



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
المدرسة الوطنية العليا للمناجم والمعادن - عمار العسكري - عنابة
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET DE LA METALLURGIE
AMAR LASKRI- ANNABA

Département

Science et Génie des Matériaux

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de MASTER

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Métallurgie

Spécialité : Ingénierie des Surfaces

Thème

***Simulation du comportement mécanique de
matériaux de cellules photovoltaïques
organiques lors d'un essai de traction***

Présenté par : **Lydia ABBASSI** Encadré par : **Dr Mohamed Cherif BENOUDIA**
Pr Stéphanie ESCOUBAS
Dr David DUCHE

Jury de Soutenance

Pr Mohamed RETIMA

ENSMM Annaba

Président

Pr Djamel Eddine MEKKI

Université Badji Mokhtar Annaba

Examineur

Dr Mohamed Cherif BENOUDIA

ENSMM Annaba

Encadreur

NOVEMBRE 2020



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Supérieure des Mines et de la Métallurgie

Département Science et Génie des Matériaux

**AUTORISATION DE DEPOT FINAL DU
MEMOIRE DE MASTER**

Je soussigné (e) M^r.....*Mohamed*.....*RETIMA*.....
Président(e) du jury de soutenance de mémoire de Master, déclare avoir autorisé
M^{lle}.....*Lydia*.....*ABBASSI*.....
à déposer son mémoire de Master après avoir apporté les corrections signalées
par les membres du jury.

Avis du Promoteur :

A.F

Avis de l'Examineur :

AF

Président du Jury

Résumé

Les cellules photovoltaïques organiques sont une technologie prometteuse en termes de coût, de transportabilité et de respect de l'environnement. Depuis la découverte des semi-conducteurs organiques, de nombreuses études ont été menées afin d'améliorer la performance de ces dispositifs, il s'agit surtout d'atteindre des rendements élevés tout en assurant une bonne tenue mécanique de la cellule, notamment la partie active.

Le but de ce travail est d'étudier le comportement mécanique d'une couche active en P3HT:C₆₀ déposée sur deux types de substrats (PDMS et PET) lors d'un essai de traction uniaxiale et d'identifier l'influence du substrat sur son comportement. Pour cela, nous avons simulé un essai de traction par la méthode des éléments finis, à l'aide du logiciel SIMULIA ABAQUS/CAE, afin de prédire le comportement de l'empilement.

Mots-clés

Cellule photovoltaïque organique, semi-conducteur organique, couche active organique, ABAQUS, méthode des éléments finis, essai de traction uniaxiale.

Abstract

Organic photovoltaic cells are a promising technology in terms of cost, transportability and respect for the environment. Since the discovery of organic semiconductors, numerous studies have been carried out in order to improve the performance of these devices, it is above all a question of achieving high yields while ensuring good mechanical resistance to the cell, in particular to the active layer.

The aim of this work is to study the mechanical behavior of an active layer in P3HT: C₆₀ deposited on two types of substrates (PDMS and PET) during a uniaxial tensile test and to identify the influence of the substrate on his behavior. To do this, we performed a numerical simulation of a tensile test by the finite element method, using the SIMULIA ABAQUS / CAE software, of the two layers taken separately, then of their stacking.

Keywords

Organic photovoltaic cell, organic semiconductor, organic active layer, ABAQUS, finite element method, uniaxial tensile test.

ملخص

تعد الخلايا الكهروضوئية العضوية تقنية واعدة من حيث التكلفة وقابلية النقل واحترام البيئة. منذ اكتشاف أشباه الموصلات العضوية، تم إجراء العديد من الدراسات بهدف تحسين أداء هذه الأجهزة، وهي قبل كل شيء مسألة تحقيق عوائد عالية مع ضمان مقاومة ميكانيكية جيدة للخلية، ولا سيما الطبقة النشطة.

الهدف من هذا العمل هو دراسة السلوك الميكانيكي لطبقة نشطة في P3HT: C60 موضوعة على نوعين من الركائز (PDMS و PET) أثناء اختبار الشد أحادي المحور وتحديد تأثير الركيزة على سلوكه. للقيام بذلك، أجرينا محاكاة لاختبار الشد باستعمال طريقة العناصر المحدودة و بالاعتماد على برنامج SIMULIA ABAQUS / CAE ، للطبقات المأخوذة بشكل منفصل ، ثم للطبقة النشطة الموضوعة على الركيزة.

الكلمات المفتاحية

الخلية الضوئية العضوية ، نصف النواقل العضوية ، الطبقة النشطة العضوية ، ABAQUS ، طريقة العناصر المحدودة ، اختبار الشد أحادي المحور.

Remerciements

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le laboratoire IM2NP d'Aix-Marseille Université dans le cadre d'un échange avec l'ENSMM Annaba.

Mes premiers remerciements vont à mes parents qui m'ont toujours soutenue dans mes démarches et ambitions et qui se sont toujours sacrifiés pour ma réussite et mon bonheur.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à **Dr Mohamed Cherif BENOUDIA**, maître de conférences à l'ENSMM Annaba, ainsi qu'à **Mme Stéphanie ESCOUBAS**, Professeure à Aix-Marseille Université (AMU) en France et à **Dr David DUCHE**, maître de conférences à AMU, d'avoir accepté de diriger mon travail de mémoire. Je les remercie pour leurs grandes qualités scientifiques et humaines, leurs compétences ainsi que leur enthousiasme et bonne humeur. Je tiens à leur exprimer mon plus vif respect pour m'avoir accordé leur confiance et donné une grande autonomie tout le long de la réalisation de ce projet.

Je tiens à exprimer ma plus grande gratitude à **Monsieur Kamel JEGHABA**, professeur à l'Université de Badji Mokhtar Annaba (UBMA), pour son soutien, ses conseils et sa grande disponibilité.

Je remercie profondément les membres du jury, **Monsieur Mohamed RETIMA**, professeur à l'ENSMM Annaba, président de ce jury et **Monsieur Djamel Eddine MEKKI**, professeur à l'UBMA et examinateur du présent document, pour avoir accepté de juger ce modeste travail et d'y apporter leurs suggestions.

Enfin, j'adresse mes profonds remerciements à tous les enseignants de l'ENSMM Annaba, aux personnels tant administratifs que de service ainsi qu'à mes amis et à toute personne qui m'a encouragée.

Liste des figures

Figure 1-1. Architecture d'une cellule solaire organique à structure interpénétrée.....	5
Figure 1-2. Illustration schématique du spin coating	7
Figure 1-3. Une image de l'Erichsen Coat master 509MC-I	8
Figure 1-4. Effet de la nature du matériau accepteur et de la masse moléculaire du polymère accepteur sur le comportement mécanique de la couche active.	9
Figure 2-1. Courbes contrainte-déformation d'une couche mince en PET pour des tests de traction effectuées à diverses températures	17
Figure 2-2. Courbe contrainte-déformation pour une couche mince en P3HT:C60	17
Figure 2-3. Modèle d'une couche avec maillage (dimensions : 10 x10 x0.1mm)	19
Figure 2-4. Champ de contraintes S11 (couche active 100µm)	20
Figure 2-5. Champ de contraintes S22 (couche active 100µm)	21
Figure 2-6. Champ de contraintes S33 (couche active 100µm)	21
Figure 2-7. Champ de déplacements U1 (couche active 100µm)	22
Figure 2-8. Champ de déplacements U2 (couche active 100µm)	22
Figure 2-9. Champ de déplacements U3 (couche active 100µm)	23
Figure 2-10. Courbe contrainte-déformation de la couche active (100µm) sur l'axe X.....	24
Figure 2-11. Courbe contrainte-déformation de la couche active (100µm) sur l'axe Y.....	25
Figure 2-12. Courbe contrainte-déformation de la couche active (100µm) sur l'axe Z	25
Figure 2-13. Courbes contrainte-déformation de la couche active (1µm, 10µm et 100µm) déposée sur un substrat en PET (200µm) et de la couche active indépendante (référence)	26
Figure 2-14. Courbes contrainte-déformation de la couche active (1µm, 10µm et 100µm) déposée sur un substrat en PDMS (400µm) et de la couche active indépendante (référence). 27	
Figure 2-15. Courbes contrainte-déformation de la couche active (100µm) déposée sur un substrat en PDMS (400µm et 200µm) et de la couche active indépendante (référence)	27
Figure 2-16. Courbes contrainte-déformation de la couche active (100µm) déposée sur un substrat en PDMS (200µm), en PET (200 µm) et de la couche active indépendante	28
Figure 2-17. Champ de contraintes S11 du côté de la couche active pour un empilement de couche active (100µm) sur PDMS (200µm)	29

Figure 2-18. Champ de contraintes S11 du côté de la couche active pour un empilement de couche active (100µm) sur PET (200µm)	29
Figure 2-19. Courbes contrainte-déformation du substrat en PDMS (400µm) sous la couche active (1µm, 10µm et 100µm) et du substrat indépendant (référence)	31
Figure 2-20. Courbes contrainte-déformation du substrat en PET (200µm) sous la couche active (1µm, 10µm et 100µm) et du substrat indépendant (référence)	31
Figure 2-21. Champ de contraintes S11 du côté du substrat pour un empilement de couche active (100µm) sur PDMS (200µm)	32
Figure 2-22. Champ de contraintes S11 du côté du substrat pour un empilement de couche active (100µm) sur PET (200µm)	32
Figure A-1. Fenêtre principale du logiciel ABAQUS / CAE (6.11)	37
Figure A-2. Création d'une pièce sur ABAQUS	38

Table des matières

Résumé	I
Liste des figures	IV
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Structure, techniques d'élaboration et propriétés mécaniques des couches minces organiques	4
I.1. Introduction	4
I.2. Architecture des OPV avec couche active à réseau interpénétré	4
I.3. Fonctionnement de la couche active à réseau interpénétré	5
I.4. Techniques d'élaboration de la couche active.....	6
I.4.1. Dépôt direct.....	6
I.4.2. Dépôt à la tournette (Spin Coating)	6
I.4.3. Doctor Blading.....	7
I.5. Propriétés mécaniques des couches minces organiques.....	8
I.6. Conclusion.....	10
CHAPITRE II : Simulation par la méthode des éléments finis du comportement mécanique de matériaux pour cellules photovoltaïques organiques lors d'un essai de traction	14
II.1. Introduction	14
II.2. Méthode des éléments finis	14
II.3. Modélisation et simulation d'un phénomène physique.....	15
II.4. Présentation et validation du modèle.....	16
II.4.1. Construction du modèle	18
II.4.2. Validation du modèle	20
II.5. Influence du substrat sur le comportement mécanique de la couche active.....	26
Commentaire	30

II.6. Effet de la couche active sur le comportement mécanique du substrat... **Erreur ! Signet non défini.**

Commentaire	33
II.7. Conclusion.....	33
Conclusion générale	Erreur ! Signet non défini.
Perspectives	36
Annexe A.....	37
Prise en main du logiciel SIMULIA ABAQUS / CAE	37
1. Module Part.....	38
2. Module Property	39
3. Module Assembly	39
4. Module Step	39
5. Module Interaction.....	39
6. Module Load	39
7. Module Mesh	40
8. Module Optimization	40
9. Module Job.....	40
10. Module Visualization.....	40
11. Module Sketch	40
Annexe B.....	41

Introduction générale

Les cellules solaires organiques, technologie photovoltaïque de troisième génération, sont une véritable révolution dans le domaine des énergies renouvelables. Ces cellules légères, flexibles et minces, complémentaires aux cellules photovoltaïques traditionnelles à base de Silicium dans le proche futur, et d'ouvrir de nouvelles applications. L'obstacle principal devant leur développement était leur faible rendement, ainsi que leur vieillissement. Parmi les verrous restant à lever, la vulnérabilité face aux sollicitations mécaniques (modification des propriétés électrique, vieillissement, rupture) est encore peu étudiée.

La nature nomade de ces cellules leur permet de trouver une place dans de nouvelles applications, dont la santé, les loisirs et la production d'énergie. Les chercheurs travaillent actuellement sur des « Patches » pouvant adhérer sur la peau humaine afin d'alimenter des dispositifs médicaux. Ce type d'applications, nécessitant une grande flexibilité, crée une exigence d'élasticité considérable, en plus de l'exigence de base de performance photovoltaïque. L'élaboration d'une cellule qui répond à ces critères nécessite la collaboration de chimistes, de physiciens et d'ingénieurs afin de trouver la bonne combinaison de matériaux, notamment pour la couche active, couche principale de l'empilement qui constitue la cellule solaire organique. Cette couche organique a fait l'objet de nombreuses études visant à améliorer ses propriétés photovoltaïques, mais peu de travaux ont porté sur l'aspect mécanique et le lien entre les différentes propriétés.

L'un des tests permettant de déterminer le comportement mécanique de cette couche est l'essai de traction, dans une cellule, et en premier lieu dans un empilement de couches dont celle active est déposée sur un substrat étirable. Dans cette étude, on s'intéresse au comportement mécanique d'un système modèle : l'empilement couche active sur son substrat, lors d'un essai de traction. Pour l'étudier, nous proposons de simuler la traction d'une couche active en P3HT :C₆₀ (la plus étudiée jusqu'alors) déposée sur un substrat en PDMS, par la méthode des éléments finis.

Dans le premier chapitre, nous exposerons l'architecture d'une cellule photovoltaïque et nous détaillerons la structure à réseau interpénétré de la couche active dans ce type de cellules. Nous citerons quelques techniques d'élaboration de couches minces organiques et nous présenterons

les paramètres qui régissent leurs propriétés mécaniques ainsi que des techniques permettant de les caractériser.

Dans le second chapitre, nous allons introduire la Méthode des Eléments Finis (MEF) et sa projection sur notre cas d'étude, nous expliquerons l'importance de la simulation pour tester ou prédire le comportement d'un matériau ou d'une pièce donnée lors d'une sollicitation mécanique.

Nous exposerons ensuite notre travail de simulation. Après présentation et validation du modèle via la simulation du comportement mécanique de la couche active, et des deux substrats choisis, puis nous présenterons les résultats de simulation de la traction de l'empilement de la couche active sur chaque substrat.

CHAPITRE I :

Structure, techniques d'élaboration et propriétés mécaniques des
couches minces organiques

CHAPITRE I : Structure, techniques d'élaboration et propriétés mécaniques des couches minces organiques

I.1. Introduction

Les matériaux semi-conducteurs organiques ont le potentiel de donner naissance à une technologie économiquement viable, visant des applications nomades, basée sur des matériaux respectueux de l'environnement avec une disponibilité illimitée. Ces matériaux sont aussi une alternative moins coûteuse et plus légère comparés aux semi-conducteurs inorganiques. Ils peuvent avoir des coefficients d'absorption optique extrêmement élevés, ce qui permet de réaliser des cellules photovoltaïques performantes. La possibilité d'utiliser des substrats plastiques flexibles dans un processus d'impression à grande vitesse et peu énergivore est aussi une caractéristique attrayante qui se traduit par un temps de retour énergétique plus court.

Dans ce chapitre, nous présenterons la structure à réseau interpénétré caractéristique des cellules photovoltaïques organiques et son fonctionnement, ainsi que les méthodes d'élaboration des couches minces dédiées au PV organique et les méthodes de détermination de leurs propriétés mécaniques.

I.2. Architecture des OPV avec couche active à réseau interpénétré

Ce type de cellules solaires emploie un mélange de matériaux accepteurs et donneurs, tel que l'échelle de longueur effective du mélange soit similaire à celle de la longueur de diffusion de l'exciton (paire électron-trou, reliés l'un à l'autre par des forces de Coulomb). Il en résulte une extraction efficace des charges et des performances considérablement supérieures. Afin de réduire les pertes de courant, des couches supplémentaires telles que des couches de blocage d'électrons ou de trous peuvent être rajoutées à l'empilement. [1,2]

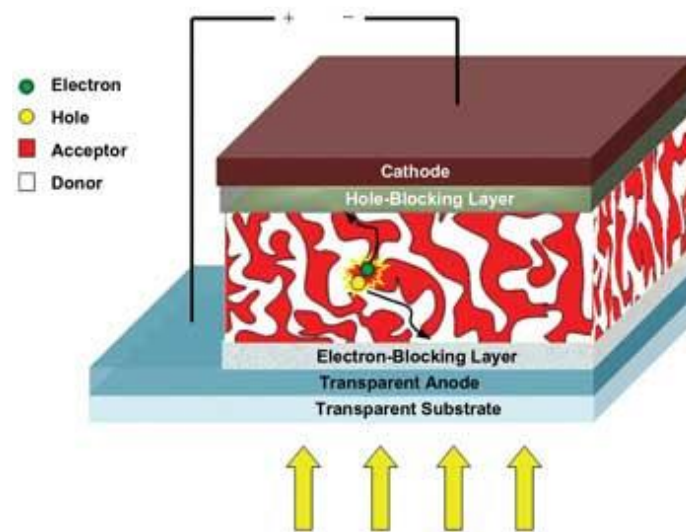


Figure 1-1. Architecture d'une cellule solaire organique à structure interpénétrée [3]

I.3. Fonctionnement de la couche active à réseau interpénétré

La structure électronique de tous les semi-conducteurs organiques est basée sur des électrons π -conjugués. Un système organique conjugué est constitué d'une alternance de liaisons carbone-carbone simples et doubles, les liaisons simples associées à des électrons localisés étant appelées liaisons σ , et les doubles liaisons contenant une liaison σ et une liaison π . La mobilité des électrons π est bien plus importante que celle des électrons σ , ils peuvent sauter d'un site à l'autre grâce au chevauchement des orbitales π le long du trajet de conjugaison, ce qui provoque la délocalisation des fonctions d'onde sur le squelette conjugué. Les bandes π peuvent prendre deux états : vides ou remplis d'électrons. Ces deux états peuvent être appelés respectivement la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO pour Lower Unoccupied Molecular Orbital) et la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO pour Higher Unoccupied Molecular Orbital). La bande interdite de ces matériaux varie de 1 à 4 eV. [3]

La couche active des toutes premières cellules solaires organiques était constituée d'une hétérojonction plane entre une couche de donneurs et une couche d'accepteurs en contact direct. La zone interfaciale étant très limitée, les rendements restaient faibles pour ce type d'architectures [4]. Ce n'est qu'après la découverte du réseau interpénétré (Bulk heterojunction) que l'efficacité des cellules photovoltaïques organiques a augmenté remarquablement. Cette structure de couche active est composée d'un mélange en masse du donneur (généralement un

polymère π -conjugué) et de l'accepteur (généralement de petites particules, dont le fullerène et ses dérivés).

Le mélange le plus étudié jusqu'alors était P3HT : PC₆₁BM. Le modèle actuel de ce système comprend un mélange ternaire d'une phase polymère pure, d'une phase fullerène pure (ou enrichie) et d'une phase mixte amorphe de polymère et de fullerène [5]. Pour un transport de charge efficace, des phases pures de polymère et de fullerène sont nécessaires pour que, une fois séparées, les charges puissent voyager jusqu'aux électrodes [6]. Dans le mélange P3HT : PC₆₁BM, on pense que les phases de polymère séparé et celles de fullerène représentent la majeure partie du transport de charge, la présence de la phase mixte est considérée comme nuisible à l'efficacité en raison de la perturbation des voies de transport de charge vers les électrodes.

I.4. Techniques d'élaboration de la couche active

La faible épaisseur des couches minces organiques reste une contrainte majeure à prendre en compte lors de l'élaboration des cellules OPV. Afin d'optimiser cette opération, il existe de nombreuses techniques permettant de déposer la couche active, nous citerons les techniques les plus intéressantes (et réalisées dans les laboratoires de recherche) dans le cadre de ce mémoire.

I.4.1. Dépôt direct

C'est la technique la plus simple actuellement disponible [7]. L'avantage majeur est qu'aucun équipement n'est nécessaire en dehors d'une surface de travail plane. La procédure consiste simplement à couler le matériau en solution sur un substrat suivi d'un séchage pour obtenir la couche voulue. Bien qu'il soit possible de préparer des films de bonne qualité, le manque de contrôle sur l'épaisseur du film reste un grand inconvénient, souvent des défauts sont observés près des bords, avec d'éventuelles précipitations pendant le séchage.

I.4.2. Dépôt à la tournette (Spin Coating)

L'opération de Spin Coating (ou de la tournette) consiste en l'application d'un liquide sur un substrat suivie d'une accélération du support à une vitesse de rotation choisie. Alternativement, la solution liquide peut être appliquée pendant que le substrat tourne.

Malgré la complexité de la formation du film par Spin Coating, ce procédé permet la formation hautement reproductible de films et présente plusieurs avantages, par rapport aux autres

techniques de revêtement pendant le séchage, notamment la formation de films très homogènes sur une grande surface (le diamètre du substrat peut être aller jusqu'à 30cm) et un bon contrôle de l'épaisseur. L'inconvénient majeur est la perte de matière lors de la centrifugation.

De Luca *et al.* ont démontré que le recuit à la vapeur de solvant des couches minces déposées permet de former des structures présentant un degré d'ordre plus élevé et une amélioration significative des performances des dispositifs électroniques organiques.[8]

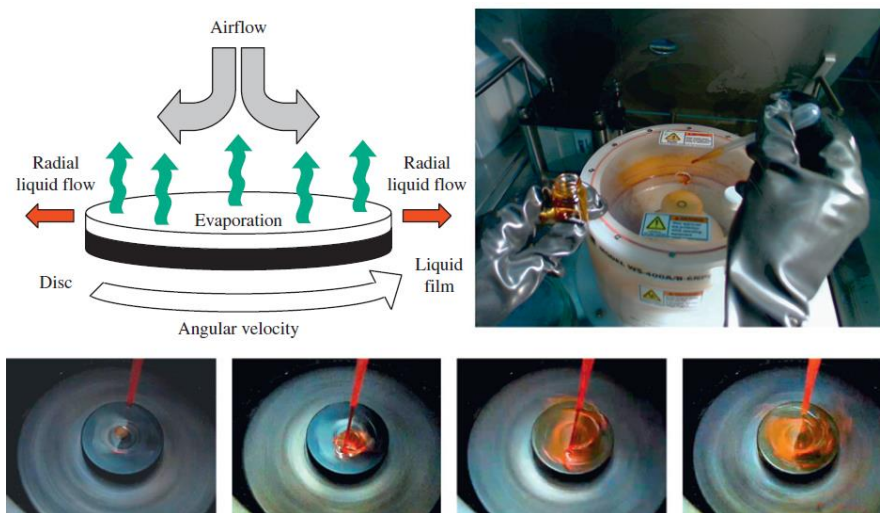


Figure 1-2. Illustration schématique du spin coating avec une photographie d'une opération de revêtement par rotation typique dans un environnement de boîte à gants et des images à grande vitesse montrant l'application d'une solution de MEHPPV sur un substrat en rotation et la formation d'un film. [7]

I.4.3. Doctor Blading

Contrairement au Spin Coating, la technique Doctor Blading est assez économique ; et avec un peu de pratique, la perte de solution de revêtement peut être minimisée de sorte que moins de 5% du volume préparé soit perdu. La technique fonctionne en plaçant une lame tranchante à une distance fixe de la surface du substrat à recouvrir (généralement 10–500 μm).

La solution est ensuite placée devant la lame qui se déplace linéairement à travers le substrat en laissant derrière elle un mince film humide. L'épaisseur humide finale du film est idéalement de la moitié de la largeur de l'espace mais peut varier en raison de l'énergie de surface du substrat, de la surface de la solution de revêtement et de la viscosité de la solution utilisée.

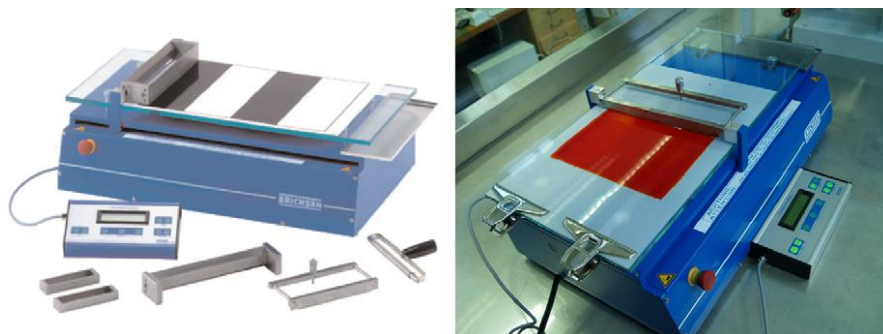


Figure 1-3. Une image de l'Erichsen Coat master 509MC-I pouvant être utilisée pour la technique Doctor Blading (à gauche) et une photographie montrant l'opération du Doctor Blading sur du MEHPPV (à droite). [7]

I.5. Propriétés mécaniques des couches minces organiques

Il n'est généralement pas facile d'obtenir les propriétés mécaniques des couches minces en polymère, cela est notamment dû à la difficulté d'élaboration d'échantillons pour essais normalisés et de la manipulation du film, mais aussi que les propriétés mécaniques d'une couche mince d'un matériau donné peuvent différer de celles d'un échantillon massif. Il a donc fallu trouver des méthodes appropriées à des couches de très faibles épaisseurs.

Les propriétés mécaniques de la couche active d'une cellule OPV dépendent dans une large mesure de la nature, de la concentration et de la distribution de ses composants chimiques (structure moléculaire et cristalline), de son épaisseur et de sa technique d'élaboration. Choi *et al* [9] ont démontré que la masse moléculaire (et donc la longueur des chaînes) des polymères, ainsi que la nature et la proportion du matériau accepteur ont une grande influence sur les propriétés mécaniques de la couche. Cette étude montre que les petites molécules acceptrices utilisées (PCBM, ITIC) augmentent considérablement le module d'Young de la couche active et diminuent sa ductilité, d'autant plus que les zones à forte concentration en molécules acceptrices (clusters) présentent des zones de fragilité pour la couche. En contraste, il a été démontré que l'utilisation d'un polymère à masse moléculaire élevée, en tant que matériau accepteur, améliore la résistance mécanique de la couche. En effet, au-delà de la masse moléculaire critique du polymère étudié, ce dernier devient plus robuste et possède une meilleure stabilité mécanique, en raison du phénomène de formation des nœuds qui se produit plus fréquemment en présence de chaînes moléculaires plus longues et qui a tendance à bloquer la propagation des fissures et par conséquent, à retarder la rupture.

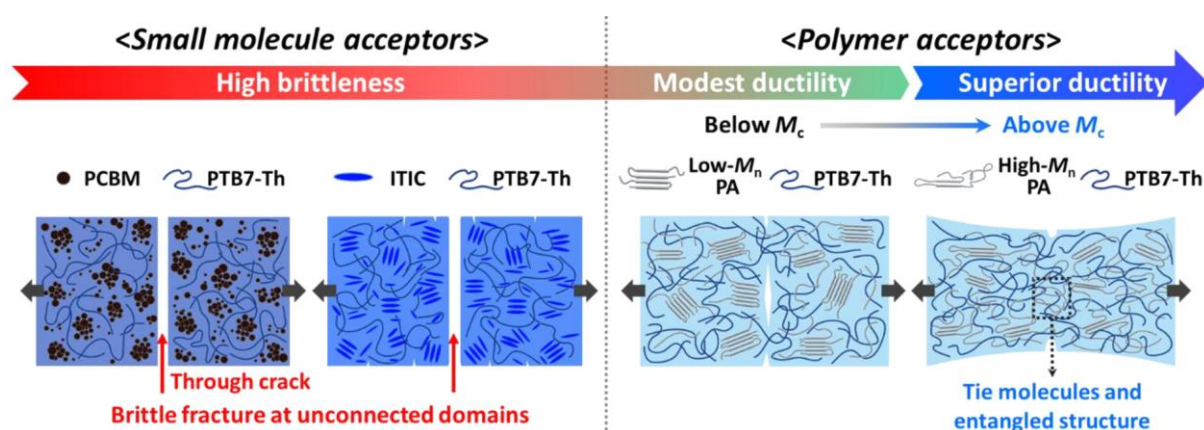


Figure 1-4. Effet de la nature du matériau accepteur et de la masse moléculaire du polymère accepteur sur le comportement mécanique de la couche active. [9]

La même étude a cependant démontré que les petites molécules acceptrices donnent des rendements plus élevés que les polymères accepteurs. Si l'on opte pour l'utilisation de ces molécules, il est nécessaire de s'assurer qu'elles sont uniformément réparties au sein du mélange. Dans une étude conduite par Cimrová *et al.* [10], il a été prouvé que les homogénéités présentes au sein de la couche active (allant jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres de taille) ont une concentration élevée en molécules acceptrices. La formation des nœuds entre les molécules du polymère donneur peut réduire la miscibilité des molécules acceptrices [11], ce qui augmente la proportion des clusters formés par les petites molécules, conduisant à des propriétés mécaniques hétérogènes.

Il a été observé que l'allongement à la rupture des couches minces peut dépendre du décalage entre les valeurs du module d'Young du film (E_f) et du substrat (E_s), mais que cet effet est négligeable si la condition $E_f \gg E_s$ est vérifiée [12,13]. Awartani *et al.* ont constaté que les mélanges P3HT: PCBM désordonnés donnent des films très ductiles, similaires aux films en P3HT pur et que l'augmentation de la proportion de l'accepteur entraîne un comportement de plus en plus fragile.

La technique d'élaboration influe également sur le comportement mécanique des couches minces. Aliouat *et al.* [14] ont démontré que le dépôt direct de la couche active sur substrat donne des couches dont la cristallinité est mieux conservée que celle obtenue lorsque les films sont transférés d'un support rigide vers le PDMS. La méthode « Doctor blading » suivie d'un

brossage mécanique aura tendance à donner une orientation privilégiée des chaînes de polymère (suivant la direction de brossage), conduisant à une anisotropie particulière de la couche formée.

Root *et al.* [15] ont employé la simulation de la dynamique moléculaire à gros grains dans le but de prédire la densité, le module de traction, le coefficient de Poisson ainsi que la température de transition vitreuse pour le poly (3-hexylthiophène) (P3HT) et son mélange avec C₆₀. Afin d'obtenir la courbe contrainte-déformation qui permet l'extraction du module d'Young, un essai de traction a été simulé sur le modèle utilisé. Le modèle prédit également correctement l'alignement des chaînes induit par la déformation ainsi que la vitrification du P3HT par C₆₀ et l'augmentation correspondante du module d'Young.

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé l'architecture à réseau interpénétré des cellules photovoltaïques organiques. Nous avons expliqué pourquoi cette structure est la plus efficace en termes de transport de charge et nous avons pris l'exemple du mélange P3HT : PC₆₁BM qui est l'un des plus utilisés. Nous avons ensuite cité les techniques d'élaboration de couches minces organiques les plus communes en laboratoire, et enfin, les paramètres influant sur les propriétés mécaniques des couches minces organiques ainsi que diverses méthodes de caractérisation permettant de quantifier ces propriétés. En connaissant la structure d'une cellule photovoltaïque et les propriétés des matériaux qui la constituent, il sera possible de simuler son comportement mécanique.

Bibliographie

- [1] Scharber, Markus & Sariciftci, N.S. (2013). **Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells**. Progress in polymer science. 38. 1929-1940.10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001.
- [2] You, Jingbi & Dou, Letian & Hong, Ziruo & Li, Gang & Yang, Yang. (2013). **Recent trends in polymer tandem solar cell research**. Progress in Polymer Science. 38.10.1016/j.progpolymsci.2013.04.005.
- [3] Organic Solar Cells: Design, Architecture and Novel Concepts

- [4] Printz, Adam & Savagatrup, Suchol & Rodriquez, Daniel & Lipomi, Darren. (2015). **Role of molecular mixing on the stiffness of polymer:fullerene bulk heterojunction films**. Solar Energy Materials and Solar Cells. 134. 64-72. 10.1016/j.solmat.2014.11.030.
- [5] Roehling, John & Batenburg, Kees & Swain, F. & Moulé, Adam & Arslan, Ilke. (2013). **Three-Dimensional Concentration Mapping of Organic Blends**. Advanced Functional Materials. 23. 2115-2122. 10.1002/adfm.201202190.
- [6] Noriega, Rodrigo & Rivnay, Jonathan & Vandewal, Koen & Koch, Felix & Stingelin, Natalie & Smith, Paul & Toney, Michael & Salleo, Alberto. (2013). **A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers**. Nature materials. 12. 10.1038/nmat3722.
- [7] Krebs, Frederik. (2008). **Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques**. Solar Energy Materials and Solar Cells - SOLAR ENERG MATER SOLAR CELLS. 93. 10.1016/j.solmat.2008.10.004.
- [8] De Luca, Giovanna & Treossi, Emanuele & Liscio, Andrea & Mativetsky, Jeffrey & Monsù, Luigi & Palermo, Vincenzo & Samorì, Paolo. (2010). **Solvent vapour annealing of organic thin films: Controlling the self-assembly of functional systems across multiple length scales**. Journal of Materials Chemistry. 20. 2493-2498. 10.1039/b921612j.
- [9] Choi, Joonhyeong & Kim, Wansun & Kim, Seonha & Kim, Taek-Soo & Kim, Bumjoon. (2019). **Influence of Acceptor Type and Polymer Molecular Weight on the Mechanical Properties of Polymer Solar Cells**. Chemistry of Materials. 2019. 10.1021/acs.chemmater.9b03333.
- [10] Cimrova, Vera & Moravkova, Zuzana & Pokorná, V. & Vyprachticky, Drahomir. (2017). **Investigation of donor-acceptor copolymer films and their blends with fullerene in the active layers of bulk heterojunction solar cells by Raman microspectroscopy**. Organic Electronics. 47. 10.1016/j.orgel.2017.05.016.
- [11] Ro, Hyun Wook & Akgun, Bulent & O'Connor, Brendan & Hammond, Matthew & Kline, R. & Snyder, Chad & Satija, Sushil & Ayzner, Alexander & Toney, Michael & Soles, Christopher & DeLongchamp, Dean. (2012). **Poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-Phenyl-C61-**

butyric Acid Methyl Ester Mixing in Organic Solar Cells. Macromolecules. 45. 6587-6599. 10.1021/ma3008527.

[12] Lee, Jung-Hyun & Chung, Jun & Stafford, Christopher. (2011). **Effect of Confinement on Stiffness and Fracture of Thin Amorphous Polymer Films.** ACS Macro Letters. 1. 122–126. 10.1021/mz200090a.

[13] Douville, Nicholas & Li, Zhengyu & Takayama, Shuichi & Thouless, M.. (2011). **Fracture of metal coated elastomers.** Soft Matter. 7. 6493-6500. 10.1039/C1SM05140G.

[14] M. Y. Aliouat, “**Etude structurale, mécanique et optique des matériaux polymères pour le photovoltaïque étirable**”, thèse de doctorat.

[15] Root, Samuel & Savagatrup, Suchol & Pais, Christopher & Arya, Gaurav & Lipomi, Darren. (2016). **Predicting the Mechanical Properties of Organic Semiconductors Using Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations.** Macromolecules. 49.10.1021/acs.macromol.6b00204.

CHAPITRE II :

Simulation par la méthode des éléments finis du comportement
mécanique de matériaux pour cellules photovoltaïques organiques lors
d'un essai de traction

CHAPITRE II : Simulation par la méthode des éléments finis du comportement mécanique de matériaux pour cellules photovoltaïques organiques lors d'un essai de traction

II.1. Introduction

La simulation du comportement physique d'une pièce ou d'un assemblage peut s'avérer très utile dans de nombreux domaines scientifiques et techniques. La méthode des éléments finis (MEF) est une technique numérique qui permet une modélisation facile des géométries complexes et irrégulière et une visualisation précise des changements qui ont lieu suite à l'application de conditions données. Divers logiciels qui se basent sur cette méthode sont disponibles sur le marché, permettant à l'utilisateur d'explorer ses modèles en profondeur afin de comparer à un essai concret ou le prédire.

Nous souhaiterions connaître le comportement mécanique des films minces et des empilements constituant une cellule photovoltaïque organique. Pour cela, dans le cas des couches minces organiques, on effectue généralement des essais de traction en utilisant un substrat étirable pour obtenir la courbe contrainte-déformation, à partir de laquelle on extrait nos données. Dans ce travail, nous cherchons à déterminer l'influence de l'interaction couche mince-substrat sur le comportement mécanique à la traction de l'ensemble.

Dans ce chapitre, nous exposons brièvement le principe de la MEF, l'importance de la modélisation et de la simulation et enfin, les résultats de notre simulation.

II.2. Méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis (MEF) est une méthode numérique puissante qui permet la résolution des équations gouvernantes (généralement des équations aux dérivées partielles) d'un système complexe sur un domaine physique continu. Le système est discrétisé en formes géométriques simples appelées éléments pour résoudre les équations en question, ce processus est appelé maillage. Pour un maillage par MEF, les points auxquels les éléments sont connectés sont appelés nœuds. La MEF peut être utilisée pour résoudre des variables physiques dans différents domaines, y compris les domaines mécaniques et thermiques représentés par des

équations dominantes, qui peuvent être simplifiées comme un ensemble d'équations linéaires algébriques simultanées après linéarisation de l'équation [1] :

$$[K]\{u\} = \{F\} \quad (2.1)$$

Où $[K]$ est la matrice caractéristique de la propriété étudiée; $\{u\}$ le vecteur des variables physiques à résoudre qui représente les comportements de travail du système, et $\{F\}$ un chargement externe. L'ensemble du système est ainsi représenté par la relation entre $[K]$, $\{u\}$ et $\{F\}$ sous un domaine spécifique avec une signification physique bien définie. Par conséquent, l'équation (2.1) est une équation générale qui peut être projetée à une multitude de phénomènes physiques.

Si nous considérons la déformation d'un objet, l'équation (2.1) représente la relation de propriété et de comportement mécanique du système sous un chargement externe $\{F\}$. Dans ce cas, $[K]$ sera appelée matrice de rigidité, représentant les propriétés matérielles et géométriques du système, et $\{u\}$ la matrice de déplacement ou de vitesse, représentant les déplacements ou les vitesses de déformation des nœuds. $\{F\}$ est le chargement externe, qui provoque la déformation représentée par les déplacements ou les vitesses de déformation des nœuds, mais déterminée par les propriétés du système. Par conséquent, pour tout domaine de préoccupation, les équations non linéaires gouvernantes d'un système de travail complexe peuvent être linéarisées par des méthodes mathématiques telles que la méthode de Newton-Raphson pour obtenir la formulation linéaire générale désignée par l'équation (2.1).

II.3. Modélisation et simulation d'un phénomène physique

La modélisation et la simulation sont deux approches permettant de représenter les systèmes réels, prenant en compte les comportements et phénomènes physiques à étudier, par des modèles virtuels qui se basent sur les principes physiques associés. La modélisation et la simulation peuvent révéler les comportements ou les performances des systèmes de manière à obtenir les informations nécessaires à la prise de décision dans la recherche, la conception et la production ou même à explorer les phénomènes inconnus pouvant surgir au sein du système. Le but de la modélisation et de la simulation est de réduire la fréquence des expériences physiques, le temps et le coût de réalisation des activités et explorations susmentionnées. En outre, la modélisation et la simulation peuvent révéler les phénomènes et les comportements

cachés (les phénomènes instantanés et les performances du système), ce qui est difficile, voire impossible à observer par les expériences traditionnelles.

II.4. Présentation et validation du modèle

L'objectif de ce travail est de simuler le comportement d'une cellule photovoltaïque organique face à une déformation uniaxiale, au vu de la complexité de l'étude, nous allons tout d'abord commencer par la simulation pour une couche seule, afin de vérifier que les paramètres choisis permettent de reproduire un essai de traction conventionnel. Dans un deuxième temps, une fois qu'on est sûr des paramètres à introduire, nous allons aller vers un système plus complexe (couche activer/substrat), le but est de déterminer l'effet de la nature du substrat et du rapport des épaisseurs, sur le comportement mécanique de l'ensemble. Deux matériaux ont été choisis pour le substrat : le PDMS et le PET.

Pour le substrat en PDMS (polymère diméthylsiloxane de formule chimique $[(H_3C)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3]$), une couche de 400 μ m d'épaisseur a été élaborée puis soumise à un essai de traction par S. Laifa à l'IM2NP [2]. Comme ce matériau a un comportement purement élastique, nous allons utiliser les modules élastiques obtenus expérimentalement ($E = 2.17$ MPa ; $\nu = 0,3$).

Dans le cas du PET (poly(téréphtalate d'éthylène)), étant donné que son comportement mécanique est plastique, nous avons extrait des données à partir des données bibliographiques, grâce à une courbe contrainte-déformation obtenue pour une couche de 200 μ m d'épaisseur lors d'un essai de traction réalisé à 27°C [3] (fig 2-1).

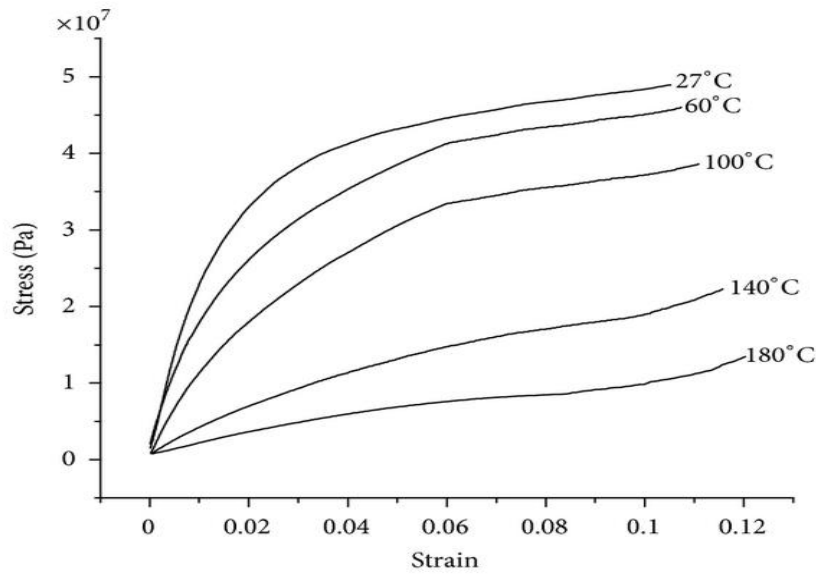


Figure 2-1. Courbes contrainte-déformation d'une couche de 200 μm en PET obtenues lors d'essais de traction effectués à diverses températures [3]

Pour ce qui est de la couche active, les données élastiques et plastiques sont également extraites d'une courbe contrainte-déformation prise de la littérature [4] (fig 2-2), attribuées à une couche active à structure interpénétrée (BHJ) composée d'un mélange de P3HT et de C_{60} d'épaisseur de 100 μm .

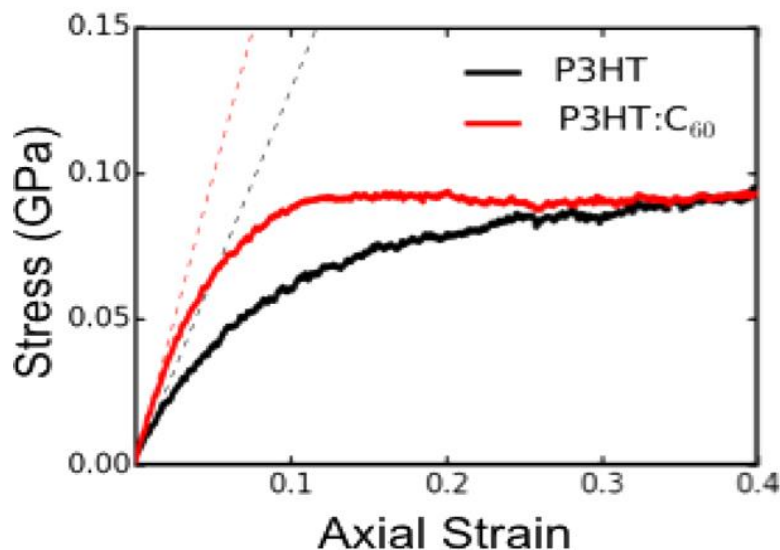


Figure 2-2. Courbe contrainte-déformation pour une couche 100 μm en P3HT:C60 [4]

II.4.1.Construction du modèle

Dans un premier temps, on construit un modèle 3D Solide déformable de 10mm de longueur et 10mm de largeur. Nous considérons que les matériaux possèdent les mêmes propriétés dans toutes les directions de l'espace, par conséquent, le modèle choisi est le modèle Homogène Isotrope.

Les épaisseurs choisies sont :

- 400µm et 200µm pour le PDMS ;
- 200µm pour le PET ;
- 100 nm, 1µm, 10µm et 100 µm pour la couche active.

Les données introduites pour les matériaux sont :

- Propriétés élastiques du PDMS ($E = 2,17 \text{ MPa}$; $\nu = 0,3$) ;
- Propriétés élastiques du PET ($E = 2,67 \text{ GPa}$; $\nu = 0,3$) et points extraits de la courbe contrainte-déformation (cf Annexe B) ;
- Propriétés élastiques de la couche active P3HT :C₆₀ ($E = 1,92 \text{ GPa}$; $\nu = 0,3$) et points extraits de la courbe contrainte-déformation (cf Annexe B).

Afin de reproduire un essai de traction avec un mors fixe et un mors mobile, les conditions aux limites et chargements appliqués sont les suivants :

- Encastrement de la face gauche ($U1=U2=U3=UR1=UR2=UR3=0$ en Step Initial), qui correspond à la face fixée par le mors immobile. En effet, cette face ne subit de déplacement sur aucun axe, elle n'a donc aucun degré de liberté. Notons que la numérotation 1, 2 et 3 correspond aux axes x, y et z respectivement, selon la terminologie du logiciel ABAQUS.
- Limitation du mouvement sur la face droite ($U2=U3=UR1=UR2=UR3=0$ en Step Initial) et application d'un allongement $U1=0.8\text{mm}$ (pour une déformation de 8% qui suffit pour entrer dans le domaine plastique de la couche active sans arriver à la rupture du matériau). Cette face correspond à la face fixée sur le mors mobile.

Nous avons choisi un maillage de 0.1mm pour pouvoir travailler sur de faibles épaisseurs. Afin d'optimiser le temps de traitement, l'incrément de temps minimal du Step créé a été fixé à 10^{-10} pour une période de temps fixée à 1. La figure 2-3 montre le maillage d'une couche.

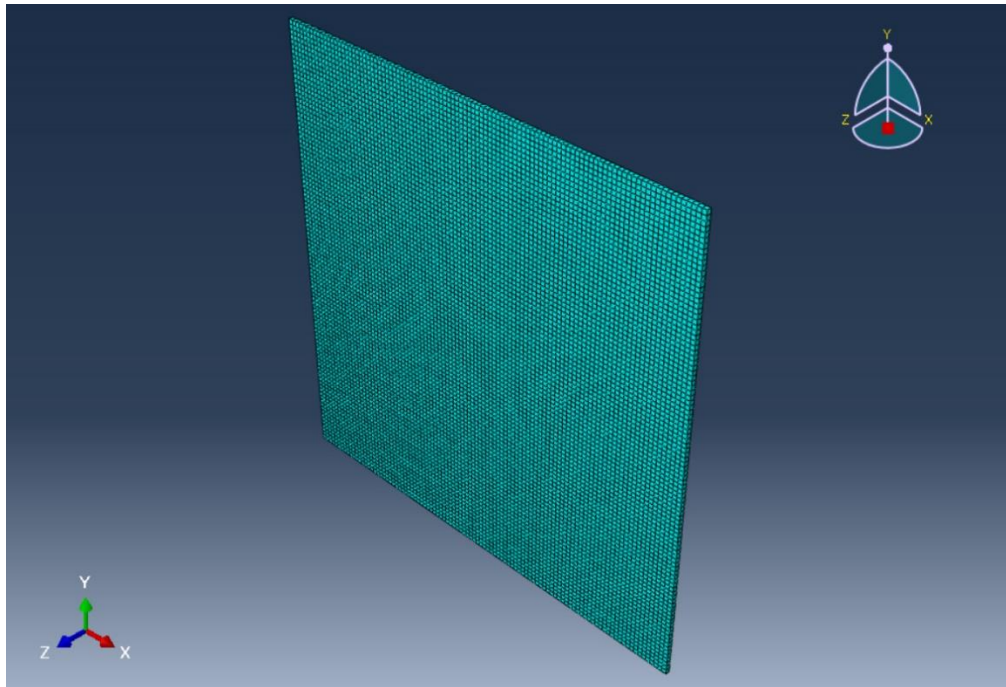


Figure 2-3. Modèle d'une couche avec maillage (dimensions : 10 x10 x0.1mm)

Pour réaliser les empilements, les couches indépendantes créées doivent être connectées à l'aide de la fonction Constraint (contrainte) dans le module Assembly (cf Annexe). Dans cette simulation, nous considérons qu'il n'y a pas de frottement entre les deux couches, elles seront donc considérées parfaitement solidaires. L'option « Tie Constraint » nous permet d'avoir deux couches solidaires en choisissant les surfaces de contact sur chacune des couches et en les connectant l'une à l'autre. En appliquant les paramètres cités ci-dessus, on simule un essai de traction sur les configurations suivantes :

- Substrat en PDMS seul (**200 μm** puis **400 μm**) ;
- Substrat en PET seul (**200 μm**) ;
- Couche active seule (**100 nm**, **1 μm** , **10 μm** puis **100 μm**) ;
- Couche active (**100 nm**, **1 μm** , **10 μm** puis **100 μm**) sur substrat en PDMS (**400 μm**)
- Couche active (**100 nm**, **1 μm** , **10 μm** puis **100 μm**) sur substrat en PET (**200 μm**)
- Couche active (**100 μm**) sur substrat en PDMS (**200 μm**)

II.4.2. Validation du modèle

Pour valider le modèle, nous considérons dans un premier temps les résultats de la simulation de la couche active d'épaisseur 100 μm seule. Les champs de contraintes et de déplacements sur les trois axes sont montrés dans les figures suivantes.

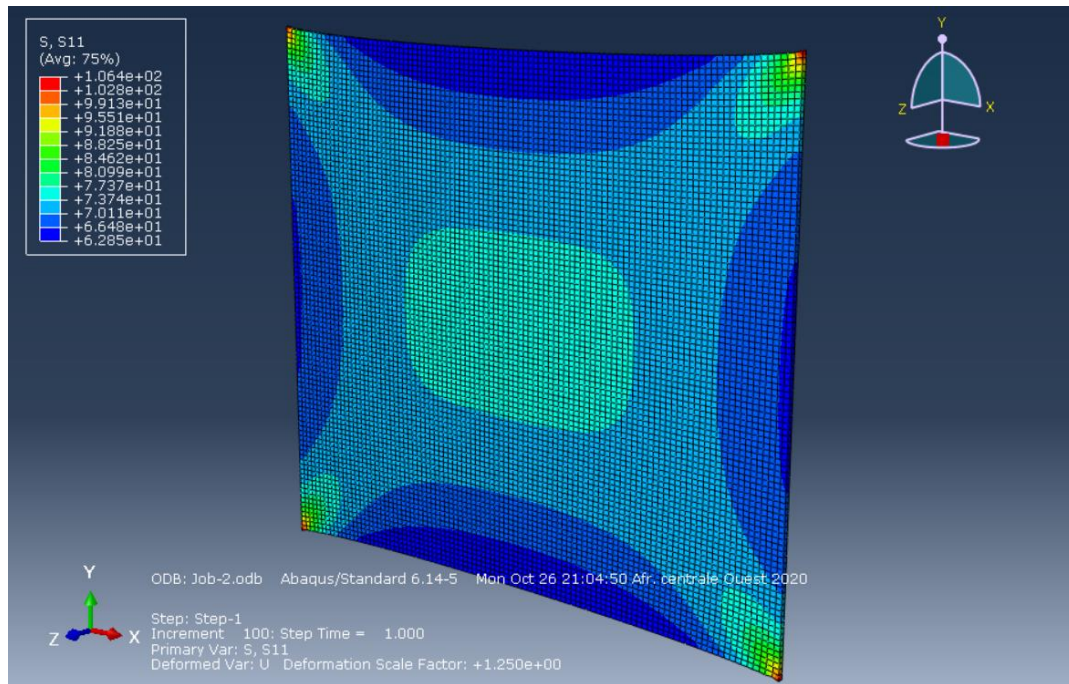


Figure 2-4. Champ de contraintes S11 (couche active 100 μm)

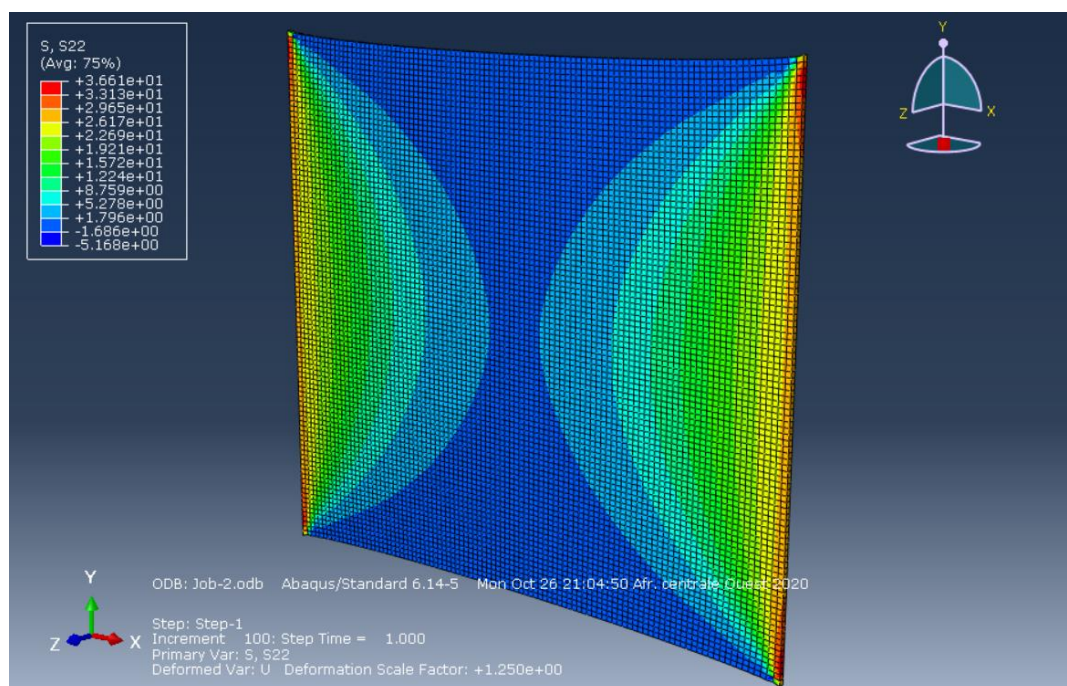


Figure 2-5. Champ de contraintes S22 (couche active 100 μ m)

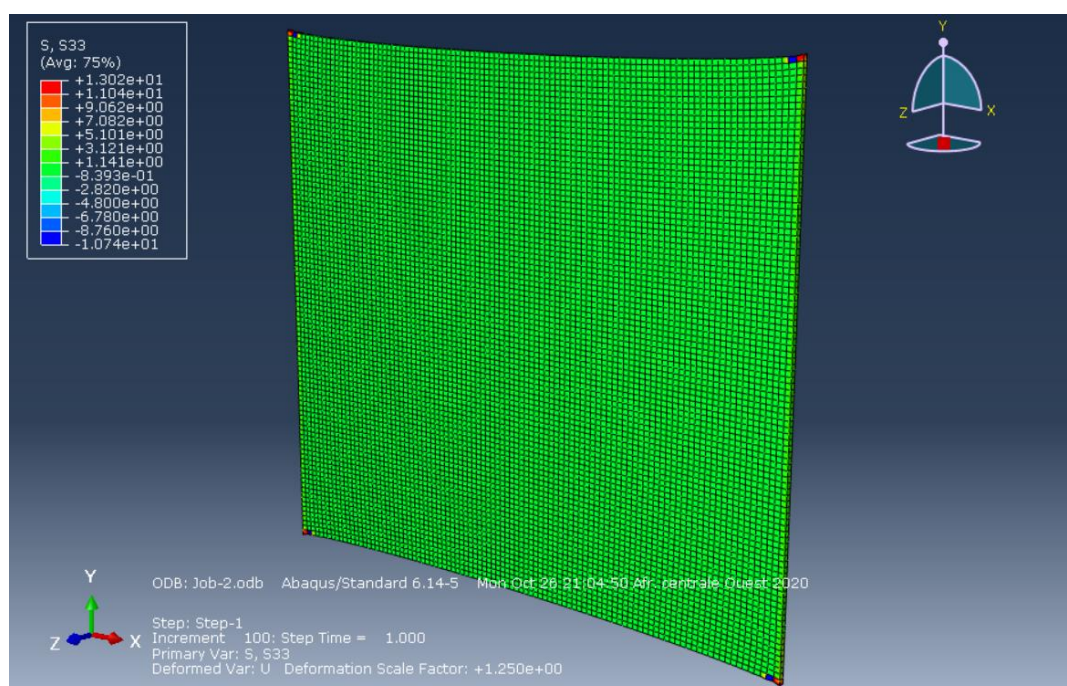


Figure 2-6. Champ de contraintes S33 (couche active 100 μ m)

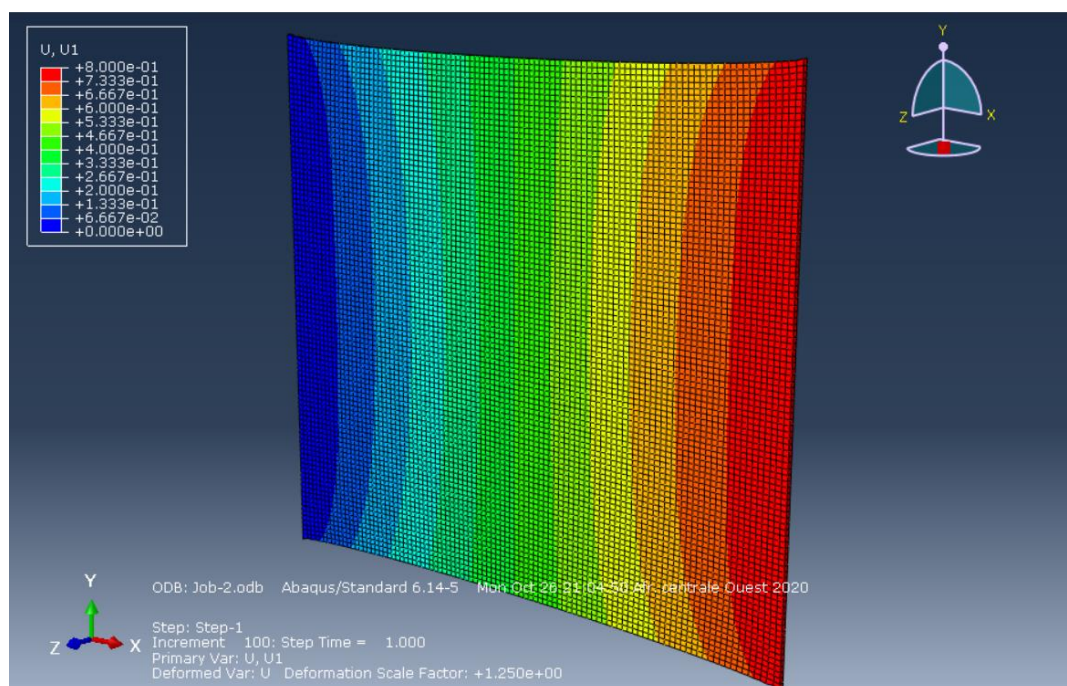


Figure 2-7. Champ de déplacements U_1 (couche active 100μm)

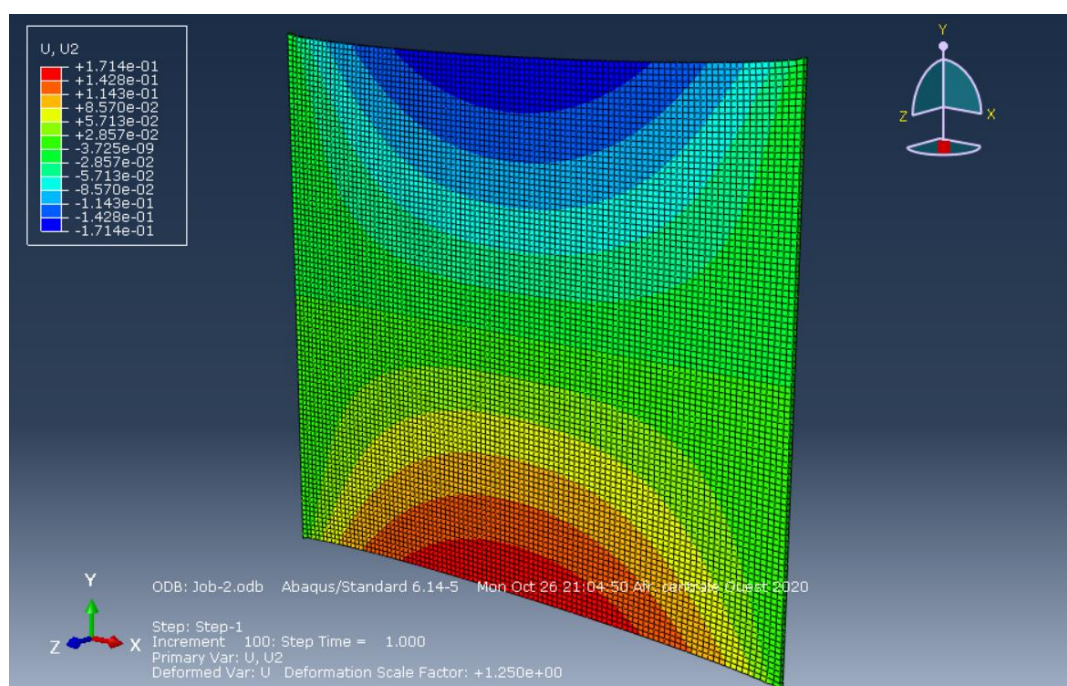


Figure 2-8. Champ de déplacements U_2 (couche active 100μm)

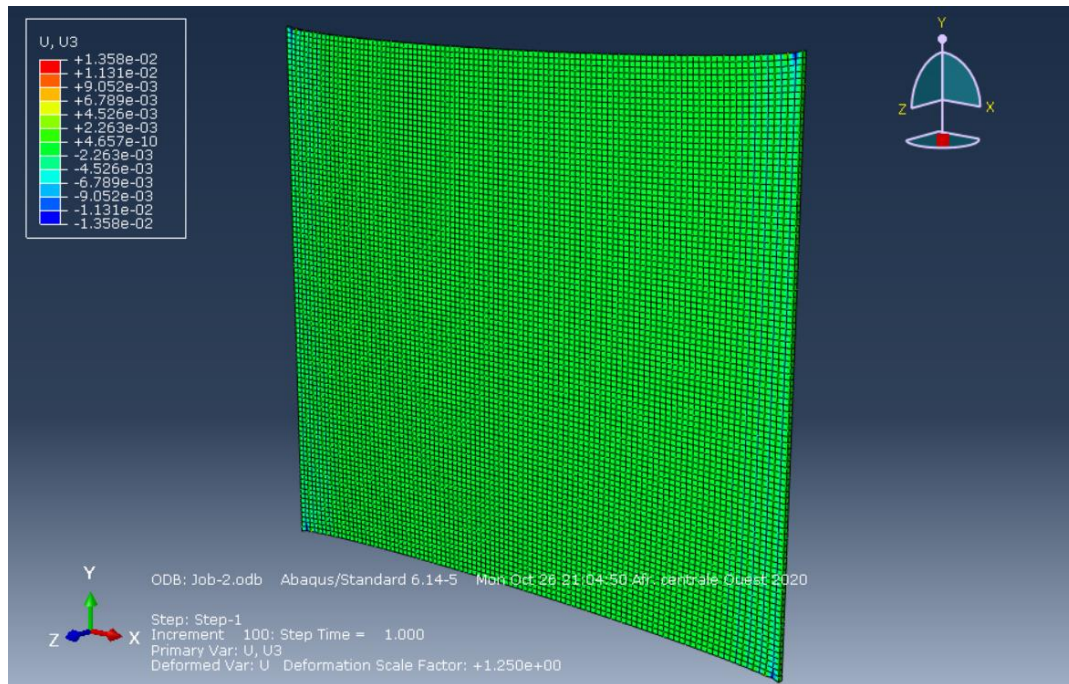


Figure 2-9. Champ de déplacements U3 (couche active 100 μ m)

On extrait à présent les points de la courbe contrainte-déformation. Pour cela, il faut d'abord choisir un élément qui représente au mieux l'échantillon, il peut être pris de l'extrémité droite du modèle. En sélectionnant le paramètre « centroïde », la valeur prise pour un élément sera la moyenne des valeurs prises sur les nœuds qui le constituent.

On extrait d'abord la courbe de la contrainte S11 en fonction du temps, puis celle de la déformation E11 en fonction du temps. Il suffit ensuite d'exporter les données sur Excel afin de tracer la courbe de la Contrainte en fonction de la Déformation, ou de les tracer directement sur ABAQUS.

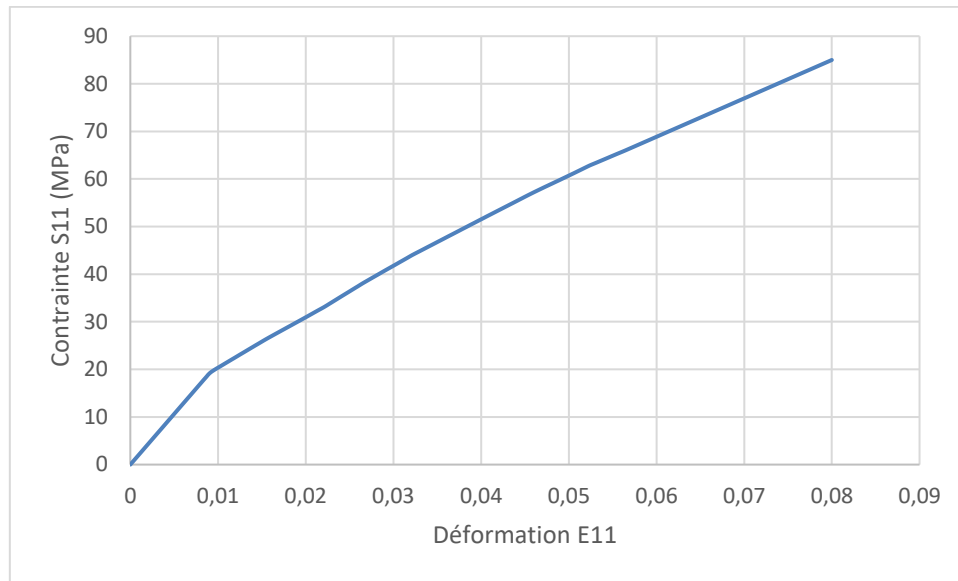


Figure 2-10. Courbe contrainte-déformation de la couche active (100nm) sur l'axe X

On compare ensuite cette courbe avec la courbe de référence (fig 2-2).

■ **Commentaire :**

La courbe obtenue par simulation sur Abaqus est quasiment identique à la courbe de référence, on en déduit que le modèle considéré est valide pour cette simulation; et que la méthode utilisée pour l'extraction des données donne des résultats fiables, elle peut donc être employée pour les système plus complexes.

Les courbes contrainte-déformation sur les axes Y et Z sont données dans les figures 2-11 et 2-12.

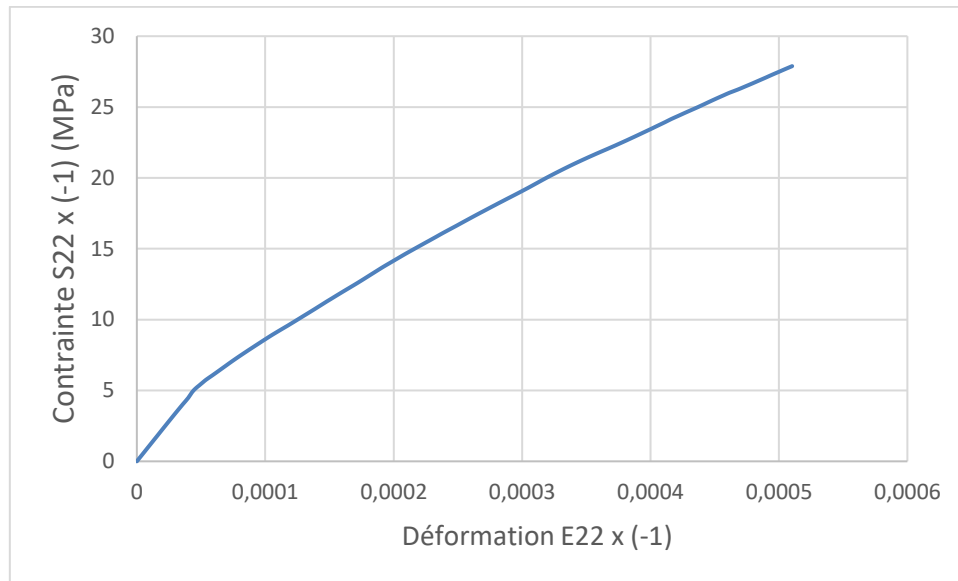


Figure 2-11. Courbe contrainte-déformation de la couche active (100µm) sur l'axe Y

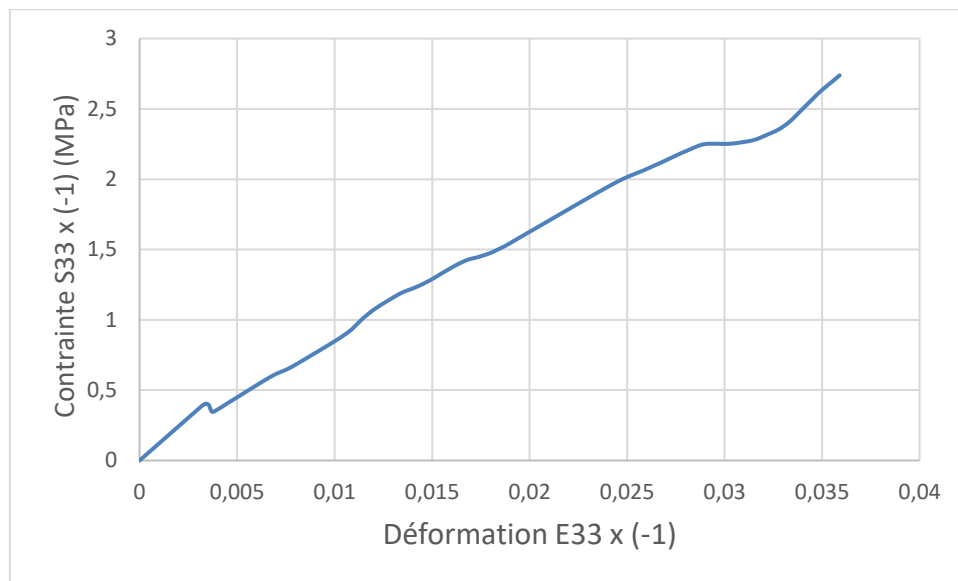


Figure 2-12. Courbe contrainte-déformation de la couche active (100µm) sur l'axe Z

Les figures 2-11 et 2-12 montrent bien l'effet poisson entre la déformation sur l'axe de la traction et les deux autres axes.

II.5. Influence du substrat sur le comportement mécanique de la couche active

Les courbes contrainte-déformation relatives à la couche mince déposée sur substrat sont données plus bas. La courbe de référence sera celle de la couche active indépendante (fig 2-10). Nous cherchons à déterminer l'effet de la nature et de l'épaisseur du substrat, ainsi que de l'épaisseur de la couche mince elle-même sur son comportement mécanique à la traction.

La figure 2-13 montre l'effet de l'épaisseur de la couche mince sur son comportement mécanique lorsqu'elle est déposée sur un substrat en PET (200 μ m).

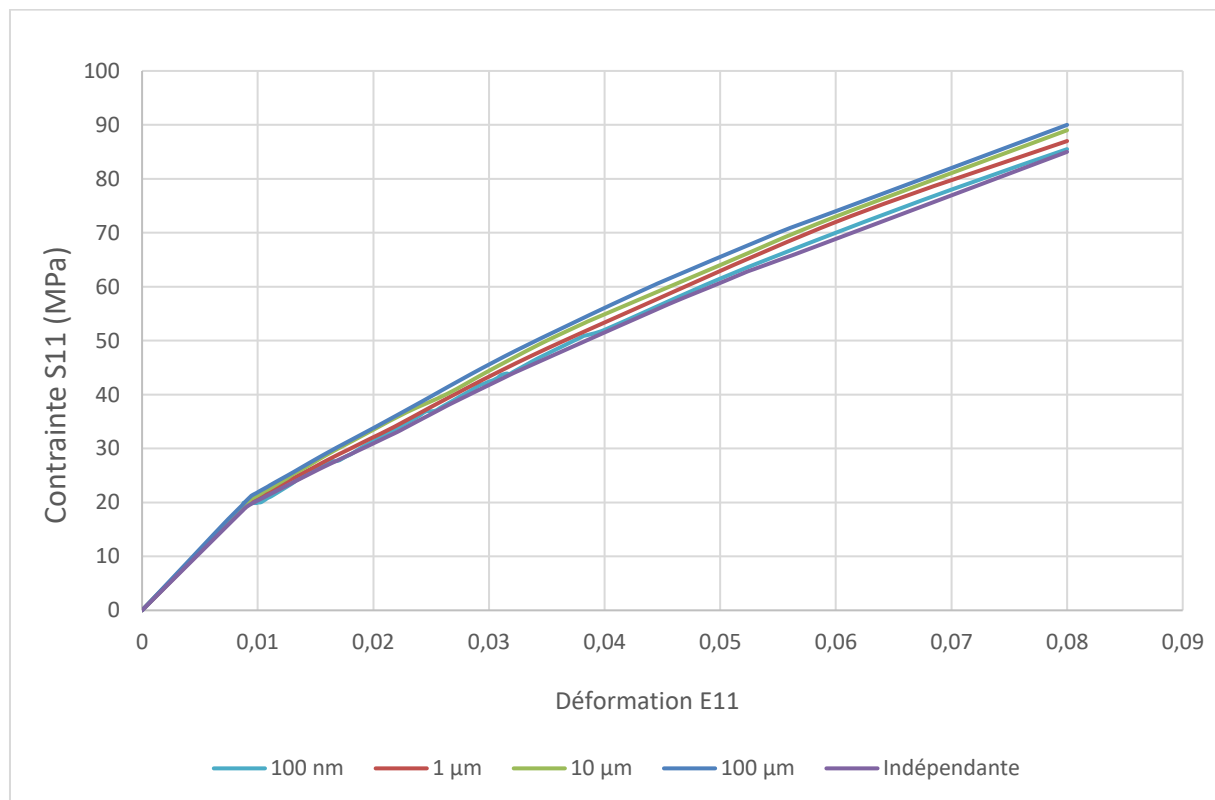


Figure 2-13. Courbes contrainte-déformation de la couche active (100 nm, 1 μ m, 10 μ m et 100 μ m) déposée sur un substrat en PET (200 μ m) et de la couche active indépendante (référence)

La figure 2-14 montre l'effet de l'épaisseur de la couche mince sur son comportement mécanique lorsqu'elle est déposée sur un substrat en PDMS (400 μ m).

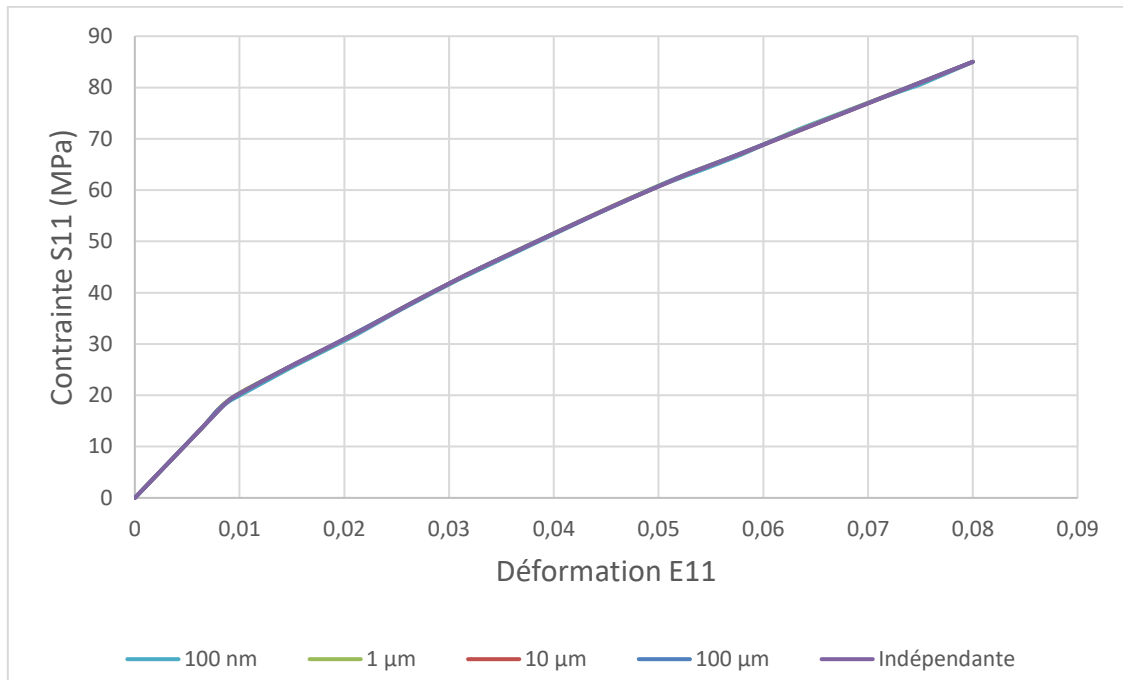


Figure 2-14. Courbes contrainte-déformation de la couche active (100 nm, 1μm, 10μm et 100μm) déposée sur un substrat en PDMS (400μm) et de la couche active indépendante (référence)

La figure 2-15 montre l'effet de l'épaisseur du substrat sur le comportement mécanique de la couche active.

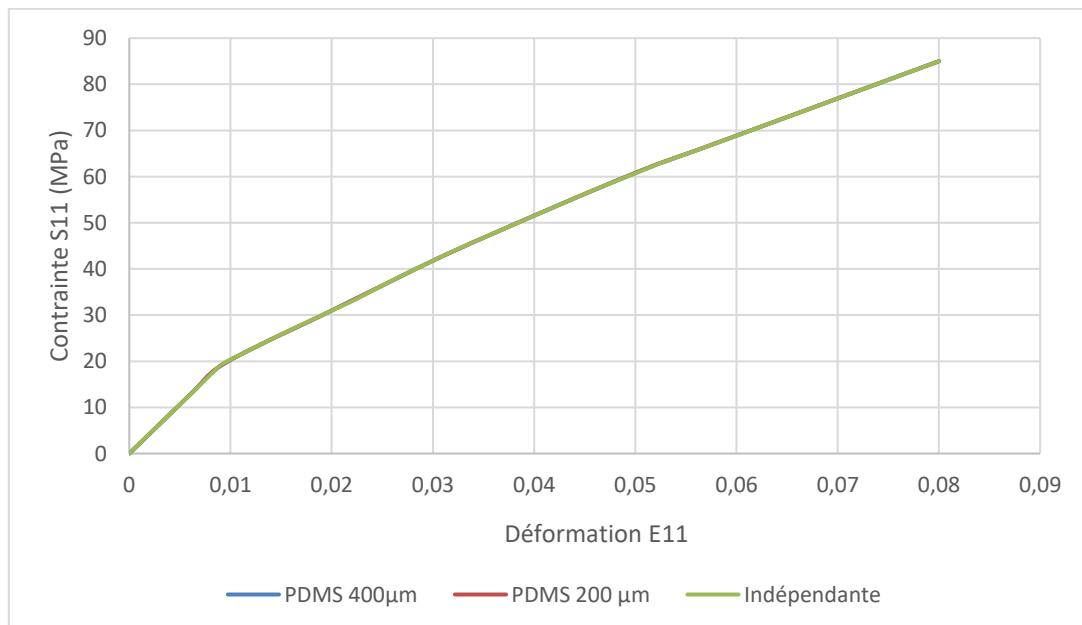


Figure 2-15. Courbes contrainte-déformation de la couche active (100μm) déposée sur un substrat en PDMS (400μm et 200μm) et de la couche active indépendante (référence)

La figure 2-16 montre l'effet de la nature du substrat sur le comportement mécanique de la couche active.

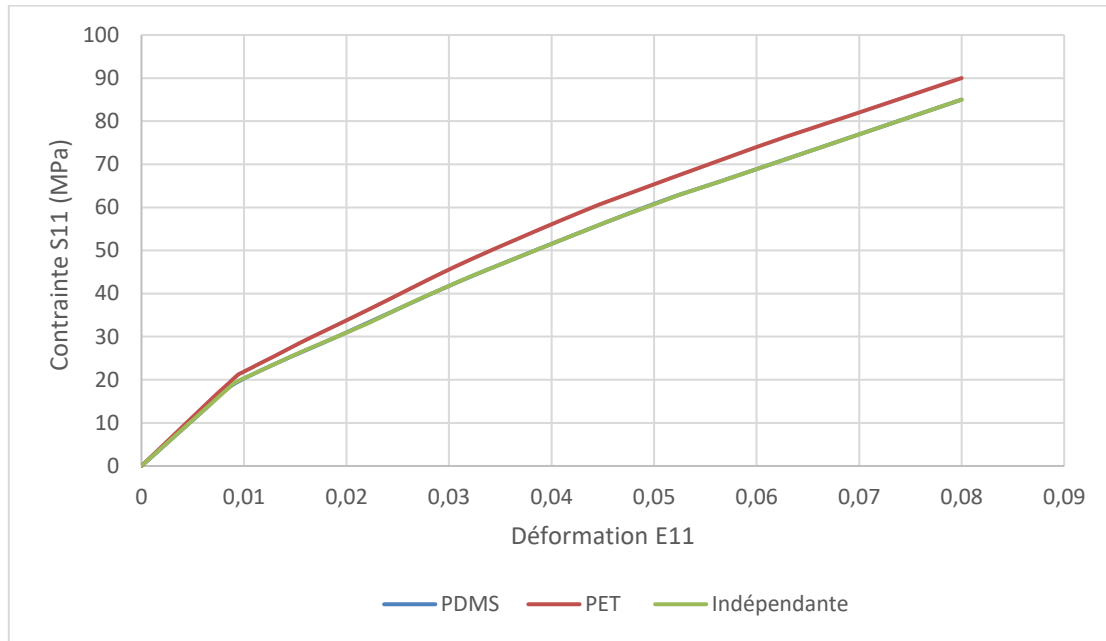


Figure 2-16. Courbes contrainte-déformation de la couche active (100µm) déposée sur un substrat en PDMS (200µm), en PET (200 µm) et de la couche active indépendante

Nous montrons à présent le champ de contraintes qui permet de visualiser l'aspect déformé de l'empilement de la couche active sur le substrat et de connaître la distribution des contraintes au sein de l'éprouvette. Pour simplifier notre étude, nous prendrons uniquement le champ de contraintes S11 pour les configurations suivantes :

- Couche active (100µm) déposée sur un substrat en PDMS (200µm) ;
- Couche active (100µm) déposée sur un substrat en PET (200µm).

La distribution des contraintes pour l'échantillon déformé à 8%, du côté de la couche active, est montrée dans les figures 2-17 et 2-18.

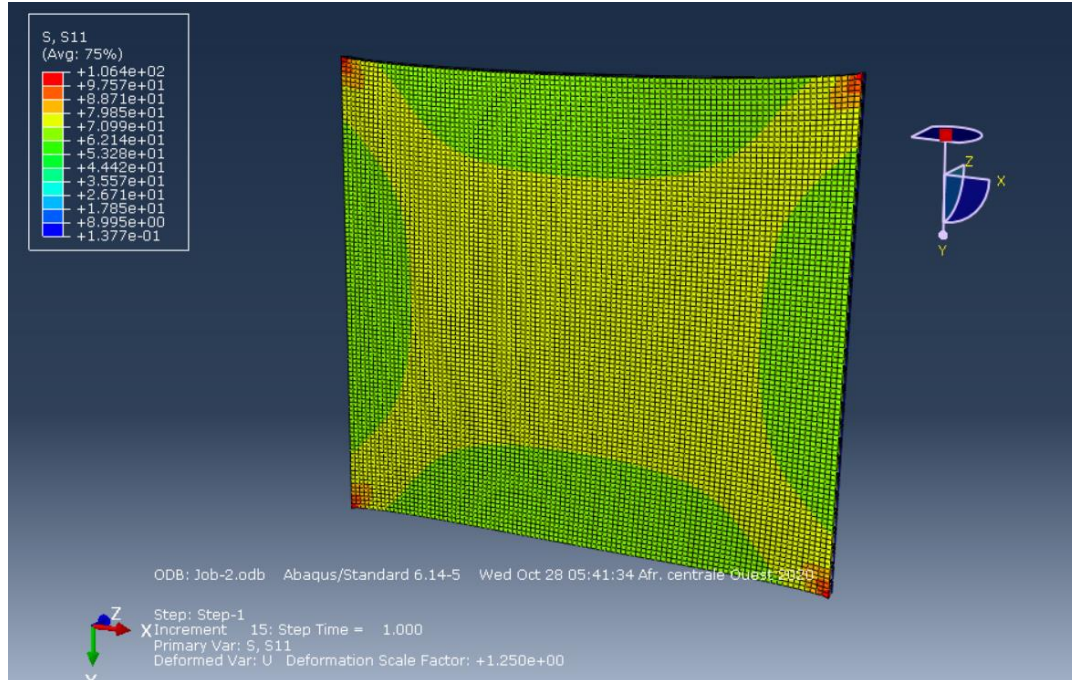


Figure 2-17. Champ de contraintes S11 du côté de la couche active pour un empilement de couche active (100 μ m) sur PDMS (200 μ m)

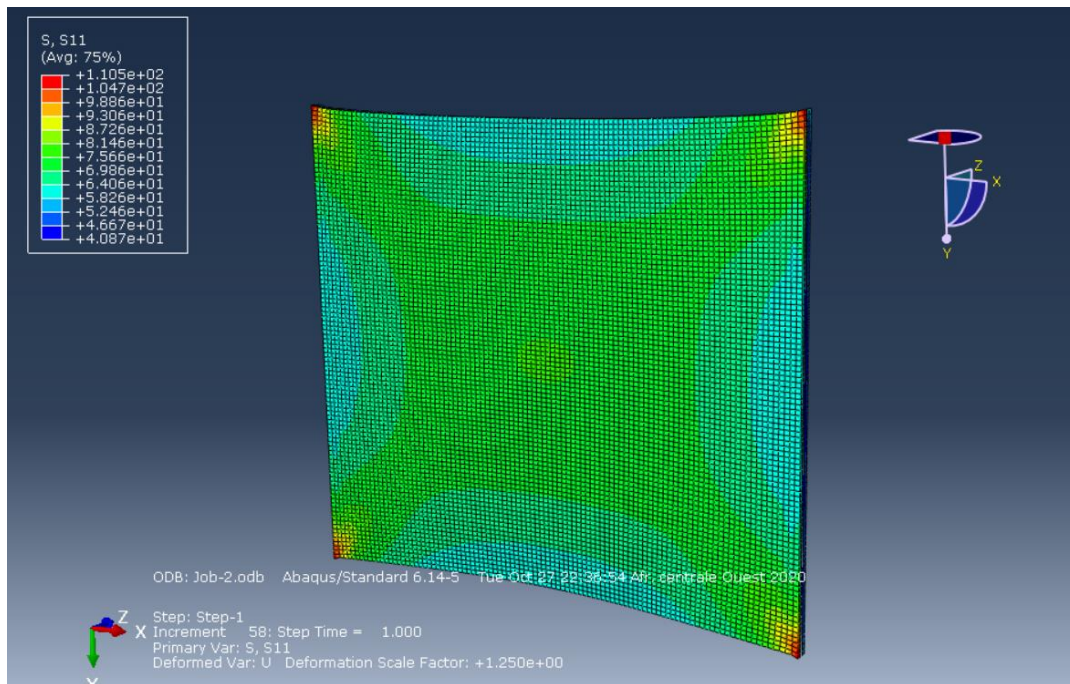


Figure 2-18. Champ de contraintes S11 du côté de la couche active pour un empilement de couche active (100 μ m) sur PET (200 μ m)

Commentaire

Les courbes ci-dessus montrent que la nature, l'épaisseur du substrat ainsi que celle de la couche active ont un impact sur son comportement à la traction. Les couches déposées sur un substrat en PET (200 μ m) sont d'autant plus résistantes que leurs épaisseurs augmentent (fig 2-13), la contrainte nécessaire pour atteindre le même taux de déformation (8%) a augmenté pour des épaisseurs de couche active supérieures. Le PET est plus rigide que la couche active ($E_{\text{PET}} = 2.67 \text{ GPa}$; $E_{\text{Couche Active}} = 1.92 \text{ GPa}$) et aura tendance à augmenter la résistance à la traction de la couche lorsqu'elle y est déposée.

Dans le cas d'un substrat en PDMS, les courbes se superposent (*c.f.* figures 2-14, 2-15 et 2-16), indiquant que la couche active a le même comportement mécanique quel que soit le rapport des épaisseurs couche/substrat. Ceci est dû à la grande différence entre les modules d'Young des deux matériaux ($E_{\text{PDMS}} = 2.17 \text{ Mpa}$; $E_{\text{Couche Active}} = 1.92 \text{ Gpa}$ soit un facteur 1000 entre les deux). La couche active, étant bien plus rigide que le substrat en PDMS, n'est pas influencée par ce dernier lors de la traction.

Les cartographies de déformation montrent que les éprouvettes sont légèrement courbées après la traction. La direction de la courbure suit l'emplacement du matériau le plus rigide. Dans le cas de la couche active déposée sur PDMS, le substrat est attiré par la couche active car celle-ci possède une résistance plus élevée aux efforts de traction, l'inverse se produit dans le cas de la couche active déposée sur un substrat en PET.

II.6. Effet de la couche active sur le comportement mécanique du substrat

De même que pour les courbes précédentes, la courbe contrainte-déformation du substrat (PDMS puis PET) sera prise comme référence dans le but de déterminer l'influence de l'épaisseur de la couche active sur les deux types de substrat.

La figure 2-19 montre l'influence de l'épaisseur de la couche active déposée sur un substrat en PDMS (400 μ m) sur le comportement mécanique de ce dernier.

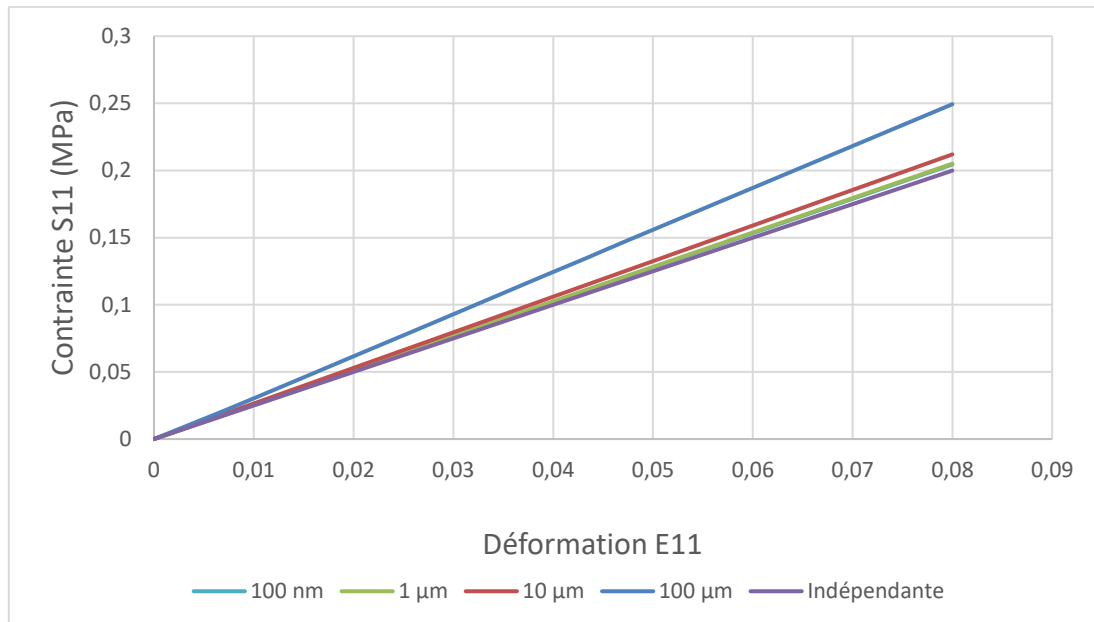


Figure 2-19. Courbes contrainte-déformation du substrat en PDMS (400µm) sous la couche active (100 nm, 1µm, 10µm et 100µm) et du substrat indépendant (référence)

De même, la figure 2-20 montre l'influence de l'épaisseur de la couche active déposée sur un substrat en PET (200µm) sur le comportement mécanique de ce dernier.

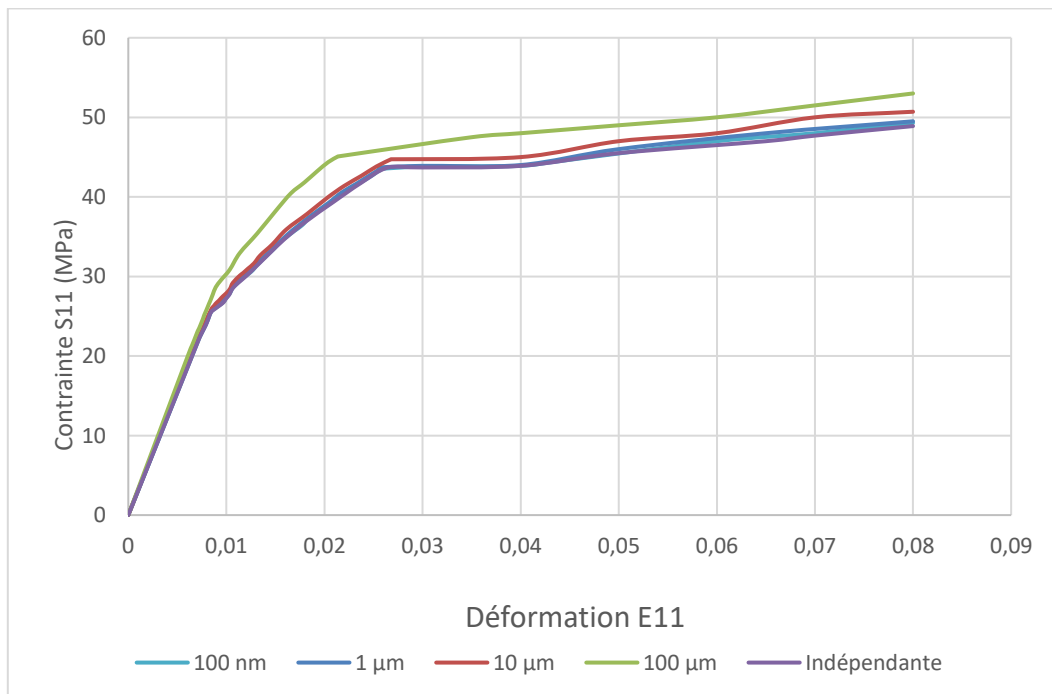


Figure 2-20. Courbes contrainte-déformation du substrat en PET (200µm) sous la couche active (100 nm, 1µm, 10µm et 100µm) et du substrat indépendant (référence)

Les cartographies montrant les champs de contraintes S11 sur les deux types de substrats, connectés à la couche active, sont présentées dans les figures 2-21 et 2-22.

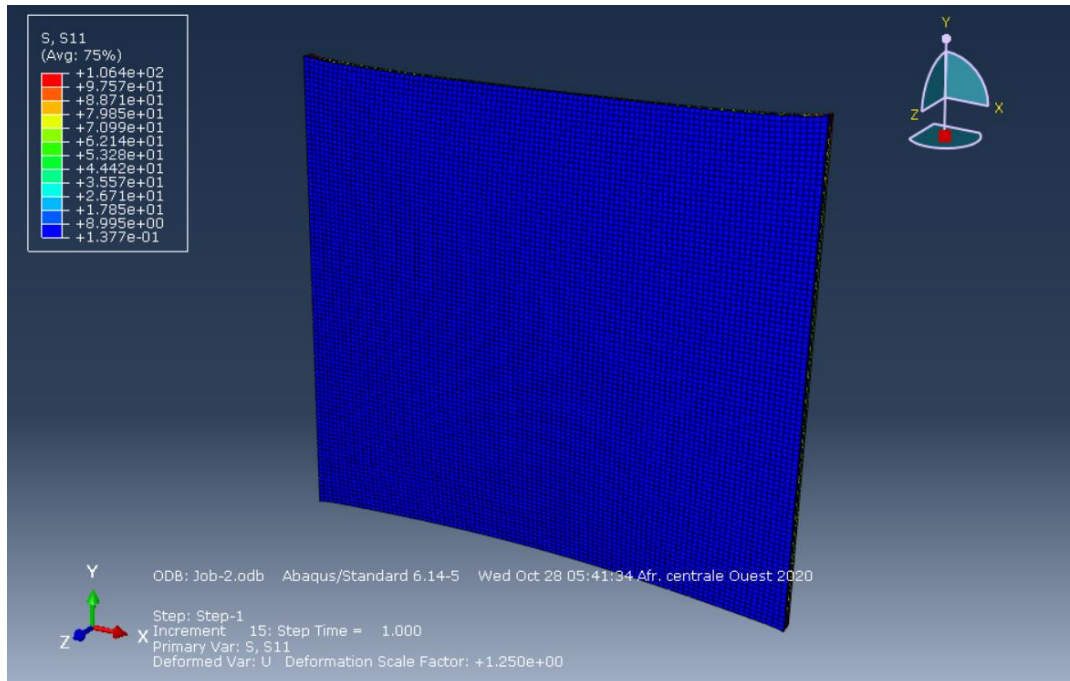


Figure 2-21. Champ de contraintes S11 du côté du substrat pour un empilement de couche active (100 μ m) sur PDMS (200 μ m)

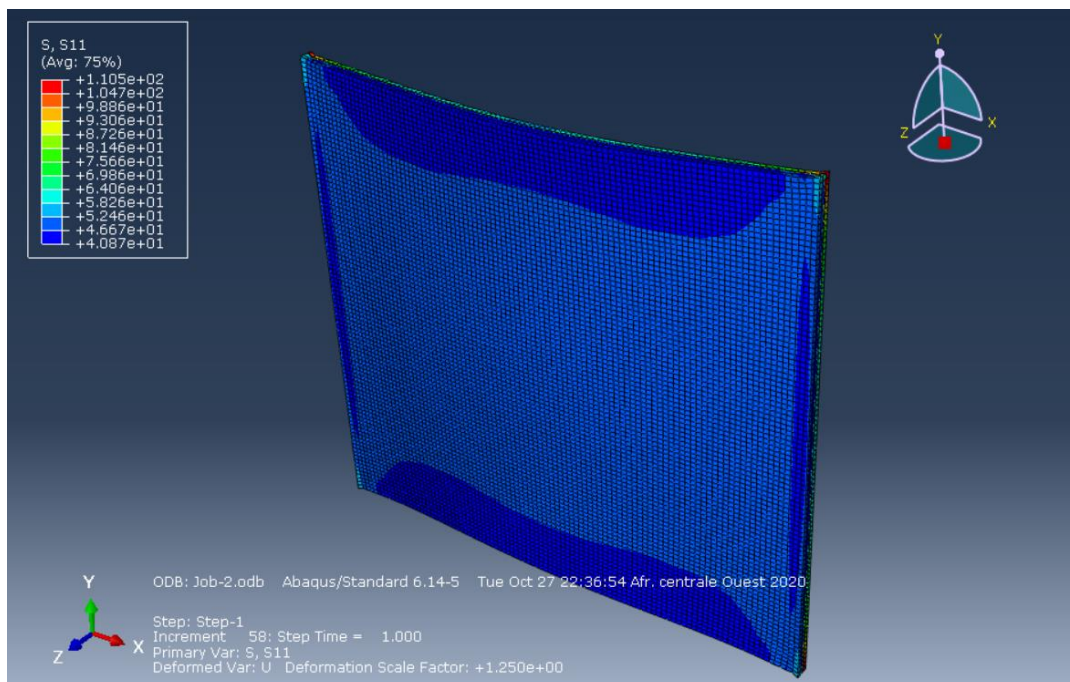


Figure 2-22. Champ de contraintes S11 du côté du substrat pour un empilement de couche active (100 μ m) sur PET (200 μ m)

Commentaire

Les courbes contrainte-déformation présentées indiquent clairement que l'épaisseur de la couche active a un effet sur le comportement mécanique des deux substrats (PDMS et PET d'une épaisseur de 200 μ m).

Les courbes relatives au PDMS restent linéaires, ce qui indique un comportement purement élastique jusqu'à une déformation de 8%, l'effet de la couche se limite à une résistance plus importante à la traction qui augmente avec l'épaisseur de la couche. En revanche, les courbes relatives au PET sont non-linéaires pour ce taux de déformation, l'effet de la couche est similaire au premier cas, malgré un module de Young plus petit.

Pour les deux matériaux, La contrainte nécessaire pour arriver à ce taux de déformation augmente d'autant plus que l'épaisseur de la couche active augmente, le substrat devient donc plus résistant à la traction. Pour une couche active d'épaisseur égale ou inférieure à 1 μ m, le substrat garde quasiment le même comportement, l'effet de la couche devient négligeable.

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode des éléments finis et son utilisation dans notre domaine d'étude, la déformation d'un solide. Nous avons également expliqué l'importance de la modélisation et de la simulation dans la recherche et l'industrie, notamment en termes de réduction de coût et de temps d'essais.

Nous avons simulé le comportement mécanique d'une couche active en P3HT :C₆₀ de cellule OPV déposée sur deux types de substrats (PDMS et PET) lors d'un essai de traction, afin d'en déduire l'influence de chaque type de couche sur le comportement global. En premier lieu, nous avons introduit et validé un modèle initial pour nos simulations, à partir duquel nous avons construit les modèles qui ont servi à la prédiction du comportement d'une couche déposée sur un substrat.

Nous avons commencé par simuler la traction des substrats en PDMS (200 μ m et 400 μ m) et en PET (200 μ m) ainsi que de la couche active en P3HT :C₆₀ (100 nm, 1 μ m, 10 μ m et 100 μ m) pris séparément. Nous avons simulé le même essai sur l'ensemble couche active sur substrat en PDMS puis en PET, en faisant varier les épaisseurs des couches à chaque fois.

Nous en avons déduit des courbes contraintes-déformations, et trouvé que la couche active possède un comportement différent lorsqu'elle est déposée sur un substrat en PET, matériau de rigidité supérieure. Elle devient plus résistante à la traction ; cet effet s'accroît en augmentant l'épaisseur de la couche active. En revanche, la couche active déposée sur un substrat en PDMS, matériau plus flexible avec un comportement purement élastique, garde le même comportement mécanique quel que soit le rapport des épaisseurs entre les deux matériaux.

En pratique, plusieurs paramètres entrent en jeu quant au comportement du matériau lors de la traction. Dans cette simulation, nous n'avons pas pris en compte la présence des hétérogénéités et des défauts (les matériaux ont été considérés homogènes et isotropes), alors que ces derniers constituent des points de fragilité à partir desquels les fissures apparaissent et se propagent. Le phénomène de délamination est également présent dans le cas pratique, nous l'avons négligé en considérant que les deux couches sont parfaitement solidaires alors qu'en réalité, il existe des interactions qu'il est possible de quantifier par l'expérience. D'autres paramètres, tels que la structure moléculaire et cristalline, doivent également être pris en compte.

Bibliographie

- [1] Fu, Ming. (2017). **Design and Development of Metal-Forming Processes and Products Aided by Finite Element Simulation**. 10.1007/978-3-319-46464-0.
- [2] Rapport de stage M1 de Sarah LAIFA
- [3] Gupta, Sandhya & Sharma, Kananbala & Saxena, N.. (2013). **Temperature Dependent Mechanical Analysis of Chalcogenide (CdS, ZnS) Coated PET Films**. ISRN Polymer Science. 2013. 10.1155/2013/952612.
- [4] Root, Samuel & Savagatrup, Suchol & Pais, Christopher & Arya, Gaurav & Lipomi, Darren. (2016). **Predicting the Mechanical Properties of Organic Semiconductors Using Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations**. **Macromolecules**. 49.10.1021/acs.macromol.6b00204.

Conclusion générale

Les chercheurs qui travaillent sur les cellules photovoltaïques souples se trouvent aujourd'hui devant deux défis majeurs : améliorer le rendement énergétique des dispositifs et les rendre plus résistants face aux sollicitations mécaniques, notamment aux efforts de traction et de flexion. De nombreux matériaux ont été développés et testés dans le but de répondre à ces exigences. Depuis quelques années, les couches actives à réseau interpénétré sont étudiées, il est prouvé que cette structure présente en général un bon compromis entre la performance et la reproductibilité, mais cela dépend toujours de la technique d'élaboration, des traitements subis de la nature et de la proportion des matériaux utilisés. Une bonne tenue mécanique assure une bonne performance puisqu'elle permet à la cellule de garder ses propriétés photovoltaïques plus longtemps (durée de vie estimée), il est donc nécessaire de connaître le comportement mécanique de la couche active sous sollicitation mécanique et l'effet du substrat sur ce comportement.

Ce travail a consisté à identifier le comportement mécanique d'un empilement constitué d'une couche active de cellule photovoltaïque organique déposée sur un substrat, lors d'un essai de traction. Les données prises sont relatives à deux types de substrats PDMS (400 μ m et 200 μ m) et PET (200 μ m), ainsi qu'à une couche active en P3HT :C₆₀ (100nm, 1 μ m, 10 μ m et 100 μ m). Nous avons d'abord simulé un essai de traction sur les couches actives de manière séparée, puis la traction de la couche active avec son substrat, en considérant qu'ils sont parfaitement solidaires (pas de frottement entre les deux). Nous en avons déduit que le comportement à la traction de la couche active est en effet modifié lorsqu'elle est déposée sur le substrat en PET, mais qu'il ne change pas dans le cas du substrat en PDMS, quel que soit le rapport des épaisseurs entre la couche et le substrat. La déformation de l'empilement entier varie également en fonction du substrat utilisé, il prend une légère courbure dans la direction du matériau le plus rigide. En revanche, la couche active a influencé les courbes contrainte-déformation des deux types de substrats. Nous n'avons cependant pas pris en compte des paramètres tels que la délamination ou l'anisotropie des matériaux qui, pourtant, peuvent avoir un effet significatif sur le comportement mécanique de la couche.

Perspectives

Ce travail est fait dans la perspective d'une thèse sur le thème du comportement des cellules photovoltaïques organiques sous sollicitations mécaniques. Dans le but d'enrichir ces résultats, il serait intéressant de prendre en compte des paramètres supplémentaires lors des simulations, notamment :

- Le type de substrat : nous n'avons simulé qu'un seul type de substrat élastomère, le PDMS. Il est possible de voir le comportement de la couche déposée sur d'autre élastomères, par exemple.
- La présence des défauts : il n'existe pas de matériau parfait. Tout matériau, naturel ou élaboré, contient une certaine proportion d'impuretés, endogènes ou exogènes, et d'autres défauts. Le processus d'élaboration d'une couche active à réseau interpénétré (BHJ) fait qu'il y aura toujours des hétérogénéités dans ce type de mélanges, et celles-ci constituent généralement des points de fragilité accrue.
- L'anisotropie : le polymère donneur peut contenir des proportions plus ou moins importantes de phases cristallines, ces phases peuvent avoir une orientation privilégiée au sein de l'échantillon, dépendant de la méthode d'élaboration, des traitements et des sollicitations subies par la couche active.
- La délamination : il existe en réalité une certaine interaction entre les deux couches mises en contact. En prenant en compte ce glissement, les résultats obtenus seraient encore plus proches de la réalité.

Après avoir exploré ces possibilités, on pourrait tenter de simuler d'autres couches constitutrices d'une cellule OPV, voire l'empilement complet, afin de prédire le comportement de la cellule entière sous traction.

Annexe A

Prise en main du logiciel SIMULIA ABAQUS / CAE

SIMULIA ABAQUS / CAE est un environnement qui fournit une interface simple et cohérente pour évaluer les résultats de simulations où chaque module définit un aspect logique du processus de modélisation. Il s'agit d'un code de calcul par la méthode des éléments finis permettant de simuler de nombreux phénomènes physiques dont les phénomènes de déformation, calcul du champ de déformation, de transfert thermique, de diffusion de masse, d'acoustique, de piézoélectricité et de mécanique des sols.

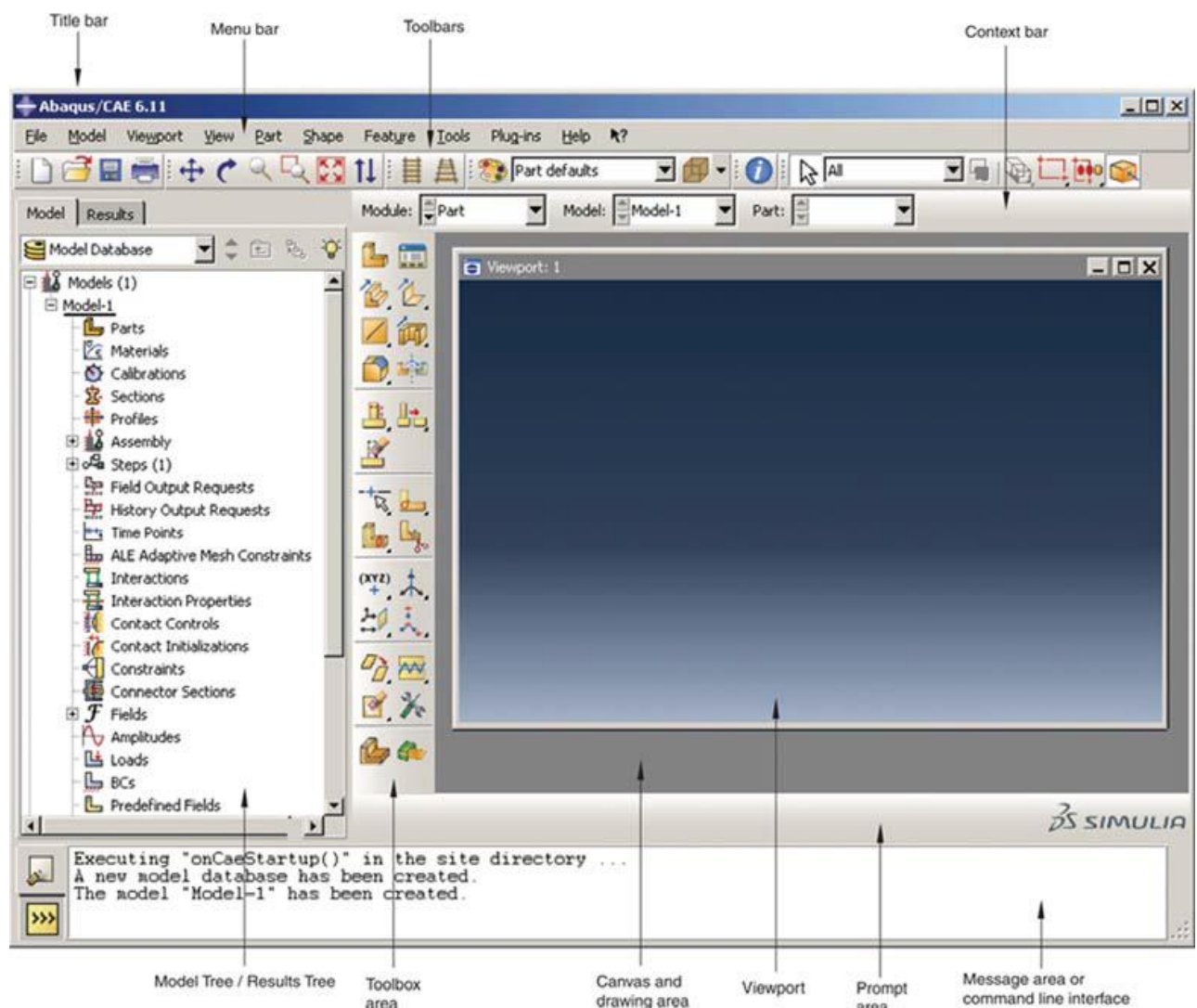


Figure A-1. Fenêtre principale du logiciel ABAQUS / CAE (6.11)

La modélisation et la simulation sur ABAQUS passe par les étapes suivantes :

- Définition de la géométrie du modèle
- Définition des propriétés du matériau à simuler
- Définition des interactions entre les composants du modèle
- Application des encastresments et des charges extérieures
- Maillage et démarrage de la simulation
- Extraction des résultats

Pour cela, le logiciel propose plusieurs modules qui permettent de valider chacune de ces étapes, au fur et à mesure que l'on construit le modèle, il s'agit des modules [1] : Part, Property, Assembly, Step, Interaction, Load, Mesh, Optimization, Job, Sketch.

1. Module Part

Ce module est utilisé pour créer la géométrie de la pièce à modéliser. Une pièce créée dans Abaqus/CAE a une représentation basée sur des fonctions. Une fonction est un élément significatif de la conception et fournit à l'ingénieur un moyen pratique de construire et de modifier une pièce. Les pièces créées dans Abaqus / CAE sont construites à partir d'une liste ordonnée d'entités et des paramètres qui définissent la géométrie de chaque entité. Les fonctions disponibles sont: Solids (solides), Shells (coques), Wires (câbles), Cuts (fissures) et Blends (mélanges).

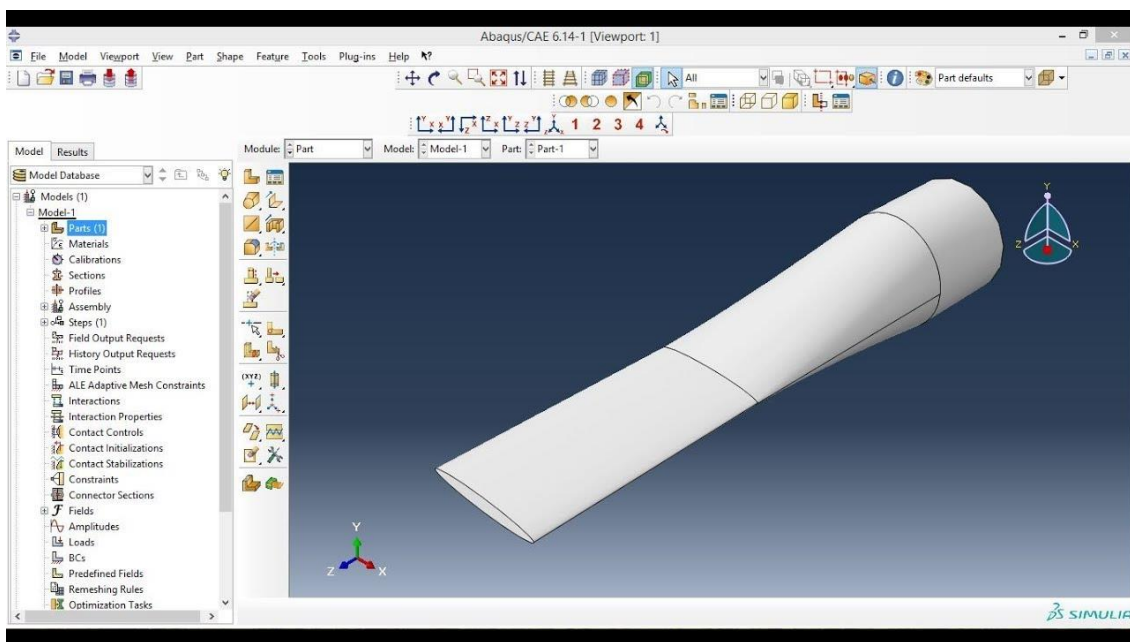


Figure A-2. Création d'une pièce sur ABAQUS

2. Module Property

C'est le module qui permet à l'utilisateur de définir un modèle de matériau à utiliser, de renseigner ses propriétés et les attribuer à une entité géométrique créée précédemment. C'est également dans ce module que les sections des corps sont définies.

La définition de matériau spécifie toutes les données relatives aux propriétés pertinentes. Elle inclut un ensemble de comportements du matériau et les données de propriétés avec chaque comportement. Chaque matériau créé reçoit son propre nom et est indépendant de toute section particulière. ABAQUS affecte les propriétés d'un matériau à une région d'une pièce lorsqu'une section faisant référence à ce matériau est affectée à la région.

3. Module Assembly

Lorsqu'une pièce est créée, elle existe dans son propre système de coordonnées, indépendamment des autres pièces du modèle. Le module Assembly est utilisé pour créer des instances des pièces et les positionner les unes par rapport aux autres dans un système de coordonnées global, créant ainsi l'assemblage.

4. Module Step

Ce module fournit un moyen pratique de capturer les changements dans les conditions de chargement et aux limites du modèle, les changements dans la façon dont les parties du modèle interagissent les unes avec les autres, la suppression ou l'ajout de pièces et toute autre modification peut survenir dans le modèle au cours de l'analyse. De plus, le module Step permet de modifier la procédure d'analyse, la sortie des données et divers contrôles.

5. Module Interaction

Le module Interaction permet, entre autres, de définir et de gérer les interactions mécaniques et thermiques entre les régions d'un modèle ou entre une région d'un modèle et son environnement, les régions d'interface, l'analyse des contraintes entre les régions d'un modèle, les fonctions de câblage et de connecteurs dans l'assemblage, l'inertie et les fissures sur les régions du modèle.

6. Module Load

Le module Load permet d'utiliser les gestionnaires de charge, de condition aux limites et de champs prédéfinis pour afficher et manipuler l'historique des conditions prescrites. Il est possible d'utiliser la liste Step située dans la barre de contexte pour spécifier les étapes dans

lesquelles les nouvelles charges, conditions aux limites et champs prédéfinis deviennent actifs par défaut.

7. Module Mesh

Le module Mesh permet de générer des maillages sur des pièces et des assemblages créés dans ABAQUS. Différents niveaux d'automatisation et de contrôle sont disponibles afin de créer un maillage qui répond aux besoins de l'analyse. L'étape de maillage est une étape délicate qui détermine la précision des résultats attendus. De ce fait, les paramètres doivent être bien choisis pour le modèle considéré.

8. Module Optimization

Une optimisation est un processus itératif qui modifie la structure du modèle tout en recherchant une solution optimisée en supposant un ensemble d'objectifs et de contraintes à satisfaire.

9. Module Job

Ce module permet de soumettre le modèle créé à l'analyse. Il est également possible de suivre l'avancement de l'opération. Plusieurs modèles et Jobs peuvent être créés si l'utilisateur le souhaite.

10.Module Visualization

Le module Visualization fournit un affichage graphique des modèles d'éléments finis et des résultats. Il fournit des informations de modèle et de résultat à partir de la base de données de sortie. Les informations placées dans la base de données de sortie peuvent être contrôlées en modifiant les demandes de sortie dans le module Step.

11.Module Sketch

Le module Sketch peut être utilisé pour créer une esquisse qui définit une pièce plane, une poutre ou une partition ou pour créer une esquisse qui peut être extrudée, balayée ou tournée pour former une pièce en trois dimensions.

Bibilographie :

[1] Abaqus / CAE User's manual

Annexe B

Coordonnées extraites à partir de la courbe contrainte-déformation relative au PET à 27°C (fig 2-1) à l'aide du logiciel Plot Digitizer :

Contrainte (MPa)	Déformation	Contrainte (MPa)	Déformation
20.3595176966151	0	42.4165087356699	0.0368032024830328
21.3284511796551	0.000005256420341989	42.8331676547783	0.0378687539780732
22.1603673057806	0.00107306066695745	42.9736892919208	0.0394644530104628
22.7143940098262	0.00134188902159065	43.2529804260918	0.0413267276459103
23.5449084238605	0.00134639452474085	43.3935020632343	0.0429224266782998
24.0996359839518	0.00214687225110665	43.533673272354	0.0442523010248232
24.654363544043	0.00294734997747245	43.8126139785023	0.0458487509744044
25.2080398200659	0.00295035364623925	44.0915546846505	0.0474452009239856
25.9011864491629	0.00375158228979675	44.3708458188215	0.0493074755594333
26.593982650237	0.00428698624748795	44.6501369529925	0.0511697501948808
27.5636169893226	0.00482389203956255	44.928727231118	0.0525003754585957
28.1183445494139	0.00562436976592835	45.0695992962833	0.0543618991768516
28.8118416065336	0.00669142309535215	45.2094200773802	0.0554259488375086
29.6430568766135	0.00722757797023505	45.211522645517	0.0570208969527065
30.3362035057105	0.00802880661379255	45.490813779688	0.0588831715881541
31.0297005628303	0.00909585994321635	45.770104913859	0.0607454462236017
31.7224967639044	0.00963126390090745	46.0490456200072	0.0623418961731829
32.2775747520185	0.0106975663131396	46.1895672571498	0.0639375952055724
32.9707213811155	0.0114987949566971	46.1913193972637	0.065266718634904
33.5254489412067	0.0122992726830628	46.6086791724177	0.066863919501677
34.3570146393094	0.0131012522438121	46.6111321685773	0.0687246923027412
34.6349040613892	0.0139002281357943	46.7516538057198	0.0703203913351308
35.328401118509	0.0149672814652182	47.030594511868	0.071916841284712
35.7450600376173	0.0160328329602586	46.8939275829763	0.0732452137968519
36.1613685287029	0.0168325597694326	47.1728682891245	0.0748416637464331
36.8548655858226	0.0178996130988564	47.1746204292385	0.0761707871757647
37.4102940019595	0.0192317401969548	47.4532107073639	0.0775014124394796
37.9653719900735	0.0202980426091868	47.4549628474779	0.0788305358688112
38.3820309091819	0.0213635941042272	47.734253981649	0.0806928105042587
38.6602707592845	0.022428394682076	47.7367069778086	0.0825535833053229
39.0769296783928	0.0234939461771163	48.0156476839568	0.0841500332549042
39.4935885975012	0.0245594976721567	48.0173998240708	0.0854791566842357
39.7718284476038	0.0256242982500053	48.0202032482532	0.0876057541711662
40.0504187257292	0.0269549235137202	48.1600240293501	0.088669803831823
40.4674280728604	0.028286299694627	48.4386143074755	0.0900004290955381
40.8840869919687	0.0293518511896673	48.4407168756123	0.0915953772107358
41.1626772700941	0.0306824764533823	48.7193071537377	0.0929260024744508

41.302498051191	0.0317465261140392	48.8594783628574	0.0942558768209737
41.5807379012937	0.032811326691888	48.99999999999999	0.0958515758533627
41.8593281794191	0.0341419519556029		
42.2759870985274	0.0352075034506432		

Coordonnées extraites à partir de la courbe contrainte-déformation relative à la couche active en P3HT :C₆₀ (fig 2-2) à l'aide du logiciel Plot Digitizer :

Contrainte (MPa)	Déformation	Contrainte (MPa)	Déformation
17.018118	0	94.419748	0.169713102
22.7765	0.003554733	94.16569	0.178650716
28.136903	0.007443175	94.615852	0.18758833
32.284799	0.009764634	94.344189	0.196525944
37.209646	0.012988881	92.980985	0.205463558
42.821968	0.017502828	92.339606	0.214401172
47.719321	0.021429961	92.367236	0.223338786
52.799116	0.025898768	92.623738	0.2322764
57.399105	0.031586341	91.894332	0.241214014
61.892884	0.035648892	90.24944	0.250151628
66.310317	0.04093021	91.421427	0.259089242
70.453053	0.046617782	91.889194	0.268026856
74.445937	0.053930376	91.899218	0.27696447
79.000283	0.062461734	92.613463	0.285902084
83.200415	0.071399348	92.271377	0.294839698
87.083647	0.080336962	91.911686	0.303777312
89.399991	0.089274576	93.259728	0.312714926
91.9276	0.09821219	93.35778	0.32165254
93.222826	0.107149804	92.68119	0.330590154
93.725804	0.116087418	92.70882	0.339527768
93.489351	0.125025032	93.018138	0.348465382
94.344439	0.133962646	94.049281	0.357402996
94.21362	0.14290026	93.636774	0.36634061
94.522938	0.151837874	94.351018	0.375278224
94.515357	0.160775488	94.677941	0.384215838