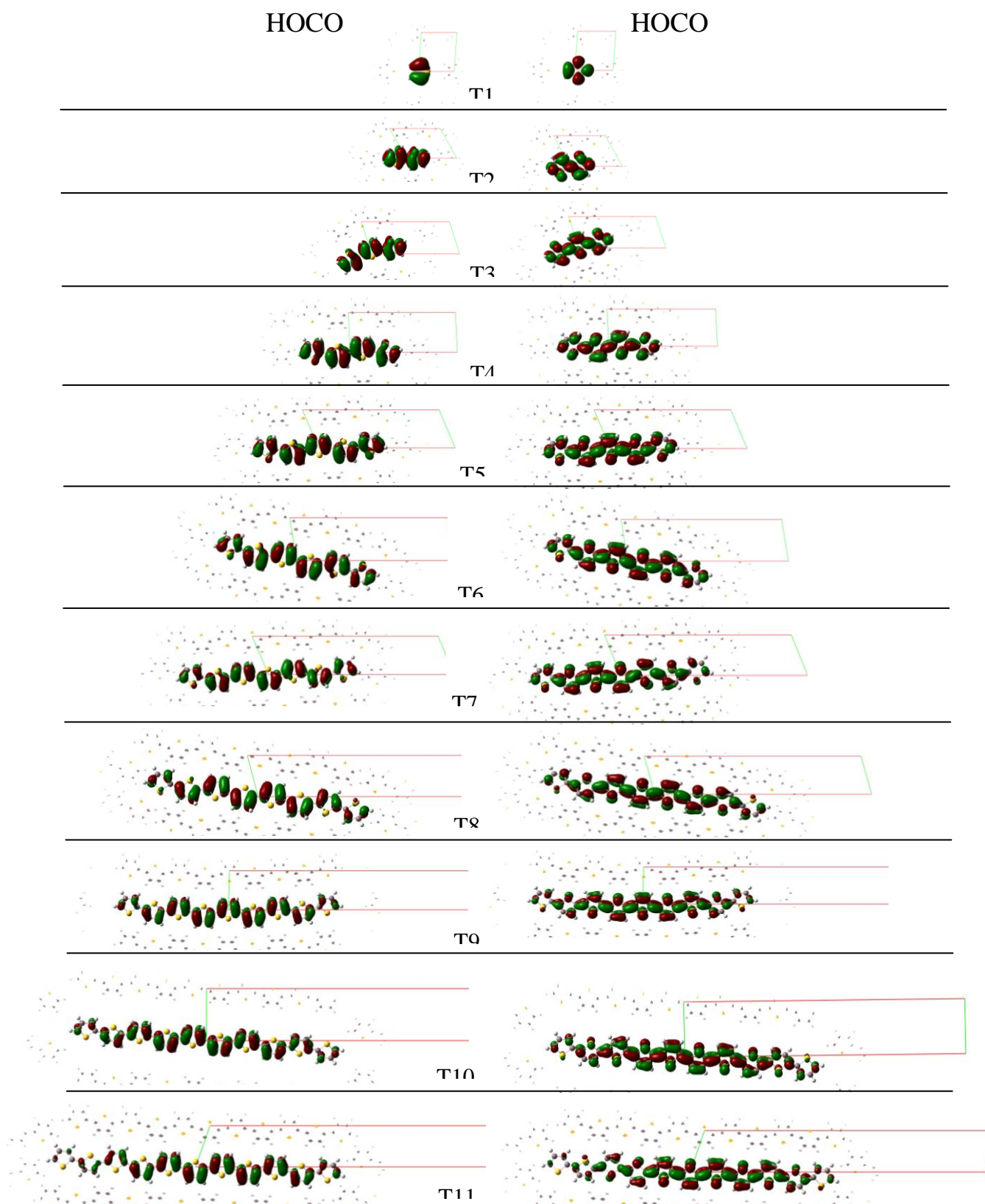


Figure V-7. Surfaces d'isodensités des orbitales frontières HOCO et LUCO des composés étudiés optimisées dans les conditions aux limites périodiques (2D-PBC)

Tableau V-1. LUMO de matériau donneur et écart énergétique par rapport à LUMO de matériau accepteur dans les deux systèmes 1D et 2D

Compound	n	LUCO (eV)		D (eV)	
		1D	2D	1D	2D
T ₁	1	-1,08	-1,24	2,52	2,36
T ₂	2	-2,08	-2,37	1,52	1,23
T ₃	3	-2,26	-2,47	1,34	1,13
T ₄	4	-2,57	-2,89	1,03	0,71
T ₅	5	-2,61	-3,15	0,99	0,45
T ₆	6	-2,78	-3,07	0,82	0,53
T ₇	7	-2,82	-3,07	0,78	0,53
T ₈	8	-2,86	-3,06	0,74	0,54
T ₉	9	-3,14	-3,15	0,46	0,45
T ₁₀	10	-3,14	-3,17	0,46	0,43
T ₁₁	11	-2,91	-3,20	0,69	0,4

D'après le tableau au dessus, le phénomène de transfert d'électrons est favorable pour tous les composés.

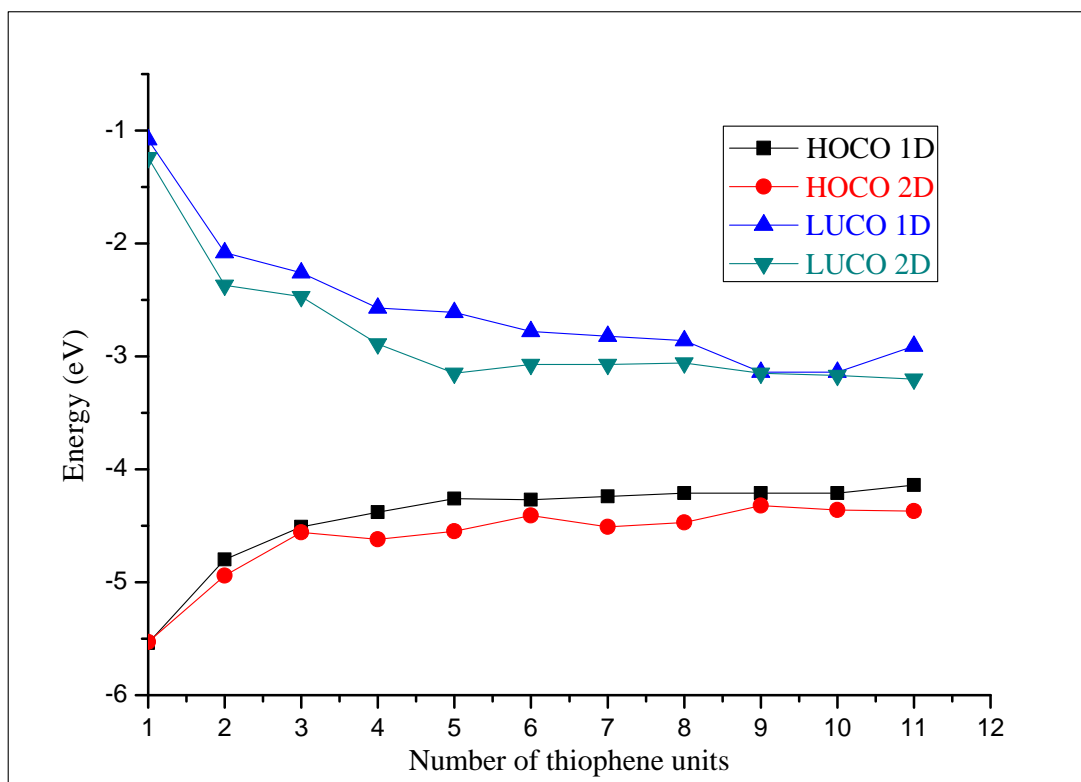


Figure V-8. Energies HOCO et LUCO tracées en fonction du nombre de cycle de thiophène calculées par PBE/PBE/631G (d, P) en utilisant 1D et 2D-PBC

V.3.2.2 - Energie de Gap

Dans la science des matériaux, la structure de bande est devenue un paramètre très important puisque l'énergie de Gap est l'un des facteurs les plus importants pour le contrôle des propriétés physiques des cellules solaires. Dans les polymères conjugués, l'énergie de Gap est gouvernée par leurs structures chimiques. Leur valeur peut être définie par la différence entre la plus basse énergie de la bande de conduction et la plus haute énergie dans la bande de valence.

Les énergies de Gap des molécules sont présentées dans la figure V-9 et leurs valeurs correspondantes sont données dans le tableau V-2.

Pour le système 1D-PBC, l'énergie de Gap calculée des composés étudiés diminue progressivement avec le nombre de cycles passant de $n = 1$ à $n = 10$. Jenkins et al. ont également souligné que l'écart d'énergie est diminuée lorsque la chaîne est allongée [55]. La même observation a été notée pour le système 2D-PBC, dont l'énergie de Gap diminue pour les composés de $n = 1$ à $n = 6$.

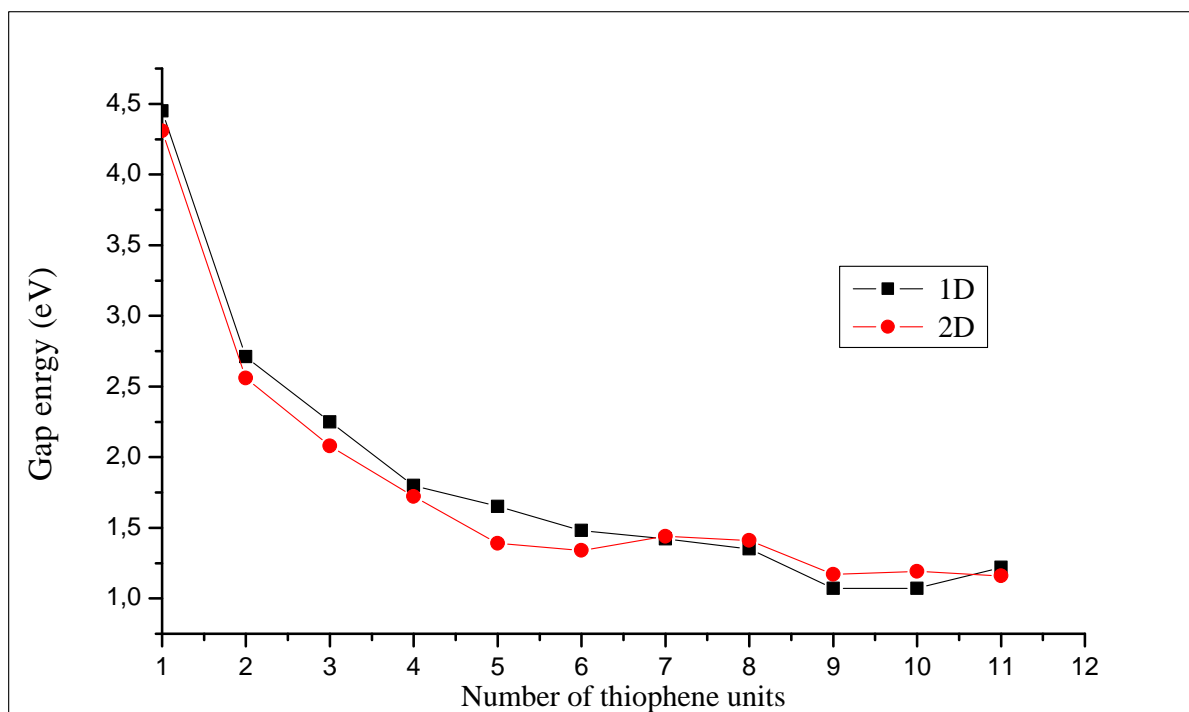


Figure V-9. Energies de Gap tracées en fonction du nombre de cycle de thiophène calculées par PBEPBE/631G (d, P) en utilisant 1D et 2D-PBC

Lorsque le squelette d'un polymère conjugué est tordu, le chevauchement des orbitales (π) diminue, ce qui entraîne une diminution de la longueur effective de la conjugaison qui est le cas des composés $n = 7$ à $n = 11$. D'autre côté, les interactions inter-chaînes ont aussi un effet important sur les propriétés électroniques des polymères conjugués. En outre, de fortes interactions des empilements (π - π) conduisent à des changements significatifs de la bande interdite. La taille et la direction de ces changements dépendent fortement de l'orientation relative des chaînes voisines [56, 57].

Le calcul théorique de l'énergie de gap des composés étudiés donne des valeurs comprises entre 1,07 eV et 2,71 eV et de 1,16 eV et 2,56 eV pour les systèmes 1D-PBC et 2D-PBC respectivement avec un nombre de cycle $n > 1$. L'étude expérimentale de Chung et al a donné des valeurs entre 2.0 eV et 2.2 eV [58]. Il est important de noter que les polymères de faible énergie de Gap sont les plus répondus aux applications dans les cellules solaires [60] car le polymère peut absorber plus d'énergie solaire.

Pour une cellule solaire plus performante, la partie la plus importante du spectre du rayonnement solaire devrait être couvert et efficacement absorbé par les matériaux utilisés qui ont une énergie de gap comprise entre 1 eV et 2 eV [61].

Les valeurs les plus élevées de l'énergie de Gap sont ceux obtenus pour le monothiophène, 4,45 eV pour le système 1D-PBC et 4,31 eV pour le système 2D-PBC. Ces valeurs sont réduites de 1,74 eV pour le bithiophène et de 2,2 eV pour le trithiophène. Les valeurs calculées de mono-, bi- et trithiophène sont approximativement similaires à ceux obtenus par Simon et al [62] 4,49 eV, 2,93 eV et 2,21 eV respectivement.

Les études théoriques de polymères extrapolent généralement des propriétés d'oligomères vers une longueur de chaîne infinie [63, 64].

En général, une telle approche devrait être similaire à l'aide de l'approximation des conditions aux limites périodiques (PBC).

L'énergie de Gap de la chaînes infinies d'un polymère est peut être déterminée en traçant le graphe qui représente l'énergie de Gap en fonction de l'inverse du nombre (N_c) des atomes de carbone le long de la chaîne conjuguée et en extrapolant ce nombre à l'infini selon l'équation linéaire suivante [14]:

$$E_g(N_c) \approx a/N_c + b \quad (\text{Eq. V.3})$$

(b) est déterminé par régression linéaire, il représente l'énergie de Gap pour une chaîne infinie.

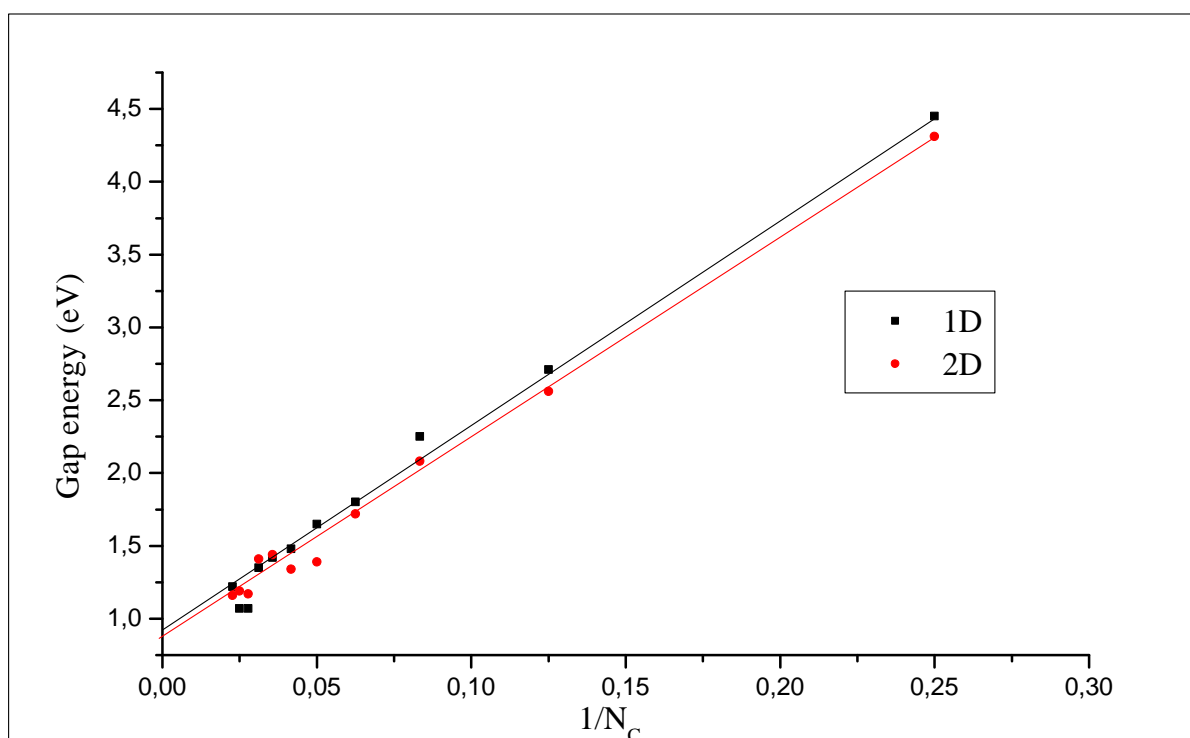


Figure V-10. Energies de Gap tracées en fonction de l'inverse du nombre (N_c) des atomes de carbone le long de la chaîne conjuguée calculées par PBE/PBE/631G (d, P) en utilisant 1D et 2D-PBC

Selon le graphique de la figure V-10, l'énergie de gap est extrapolée à 0,93 eV pour le système 1D-PBC et 0,88 eV pour le système 2D-PBC.

V.3.2.3 - Tension de circuit ouvert

La tension maximale de circuit ouvert (V_{co}) de la cellule solaire est liée à la différence entre l'énergie de l'orbitale (HOMO) du l'électrodonneur (nos molécules étudiées) et l'énergie de l'orbitale (LUMO) de l'électroaccepteur [65] (C_{60} dans notre cas).

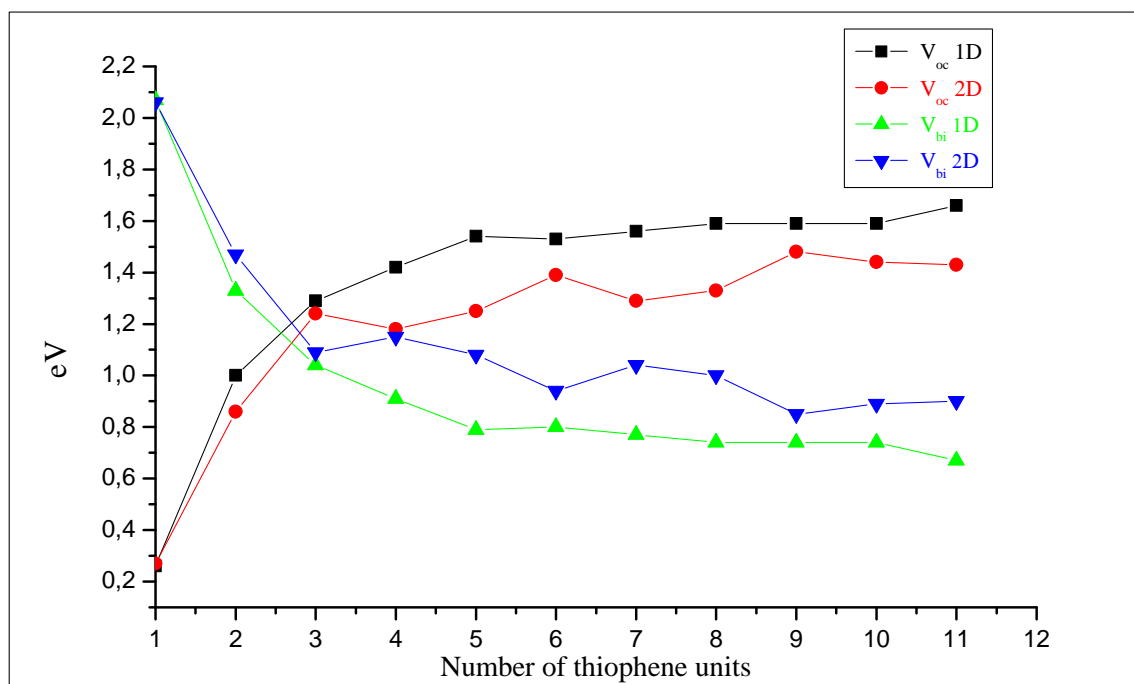


Figure V-11. Tension de circuit ouvert (V_{co}) et potentiel interne (V_{bi}) tracés en fonction du nombre de cycle de thiophène calculées par PBEPBE/631G (d, P) en utilisant 1D et 2D-PBC

La figure V-11 montre que la valeur de (V_{co}) augmente avec l'augmentation de nombre de cycle, à l'inverse de la variation du paramètre V_{bi} qui diminue avec le nombre de cycle.

La tension de circuit ouvert, V_{co} , est liée au potentiel interne notée (V_{bi}) (built-in voltage) appelée aussi tension de diffusion de la jonction, qui est principalement déterminé par l'écart de l'énergie relatif entre l'énergie de l'orbitale HOMO du donneur et celle de l'orbitale LUMO de l'accepteur.

Pour une cellule solaire, le potentiel interne (V_{bi}) est généralement décrit comme une limite supérieure de la tension de circuit ouvert pour la cellule sous illumination. Leurs valeurs sont comprises entre 0,67 eV et 2,07 eV pour le système 1D-PBC et entre 0,85 eV et 2,06 eV pour le système 2D-PBC.

Tableau.V.2 Energies HOCO, LUCO, énergie de Gap, tension de circuit ouvert (V_{co}) et potentiel interne (V_{bi}) des composés étudiés par PBEPBE/6-31G(d,p) en utilisant 1D et 2D-PBC.

Compound	n	HOCO (eV)		LUCO (eV)		Gap (eV)		V_{co}/C_{60} (eV)		V_{bi} (eV)	
		1D	2D	1D	2D	1D	2D	1D	2D	1D	2D
T ₁	1	-5,54	-5,53	-1,08	-1,24	4,45	4,31	0,26	0,27	2,07	2,06
T ₂	2	-4,80	-4,94	-2,08	-2,37	2,71	2,56	1	0,86	1,33	1,47
T ₃	3	-4,51	-4,56	-2,26	-2,47	2,25	2,08	1,29	1,24	1,04	1,09
T ₄	4	-4,38	-4,62	-2,57	-2,89	1,80	1,72	1,42	1,18	0,91	1,15
T ₅	5	-4,26	-4,55	-2,61	-3,15	1,65	1,39	1,54	1,25	0,79	1,08
T ₆	6	-4,27	-4,41	-2,78	-3,07	1,48	1,34	1,53	1,39	0,8	0,94
T ₇	7	-4,24	-4,51	-2,82	-3,07	1,42	1,44	1,56	1,29	0,77	1,04
T ₈	8	-4,21	-4,47	-2,86	-3,06	1,35	1,41	1,59	1,33	0,74	1
T ₉	9	-4,21	-4,32	-3,14	-3,15	1,07	1,17	1,59	1,48	0,74	0,85
T ₁₀	10	-4,21	-4,36	-3,14	-3,17	1,07	1,19	1,59	1,44	0,74	0,89
T ₁₁	11	-4,14	-4,37	-2,91	-3,20	1,22	1,16	1,66	1,43	0,67	0,9

n : nombre d'unité de thiophene

V.3.2.4 - Moment dipolaire, polarisabilités et hyperpolarisabilités

En raison de la symétrie des composés correspondant à un nombre pair de cycle, les valeurs du moment dipolaire sont très petites, pour les autres composés correspondant à un nombre impair de cycle (non symétrique), les valeurs sont proches de 0,62 Deby. Généralement, les orientations des chaînes de polymère sont les paramètres les plus importants qui affectent les propriétés de transport de charges électriques. La

conductivité électrique de leurs chaînes est modifiée lors de son orientation, et par conséquent leurs symétries et leurs interactions non isotropes changes [66].

Les valeurs de polarisabilités (α) et hyperpolarisabilités (β) pour tous les composés ont été calculés et indiqué dans le Tableau V-3. En se basant sur la figure V-12, on peut affirmer que, avec une augmentation du nombre de cycle, les valeurs de polarisabilité augmentent.

D'autre part, l'augmentation de la longueur de chaîne d'un polymère conjugué (ou la longueur du système de π -conjugué) augmente les valeurs de polarisabilité du polymère. Bartkowiaks et al [67] ont montré que la longueur de la liaison conjuguée en tant que paramètre lié à la structure moléculaire influence fortement les valeurs de la polarisabilité et hyperpolarisabilité linéaire des composés organiques ayant un système d'électrons π -délocalisé.

Tableau .V.3 Moment dipolaire (μ), polarisabilité (α), hyperpolarisabilité (β), l'énergie d'excitation (E_e), forces oscillateur (f), Longueur d'onde (λ_{\max}) et l'efficacité de collection de la lumière (LHE) des composés étudiés obtenus par la méthode TD-DFT utilisant 1D et 2D-PBC-PBC.

Compound	n	μ (Deby)	α (eV)	β (a.u.)	E_e (eV)	f	λ_{\max} (nm)	LHE
T ₁	1	0,62	1,85	21,08	4,35	0	284,83	0
T ₂	2	0,0004	4,26	0,0028	3,47	0,43	357,00	0,63
T ₃	3	0,63	7,47	501,38	2,85	0,84	434,36	0,85
T ₄	4	0,0003	11,45	0,00002	2,49	1,28	497,39	0,94
T ₅	5	0,63	16,05	1055,74	2,25	1,72	550,84	0,98
T ₆	6	0,0006	21,14	0,74	2,08	2,14	596,67	0,99
T ₇	7	0,58	28,25	2199,94	1,95	2,54	635,83	0,99
T ₈	8	0,0002	32,33	0,27	1,85	2,93	669,04	0,99
T ₉	9	0,63	38,25	1193,88	1,78	3,30	696,87	0,99
T ₁₀	10	0,001	43,24	0,030	1,72	3,65	720,02	0,99
T ₁₁	11	0,63	50,50	1172,24	1,67	3,99	739,58	0,99

n: nombre d'unité de thiophene

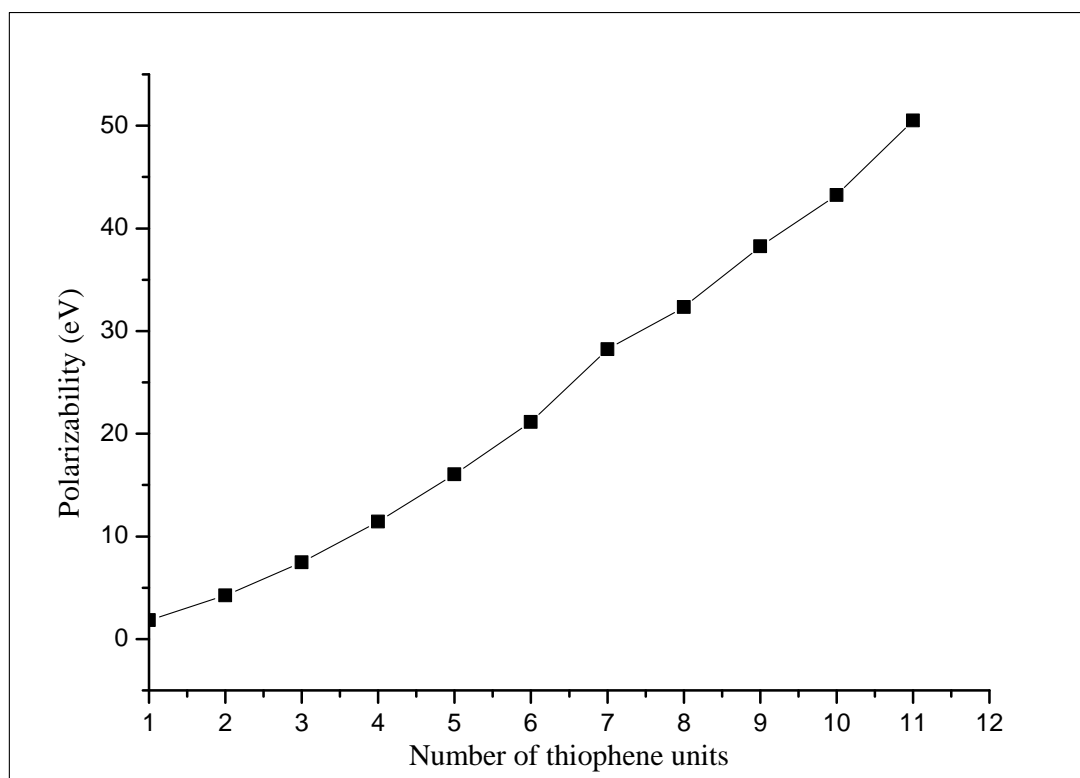


Figure V-12. Polarisabilité tracée en fonction du nombre de cycle de thiophène calculée par TD-DFT

V.3.3 - Propriétés optiques

V.3.3.1 - Energie d'excitation

Lorsqu'un polymère organique conjugué interagit avec de la lumière visible, l'énergie de l'onde électromagnétique est parfois suffisante pour faire passer un électron (π) d'un niveau occupé de la bande de valence du polymère vers un niveau inoccupé de la bande de conduction. Donc, l'excitation à l'état S_1 correspond presque exclusivement à la transition d'un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO et par conséquent, nous sommes en présence d'un processus de photo-excitation engendré par la promotion d'un des deux électrons de spins opposés depuis son état fondamental vers un premier état excité [68]. Ce processus conduit à la création d'un exciton qui migre sur la chaîne polymérique conjuguée.

Les énergies d'excitations représentées dans la figure V-13 diminue progressivement avec l'augmentation de nombre de cycle.

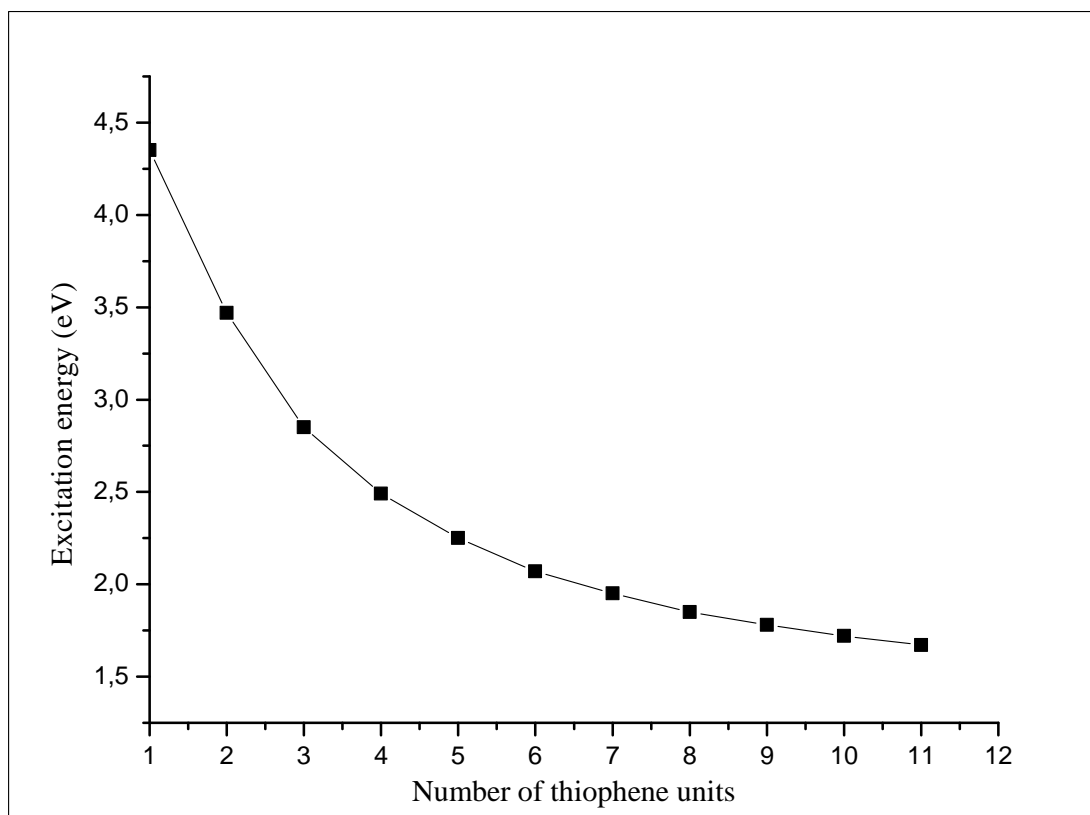


Figure V-13. Energie d'excitation tracée en fonction du nombre de cycle de thiophène calculée par TD-DFT

V.3.3.2 - Force d'oscillateur

La force d'oscillateur traduit la probabilité de transition optique depuis un état initial (la bande de valence) à un état final (la bande de conduction), elle dépend du recouvrement spatial des fonctions d'onde de l'électron et du trou [69].

La figure V-14 montre que cette force augmente d'une façon quasi-linéaire avec le nombre de cycle (n). Cette augmentation est due au recouvrement des orbitales (π) qui lui-même augmente avec la longueur de la chaîne conjuguée.

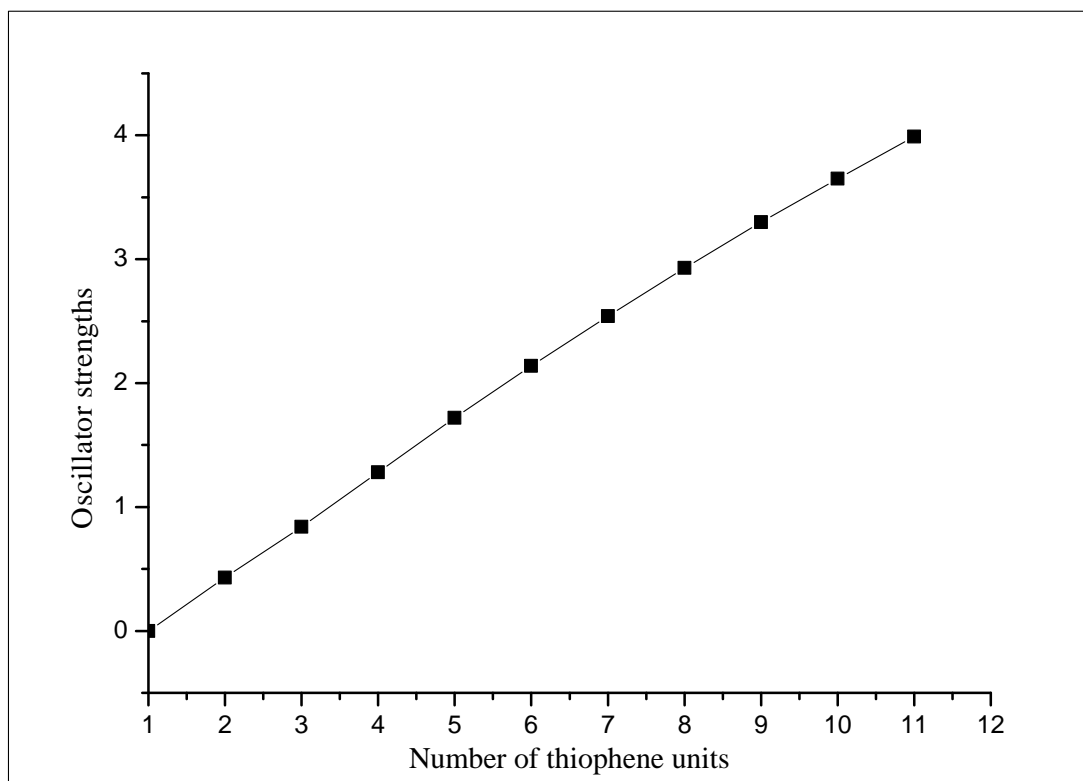


Figure V-14. Force d'oscillateur tracé en fonction du nombre de cycle de thiophène calculée par TD-DFT

V.3.3.3 - Absorption

Présenté dans la figure V-15, les spectres d'absorptions théorique sont calculés en appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Les absorptions maximales dans le spectre UV/VIS sont dominées par les transitions HOMO→LUMO ($\pi\rightarrow\pi^*$). En outre, la propriété d'absorption est un facteur important pour l'application des matériaux dans le photovoltaïque, et il est à noter qu'un bon matériau photovoltaïque doit avoir des larges et fortes caractères visibles d'absorption.

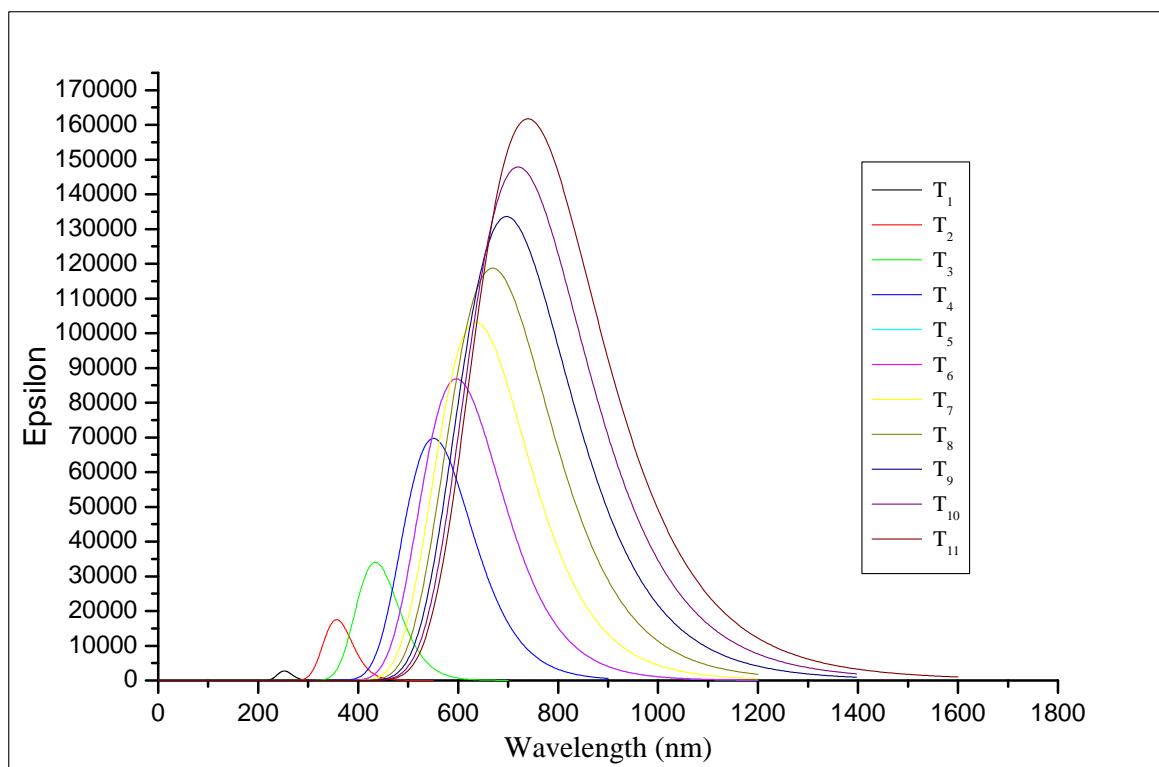


Figure V-15. Spectres UV-Vis des composés étudiés calculés par TD-DFT

Les longueurs d'ondes d'absorption de la transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$ augmentent progressivement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne conjuguée (Figure V-16).

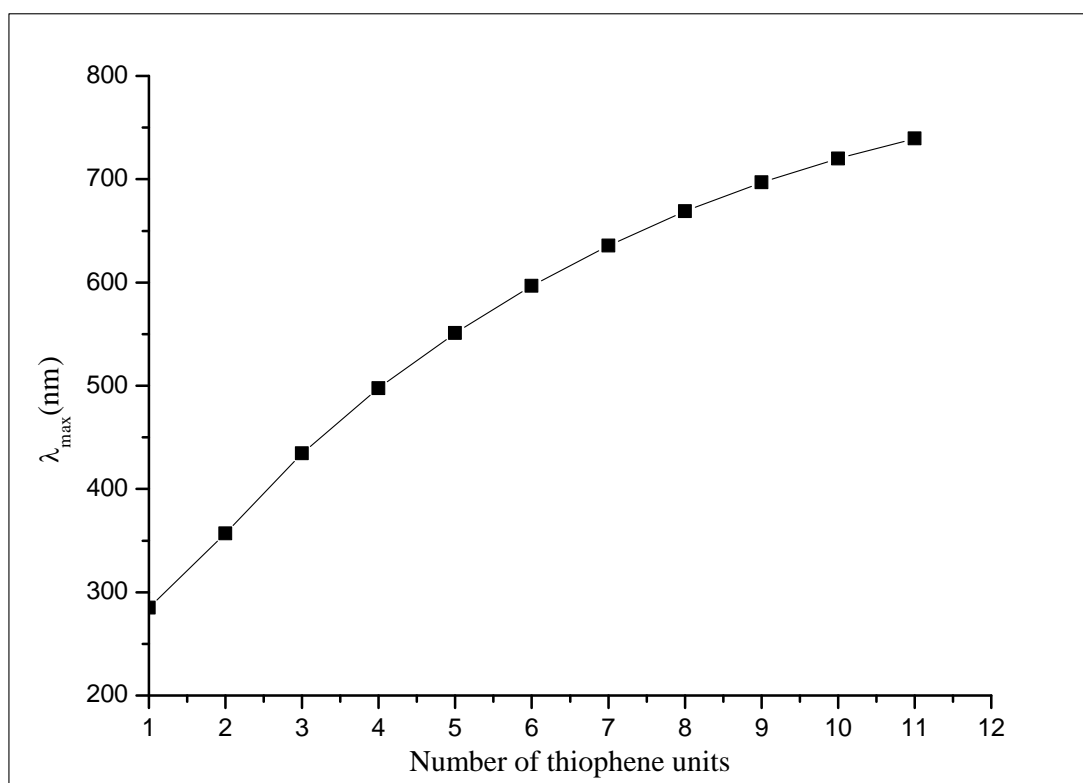


Figure V-16. Longueur d'onde (λ_{\max}) tracée en fonction du nombre de cycle de thiophène calculée par TD-DFT

La longueur d'onde (λ_{\max}) calculée pour les composés étudiés augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne conjuguée. Cet effet bathochrome en plus de la longueur de conjugaison, il est évidemment dû au couplage électronique inter-chaîne [70].

V.3.3.4 - L'efficacité de collection de la lumière

L'efficacité de collection de la lumière (LHE) est un bon indicateur pour l'efficacité de conversion du photon incident à l'électron (IPCE). La figure V-17 montre que, pour $n = 1$ à $n = 4$, (LHE) augmente légèrement. Cependant, pour $n > 4$, la valeur de (LHE) reste constante, elle est proche de 0,99. Par conséquent, les composés ayant $n > 4$ donnent un photocourant similaire.

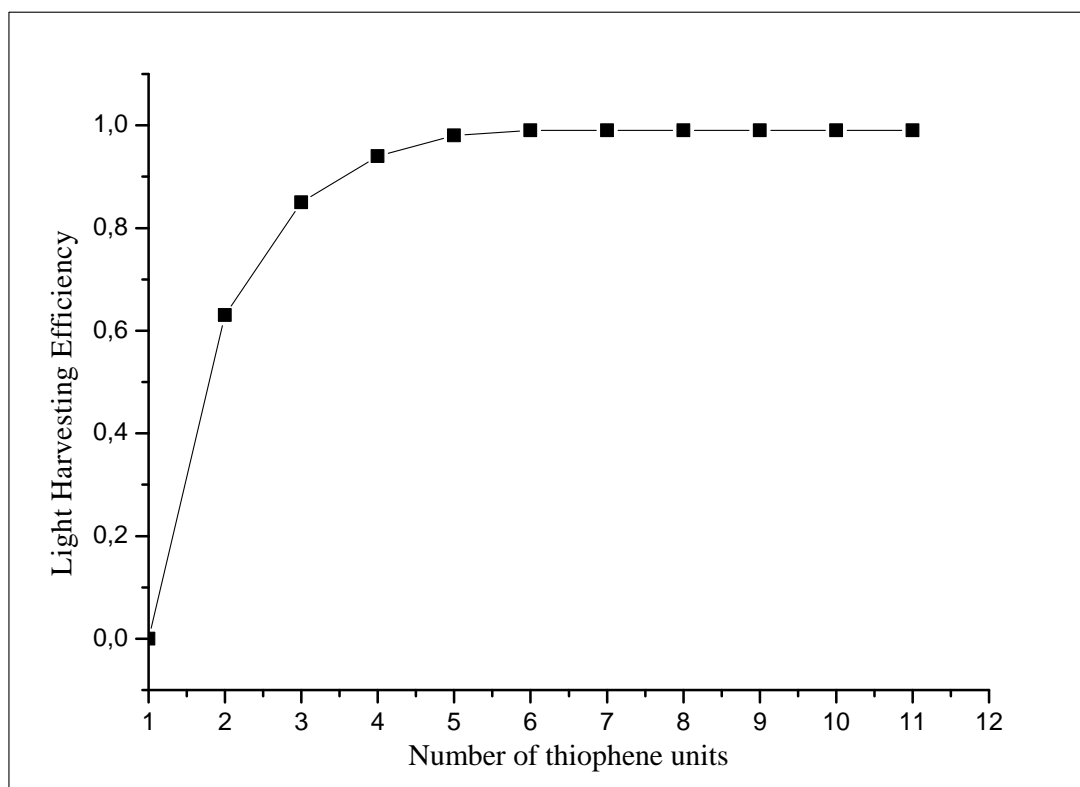


Figure V-17. Force d'oscillateur tracé en fonction du nombre de cycle de thiophène calculée par TD-DFT

V.4 - Conclusion

Cette étude est une analyse théorique des propriétés géométriques, optiques, et électroniques de divers composés basés sur le thiophène, qui montre l'effet du nombre de cycle sur les propriétés structurales et optoélectroniques de ce matériau. Des calculs théoriques de structures optimisées ont été réalisés en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) dans les conditions aux limites périodiques pour les dimensions 1D et 2D, où la formulation de Perdew-Burke-Eenzerhof (PBE) a été employée.

Les valeurs calculées des énergies HOCO, LUCO, l'énergie de Gap et de V_{co} des molécules étudiées peuvent donner une idée sur leurs propriétés optoélectroniques. Nous avons également constaté que changer le nombre d'unités de thiophène peut efficacement moduler les propriétés électroniques et optiques de ces composés. Les propriétés optiques ont été simulées en utilisant la DFT dépendant du temps (TD-DFT) avec la fonctionnelle B3LYP combiné avec la base 6-31G(d, p).

Nos résultats prouvent que ce procédé de calculs théoriques peut être utilisé pour prévoir les propriétés optoélectroniques d'autres composés organiques, et concevoir plus loin des futurs matériaux pour l'application aux cellules solaires à base de molécules organique. En outre, le calcul PBC démontre une approche puissante et peut être employé comme système modèle pour comprendre la relation entre les propriétés opto-électroniques et la structure moléculaire.

Références bibliographiques

- [1] P.L.T.A. Boudreault, A. Najari, M. Leclerc, *Chem. Mater.*, 23 (2010) 456–469.
- [2] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardia, N. Camaioni, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 285-310.
- [3] H.-C. Liao, C.-C. Ho, C.-Y. Chang, M.-H. Jao, S.B. Darling, W.-F. Su, *Mater. Today*, 16 (2013) 326-336.
- [4] J. You, L. Dou, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, *Prog. Polym. Sci.*, 38 (2013) 1909-1928.
- [5] L.-M. Chen, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, *Adv. Mater.*, 21 (2009) 1434-1449.
- [6] C. Yi, X. Gong, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2 (2013) 125-131.
- [7] R. Service, *Science (New York, NY)*, 332 (2011) 293.
- [8] M. Hosoya, H. Oooka, H. Nakao, T. Gotanda, S. Mori, N. Shida, R. Hayase, Y. Nakano, M. Saito, Organic thin film photovoltaic modules, in: *Proceedings, 93rd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 2013*, pp. 21-37.
- [9] M. Jaiswal, R. Menon, *Polym. Int.*, 55 (2006) 1371-1384.
- [10] S.A. Jenekhe, S. Yi, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 2635-2637.
- [11] M. Granstrom, K. Petritsch, A.C. Arias, A. Lux, M.R. Andersson, R.H. Friend, *Nature*, 395 (1998) 257-260.
- [12] J. Cornil, D. Beljonne, J.-P. Calbert, J.-L. Brédas, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 1053–1067.
- [13] C. Risko, M.D. McGehee, J.L. Bredas, *Chem. Sci.*, 2 (2011) 1200-1218.
- [14] S. Yang, P. Olishevski, M. Kertesz, *Synth. Met.*, 141 (2004) 171-177.
- [15] J. Gierschner, J. Cornil, H.J. Egelhaaf, *Adv. Mater.*, 19 (2007) 173-191.
- [16] J. Casanovas, C. Alemán, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 4823-4830.
- [17] S.C. Price, A.C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, W. You, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 4625-4631.
- [18] G. Dennler, M.C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf, C.J. Brabec, *J. Adv. Mater.*, 20 (2008) 579-583.
- [19] M.C. Scharber, D. Wuhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.L. Brabec, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 789-794.
- [20] K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4533-4542.

- [21] C.P. Chen, S.H. Chan, T.C. Chao, C. Ting, B.T. Ko, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 12828-12833.
- [22] S.H. Chan, C.P. Chen, T.C. Chao, C. Ting, C.S. Lin, B.T. Ko, *Macromolecules*, 41 (2008) 5519-5526.
- [23] C.Y. Yu, C.P. Chen, S.H. Chan, G.W. Hwang, C. Ting, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 3262-3269.
- [24] J.P. Lu, F.S. Liang, N. Drolet, J.F. Ding, Y. Tao, *Chem. Commun.*, (2008) 5315-5317.
- [25] J.H. Tsai, C.C. Chueh, M.H. Lai, C.F. Wang, W.C. Chen, B.T. Ko, C. Ting, *Macromolecules*, 42 (2009) 1897-1905.
- [26] M.H. Lai, C.C. Chueh, W.C. Chen, J.L. Wu, F.C. Chen, *J. Polym. Sci. Part A*, 47 (2008) 973-985.
- [27] M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. Lüth, D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 61 (2000) 97-105.
- [28] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.S. Ha, M. Ree, *Nat. Mater.*, 55 (2006) 197 - 203.
- [29] J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger, G.C. Bazan, *Nat. Mater.*, 6 (2007) 497-500.
- [30] W.Y. Wong, X.-Z. Wang, Z. He, A.B. Djuri, C.-T. Yip, K.-T. Cheung, H. Wang, C.S.K. Mak, W.-K. Chan, *Nat. Mater.*, 6 (2007) 521-527.
- [31] Y.-J. Chen, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.*, 109 (2009) 5868-5923.
- [32] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18 (1980) 9-12.
- [33] J.W.-P. Lin, L.P. Dudek, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18 (1980) 2869-2873.
- [34] C. Stephan, T. Nguyen, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, *Synthetic Metals*, 108 (2000) 139-149.
- [35] M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, P. Gomez-Romero, *Polymer*, 48 (2007) 5279-5288.
- [36] E. Mulazzi, R. Perego, H. Aarab, L. Mihut, E. Faulques, S. Lefrant, J. Wéry, *Synthetic Metals*, 154 (2005) 221-224.

- [37] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, 318 (1985) 162-163.
- [38] J.-H. Lii, B. Ma, N.L. Allinger, *J. Comput. Chem.*, 20 (1999) 1593-1603.
- [39] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A.J. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, M.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, in: *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, USA, 2009.
- [40] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView*, in: *Shawnee Mission, KS, Semichem Inc*, 2009.
- [41] P. Hohenbergand, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864-876.
- [42] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1133-1138.
- [43] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865-3868.
- [44] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.A. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008) 136406.
- [45] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, M. Ernzerhof, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2009) 136406.
- [46] A. Rosa, E.J. Baerends, S.J.A. van Gisbergen, E. van Lenthe, Y.A. Groeneveld, J.G. Snijders, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 10356-10365.
- [47] C. Adamo, V. Barone, *Theor. Chem. Acc.*, 105 (2000) 169-172.
- [48] P. Boulet, H. Chermette, C. Daul, Gilardoni, F. Rogemond, J. Weber, G. Zuber, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 885-894.
- [49] G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.*, 21 (2009) 1323-1338.
- [50] H.S. Nalwa, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, San Diego CA, 2001.
- [51] M. MAILLARD, *Etude ab initio des propriétés électroniques et optiques d'un système donneur-accepteur organique utilise dans les cellules photovoltaïques*, in: *Ecole polytechnique de Montréal, Montréal, Canada*, 2012.
- [52] G.R. Hutchison, M.A. Ratner, T.G. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 16866-16881.

- [53] M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger, C. Brabec, *Adv Mater*, 18 (2006) 789-794.
- [54] H. Sadki, S. Chtita, M.N. Bennani, T. Lakhlifi, M. Bouachrine, (2014).
- [55] I.H. Jenkins, U. Salzner, P.G. Pickup, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2444-2450.
- [56] J. Cornil, D.A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, J.L. Bredas, *J Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 1289-1299.
- [57] J. Cornil, D.A. dos Santos, R. Silbey, J.L. Brédas, *Synth. Met.*, 101 (1999) 492-495.
- [58] T.-C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B*, 30 (1984) 702-710.
- [59] J.L. Brédas, R.L. Elsenbaumer, R.R. Chance, R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, 78 (1983) 5656-5662
- [60] W.-F. Su, *Principles of Polymer Design and Synthesis*, 1 ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [61] M. Scharber, N. Sariciftci, *Progress in polymer science*, 38 (2013) 1929-1940.
- [62] S.P. Rittmeyer, A. Groß, *Beilstein J. Nanotechnol.* , 3 (2012) 909-919.
- [63] J. Casanovas, C. Aleman, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 4823-4830.
- [64] M. Kertesz, C.H. Choi, S.J. Yang, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 3448-3481.
- [65] A. Gadisa, M. Svensson, M.R. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 1609-1613.
- [66] H.S.I. Beigi, *Can. J. Chem.*, 90 (2012) 902-914.
- [67] W. Bartkowiak, R. Zalesny, J. Leszczynski, *Chem. Phys.*, 287 (2003) 103–112.
- [68] G. Chamberlain, P. Cooney, *Chemical Physics Letters*, 66 (1979) 88-94.
- [69] G. Rakotonanahary, Spectroscopie des transitions excitoniques dans des puits quantiques GaN/AlGa_N, in: ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES UNIVERSITE BLAISE PASCAL, CLERMONT II, France.
- [70] C. Jia, J. Zhang, J. Bai, L. Zhang, Z. Wan, X. Yao, *Dyes and Pigments*, 94 (2012) 403-409.



Conclusion
Générale

Conclusion générale

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en micro-électronique, biologie, chimie, métallurgie, géologie,... Le microscope électronique à balayage de notre laboratoire est un CAMEBAX, couplé à un système de microanalyse WDS. Notre objectif était de contribuer à son exploitation particulièrement dans les domaines de microélectronique en développant le mode EBIC afin de l'appliquer à la détermination de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans des cellules photovoltaïques réalisées à base de silicium multicristallin. Cette tâche purement expérimentale, s'est avérée très problématique nous avons alors complété notre travail de thèse par des études théoriques et numériques sur les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques.

Dans un souci pédagogique, nous avons donné dans un premier temps une synthèse bibliographique très fournie à propos de conversion photovoltaïque. Nous avons alors exposé l'état de l'art dans le domaine de la conversion photovoltaïque en insistant sur les principes de base de fonctionnement des cellules, leurs possibilités ainsi que leurs limites

Dans un deuxième chapitre l'intérêt du MEB pour l'étude des matériaux et dispositifs à semiconducteur a été mis en évidence. En effet, nous avons montré à travers différentes applications que le mode absorbé du MEB permet la mise en œuvre de la technique EBIC qui est une méthode très utilisée actuellement dans le domaine de la microélectronique. Après avoir donné quelques notions théoriques permettant d'expliquer le principe de la méthode, nous avons exposé le protocole suivi afin de caractériser les cellules photovoltaïques. Il est à signaler que la mise au point du MEB et en second lieu la préparation des échantillons, a été la tâche la plus ardue nécessitant de notre part, beaucoup d'abnégation et de patience. Ainsi, La majeure partie de notre temps a été consacrée aux manipulations et dépannage de notre MEB. En effet contrairement aux microscopes électronique à balayage modernes, qui comportent des réglages

automatiques de l'alignement de la colonne, obtenu par l'action de deux jeux superposés de bobines électromagnétiques, le notre est équipé d'un système de centrage mécanique constitué d'un jeu de deux vis à molette qui ont pour but de faire coïncider l'axe du faisceau (du canon) est l'axe optique de l'appareil. Cet alignement a été nécessaire non seulement lors de chaque changement de filament, mais aussi dans le cas de changement de la tension d'accélération avec une colonne électronique non alignée géométriquement d'une façon parfaite. Les cellules solaires ont également la particularité de s'apprêter à des caractérisations qualitatives et quantitative EBIC. Nous avons ainsi procédé à une estimation des longueurs de diffusion du silicium multichristallin en se basant sur les micrographies EBIC de ces cellules fabriquées en France. Ces mesures ont été réalisées sur des cellules fabriquées à partir de plaquettes situées sur différentes positions d'un lingot de Si multichristallin à savoir le haut, le milieu et le bas du lingot. Il s'est avéré que la valeur moyenne de la longueur de diffusion de la cellule située en haut du lingot présente la plus grande valeur par rapport aux cellules du milieu et du bas du lingot. Ces résultats sont confirmés par les mesures électriques effectuées au préalable sur les cellules et qui montrent en effet que le rendement de la cellule du haut du lingot est le meilleur relativement à ceux du milieu et du bas du lingot. Dans le troisième chapitre nous avons introduit les cellules photovoltaïques constituées de matériaux organiques qui sont en passe de devenir de bonnes candidates pour remplacer les cellules à base de matériaux inorganiques. Une synthèse bibliographique très détaillée a été réalisée permettant de mettre en évidence les phénomènes de conduction et de création de bandes interdites dans les matériaux organiques. Nous avons ensuite exposé les méthodes théoriques et numériques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires qui sont connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». L'accent a été mis dans ce quatrième chapitre sur l'approche théorique sur laquelle repose la méthode de calcul utilisée dans nos simulations qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à travers le logiciel Gaussian. Dans le dernier chapitre nous avons présenté l'approche que nous avons adoptée dans ce travail à savoir l'optimisation de l'énergie de gap du matériau organique en fonction de la longueur de

conjugaison qui se traduit par l'augmentation du nombre de cycle. Les résultats de simulation de polymères conjugués à base de thiophènes montrent ainsi que le niveau énergétique de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et de l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) (du donneur et de l'accepteur respectivement) sont accessibles et permettent de définir la bande interdite (Gap) qui est effectivement calculé. Nous avons effectué des calculs utilisant la base B3LYP / 6-31G (d, p) dans le but d'obtenir les conformations optimisés stable en utilisant le programme GAUSSIAN 09-D. La visualisation des molécules après optimisation de la géométrie a été effectué par le programme GaussView 05. Les résultats obtenus sont détaillées et largement commentés et montrent que ce procédé de calculs théoriques peut être utilisé pour prévoir les propriétés optoélectroniques d'autres composés organiques, et concevoir plus loin des futurs matériaux pour l'application aux cellules solaires à base de molécules organiques.

Nous envisageons dans la suite de ce travail de continuer à exploitation de notre Camebax en le réparant dans un premier temps ensuite à numériser certaines de ses fonctions afin d'améliorer ses performances. Dans le domaine du photovoltaïque organique nous envisageons de collaborer avec des laboratoires spécialisés en organique afin de concrétiser nos travaux numériques dans le contexte.