

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DJILLALI LIABES

SIDI BEL ABBES



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

THESE DE DOCTORAT 3^{ème} cycle (LMD)

Spécialité : Electronique

Intitulé de la poste graduation : Matériaux & Composants

Présentée par

M. : TAIBI Ibrahim

Intitulé de la thèse

**Modélisation et simulation des cellules solaires à
base des matériaux organiques
Application à la structure P3HT : PCBM**

Soutenu le : 20/09 /2017 Composition du jury :

M. LACHEBI Abdelhadi	Pr	UDL-SBA	Président
M. ABID Hamza	Pr	UDL-SBA	Directeur de thèse
M. BELGHACHI Abdrahmene	Pr	Univ. BECHAR	Co-Directeur de thèse
M. SAHNOUN Mohammed	Pr	Univ. Mascara	Examineur
M. SOUDINI Belabbes	Pr	UDL-SBA	Examineur
M. BENZAAD Zouaoui	Pr	UDL-SBA	Examineur

Année universitaire 2017-2018



REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu de m'avoir donné la force et la volonté d'achever ce travail. Je tiens à remercier mon directeur de thèse [Pr. ABID Hamza](#) pour m'avoir guidé tout au long de ce travail de recherche.

Je tien aussi à exprimer ma profonde gratitude au [Pr. Belghachi Abderrahmane](#) et [Dr. Khelifi Samira](#) pour leur participation à l'élaboration de cette thèse et pour les conseils précieux.

Je voudrais aussi remercier Monsieur [M. LACHBI Abdelhadi](#) qui a accepté de présider la soutenance de cette thèse.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance au [Pr. SAHNOUN Mohammed](#), au [Pr. SOUDINI. Belabbes](#), au [Pr. BENSAAD Zauaoui](#). Qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de mon travail et pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de cette thèse

Je tiens enfin à remercier également tous mes amis et collègues en particulier [H. Yassine](#), [H. Omer](#), [B. Mohammed](#), [T. Bachir](#), [B. Faysale](#), pour leurs soutiens, conseils et aides ainsi que pour leurs contributions à l'aboutissement de cette thèse.

*J'adresse aussi mes vifs remerciements
À toute ma famille à qui j'ai grignoté du temps que je devrai leur consacrer pour achever ce travail.*

Je salue et remercie tout particulièrement mon ami [M. Slimane](#) pour avoir toujours été là à me pousser à persévérer.



DEDICACE

A l'âme de mes parents

A ma grande famille

A toutes mes amis

A ma fiancée

À tous ceux qui m'ont apporté leur aide

SOMMAIRE

Remerciement

Dédicace

Sommaire

Introduction générale..... 06

Chapitre 01 : Introduction générale sur les cellules solaires organiques

1.1. Introduction	09
1.2. Matériaux organiques actifs pour la conversion photovoltaïque	09
1.2.1. Cellules PV à base de petites molécules	09
1.2.2. Cellules PV à base de polymères.....	11
1.3. Bandes d'énergie.....	13
1.4. Notions d'excitons.....	16
1.5. Structure des cellules photovoltaïques organiques.....	17
1.5.1. Les cellules de type Schottky	18
1.5.2. Les cellules hétérojonctions de type bicouche	18
1.5.3 Les cellules hétérojonctions de type réseaux interpénétrés.....	19
1.5.4 Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant.....	19
1.6. Etude de Cellule composée d'un mélange interpénétré (P3HT/PCBM).....	19
1.7. Principe de la conversion photovoltaïque dans les cellules solaires organiques	22
1.8. Caractéristiques des cellules photovoltaïques.....	23
1.8.1. Rayonnement solaire	23
1.8.2. Absorption.....	25
1.8.3. Caractéristique courant-tension	25
1.9. Circuit électrique équivalent.....	26
1.10. Conclusion	27
Références Bibliographiques	28

Chapitre 02 : Transport de charge dans les matériaux organiques

2.1. Introduction	31
2.2. Modèle dérive-diffusion.....	31
2.3. Modèle de Conduction par sauts.....	32
2.4. Modèle du milieu-effective	34

2.5. Recombinaison des charges.....	36
2.5.1. Modèle de Langevin.....	36
2.5.2. Modèle de Shockley-Read-Hall (SRH).....	37
2.6. Recombinaison et injection des porteurs de charge aux interfaces	37
2.6.1. Interface métal/organique.....	37
2.6.2. Les dipôles d'interface	39
2.6.3. le courant thermoionique	39
2.7. Le simulateur Atlas TCAD Silvaco.....	40
2.7.1. Silvaco.....	40
2.7.2. Présentation d'Atlas	41
2.7.3. Ordres des commandes d'Atlas.....	42
2.7.4. Sélection des méthodes numériques.....	46
2.9. Conclusion	48
Références Bibliographiques	49

Chapitre 03 : Paramètres physiques limitant les performances des cellules solaires organiques

3.1. Introduction	52
3.2. Absorption	52
3.3. Transport	53
3.3.1. Diffusion excitonique	53
3.3.2. Recombinaison et pièges.....	56
3.3.3. Dopage	57
3.3.4. La mobilité des porteur de charge	61
3.4. Température	64
3.5. La vitesse de recombinaison et le travail de sortie en surface	66
2.5.1. La vitesse de recombinaison en surface	66
2.5.2. Travail de sortie des électrodes	66
3.6. Conclusion	67
Références Bibliographiques	69

Chapitre 04 : Résultats et discussion

4.1. Introduction	71
-------------------------	----

4.2. Description de la structure et des modèles utilisés.....	72
4.3. validation de modèle	78
4.4. l'effet des pièges	80
4.5. l'effet des mobilités	83
4.6. l'effet des pièges et des mobilités	89
4.7. l'effet des concentrations et des mobilités.....	92
4.8. l'effet des températures.....	96
4.9. Conclusion	99
Références Bibliographique	100
Conclusion générale	103

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des Symboles et Abréviation

Introduction générale

Les énergies fossiles actuellement exploitées par l'homme (le charbon, le pétrole et le gaz naturel) se sont généralement formées sur plusieurs millions d'années. Il s'agit des ressources non renouvelables à l'échelle de temps humaine dont la combustion génère des gaz à effet de serre. En conséquence, il est nécessaire de favoriser l'émergence d'autres sources d'énergies telles que le nucléaire ou le renouvelable (géothermie, solaire, éolien, hydroélectricité, etc.). L'énergie photovoltaïque fait partie de ces filières émergentes ; elle est cependant freinée par le coût élevé de production des cellules solaires en silicium massif.

Aujourd'hui, la production d'électricité photovoltaïque est largement dominée par le silicium avec 95 % des panneaux photovoltaïques installés (monocristallin, polycristallin et couche mince) [1,2]. Cependant, ces panneaux commerciaux souffrent d'un faible rendement moyen, environ 13 % (entre 12 et 18 % pour le monocristallin, entre 12 et 15 % pour le polycristallin et entre 6 et 9 % pour les couches minces). C'est pourquoi de nombreuses recherches se tournent sur l'augmentation de l'efficacité des panneaux en silicium (nanostructures, couches minces, plasmonique, etc.) et sur des matériaux alternatifs possédant un meilleur rendement (CdTe, CIGS, GaAs, etc.). Généralement, ces nouveaux matériaux sont déposés en couches minces (quelques centaines de nanomètres), mais présentent toujours des rendements intéressants, réduisant ainsi les coûts de production [1].

Aussi parmi les nouveaux matériaux les Matériaux organiques, les recherches sur l'électronique organique basé deux axes : le développement des nouveaux matériaux d'une part et les technologies de fabrication d'autre part. La recherche sur les matériaux organiques a pour but la synthèse de nouvelles molécules ayant de meilleures propriétés intrinsèques, comme la mobilité ou l'absorption de la lumière. La recherche technologique s'intéresse, quant à elle, à l'optimisation des procédés de dépôt des différentes couches qui composent les dispositifs, afin d'améliorer leur fonctionnement, ainsi qu'à augmenter la résolution des motifs. Un autre axe abordé par la recherche technologique consiste à améliorer la passivation des dispositifs en déposant des couches agissant comme barrière avec l'environnement extérieur afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs. Cette recherche a aussi pour but d'améliorer la stabilité de ces matériaux afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs finaux et la stabilité de la technologie.

Le but de cette thèse consiste à étudier la stabilité et de la dégradation du dispositif grâce à des modélisations numériques, présentées dans quatre chapitres. Quelques titres de paragraphe feront référence à la publication issue de ce travail.

Le premier chapitre de cette thèse introduira les Matériaux organiques actifs pour la conversion photovoltaïque. Ensuite, nous décrirons les structures des cellules solaires organiques, notamment en développant leur évolution chronologique. En particulier, nous introduirons la principale stratégie développée dans cette thèse qui concerne les structures hétérojonction en volume à base de P3HT : PCBM.

Le deuxième chapitre détaillera le principe de fonctionnement en explicitant quelques processus électriques internes (transport d'exciton, séparation des charges, etc.). Puis on cite les types des modélisations des cellules solaires organiques en particulier, structure hétérojonction en volume.

Le troisième chapitre présente les différents paramètres qui influent sur les performances de ces cellules et nous évoquons les pertes dues aux recombinaisons et aux pièges.

Enfin, dans la quatrième partie, nous avons effectué des simulations de cellule photovoltaïque à base de P3HT : PCBM. Afin de modéliser une cellule la plus réaliste possible, nous avons introduit une densité des défauts dans le matériau. Nous avons également pris en compte les dégradations des mobilités. Nous avons obtenu un bon rendement pour des concentrations des pièges autour de 10^{15} - 10^{16} cm⁻³ avec des mobilités dans l'intervalle 10^{-3} - 10^{-4} cm²/V.s. Enfin nous avons étudié l'influence de la température sur les performances de la cellule, nous avons trouvé un bon rendement pour des températures de l'ordre 220K.

Références bibliographiques

[1] Vanessa. GORGE, Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V, thèse (2012) université PARIS-SUD 11.

[2] Les technologies de fabrication des modules. Photovoltaïque.info. [Online] 03 2011. [Cité: 12 21,2011.] <http://www.photovoltaïque.info/Les-differentes-technologies.html>.

Chapitre : 01

Généralités sur les cellules solaires organiques

1.1. Introduction	09
1.2. Matériaux organiques actifs pour la conversion photovoltaïque	09
1.2.1. Cellules PV à base de petite molécule	09
1.2.2. Cellules PV à base de polymère.....	11
1.3. Bande d'énergie.....	13
1.4. Notions d'excitons.....	16
1.5. Structure des cellules photovoltaïques organiques.....	17
1.5.1. Les cellules de type Schottky	18
1.5.2. Les cellules hétérojonctions de type bicouche	18
1.5.3 Les cellules hétérojonctions de type réseaux interpénétré.....	19
1.5.4 Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant.....	19
1.6. Etude de Cellule composée d'un mélange interpénétré (P3HT/PCBM).....	19
1.7. Principe de la conversion photovoltaïque dans les cellules solaires organiques	22
1.8. Caractéristiques des cellules photovoltaïques.....	23
1.8.1. Rayonnement solaire	23
1.8.2. Absorption	25
1.8.3. Caractéristique courant-tension	25
1.9. Circuit électrique équivalent.....	26
1.10. Conclusion	27
Références Bibliographiques	28

1.1. Introduction

Durant ces dernières décennies, les performances des cellules solaires organiques ont été nettement améliorées [1,2]. A ce jour, les meilleurs rendements sont obtenus pour des structures hétérojonction en volume à base d'un polymère donneur, le poly (3-hexylthiophène) (P3HT) et un matériau accepteur, le (1-(3 méthoxycarbonyl)-propyl-1-1-phényl-(6,6) C61 (PCBM) [3,4]. Dans ce chapitre nous présentons les matériaux organiques actifs pour les conversions photovoltaïques ainsi que leurs propriétés, puis on cite les différentes structures et le principe de fonctionnement de ces dispositifs.

1.2. Matériaux organiques actifs pour la conversion photovoltaïque

L'origine de la notion des semi conducteurs organiques remonte à 1984 suite à l'observation sur la variation des conductivités avec la température dans phthalocyanines intrinsèques [5]. L'élément de base dans ces configurations est le carbone avec l'alternance des liaisons simples et doubles [6]. Ces propriétés permettent de classer les matériaux organiques en deux formes énergétiques. Les petites molécules et les polymères conjugués [7,8,9].

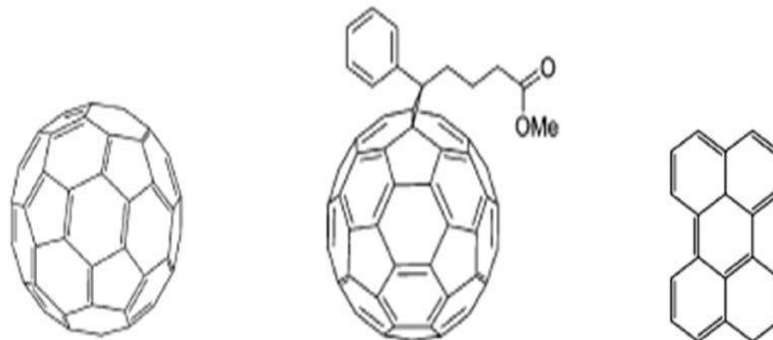
12.1. Cellules PV à base de petites molécules

Les premiers travaux de la recherche photovoltaïque organique ont été élaborés avec des petites molécules. Les résultats obtenues avec ces familles sont très faible [10].

On peut distinguer deux catégories : les petites molécules accepteuses et donneuses d'électrons [7], parmi les conditions sur les petites molécules accepteurs pour réaliser la configuration photovoltaïque doit avoir une mobilité des électrons élevée et une affinité électronique plus élevée que celle du semi-conducteur donneur [8]. Parmi les molécules répondent ces critères qui sont :

Fullerène C₆₀ : le C₆₀ et ses dérivés ont été l'objet de plusieurs travaux : A titre d'exemple, on peut citer en 2003, le travail de Janssen, dans lequel le poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)]-1,4-phénylènevinylène (MDMO-PPV) est utilisé ,un courant de court-circuit obtenues sont 50% plus élevées dans le cas des cellules avec <60>PCBM ou un <70>PCBM dans des cellules de type réseaux interpénétrés.

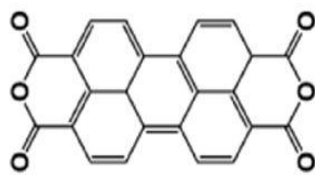
Molécules accepteuses d'électrons (type n):



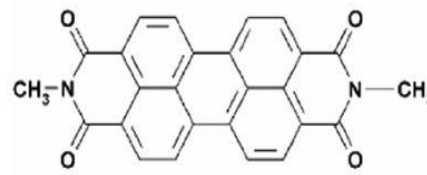
C60

PCBM

Pérylène

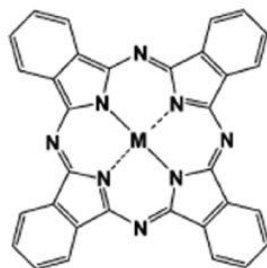


PTCDA

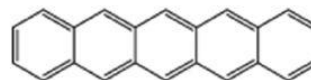


Me-PTCDI

Molécules donneuses d'électrons (type p):



Phtalocyanine de métal



Pentacène

Figure .1.1: petites molécules utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques [7]

Les densités de <70>PCBM que dans le cas des cellules à base du PCBM, ce qui conduit à des efficacités plus importantes [9].

Le pentacène : A partir des résultats révolutionnaires en photovoltaïques organiques, d'autres molécules ont été utilisées pour la fabrication des cellules PV et plus particulièrement le pentacène qui est une chaîne aromatique d'hydrocarbures composée de cinq noyaux benzéniques [10]. Les rendements des conversions obtenus sont assez élevés puisqu'ils sont de l'ordre de 2,7% sous illumination de 100 mW.cm⁻² [11] Dans le même temps, l'équipe de Malliaras, l'effet du traitement thermique sur le rendement des conversions des cellules bicouches pentacène/C60 est étudié. [12] Ainsi le rendement passe de 0,45% à 1,07% après reçu des cellules à 200°C.

Le phthalocyanine : Une des « petites » molécules les plus employées en tant que matériau donneur est le phthalocyanine de cuivre. Les phthalocyanines ont l'avantage de posséder une bonne stabilité et des hautes mobilités. Les premiers dispositifs incorporant des phthalocyanines étaient de type Schottky [13]. Ainsi, Loutfy a étudié le comportement des cellules Schottky à l'aide des phthalocyanines avec sans métal (H2Pc) et a montré qu'elles présentaient un fort effet photovoltaïque [13,14]. Les structures moléculaires des matériaux organiques les plus utilisées dans le OPV de type petites molécules sont illustrées dans la Figure (1.1)

1.2.2. Cellules PV à base de polymères conjugués

Avec les mêmes objectifs et afin d'améliorer les caractéristique OPV. Une nouvelle génération de cellule solaire organique a été conçue et fait appelle aux polymères conjugués [15,16]. Il faut noter que ces familles sont donneuses d'électrons. En effet, les polymères conjugués sont classé en trois familles principales voir Figure (1.2) :

Les poly (p-phényle vinylène) (PPV) : ces molécules ont été d'abord utilisées pour la fabrication des diodes organiques électroluminescentes [17,18]. Par la suite, des études à l'aide PPV sur les photovoltaïques organiques ont montré des propriétés photovoltaïques mais sont très faibles. Les faibles performances obtenues avec la structure ITO/PPV/Al sont principalement dues à la faible mobilité des trous dans le PPV. Les dérivés les plus connus sont (MEH-PPV, MDMO-PPV).

Polymères donneurs d'électrons (type p) :

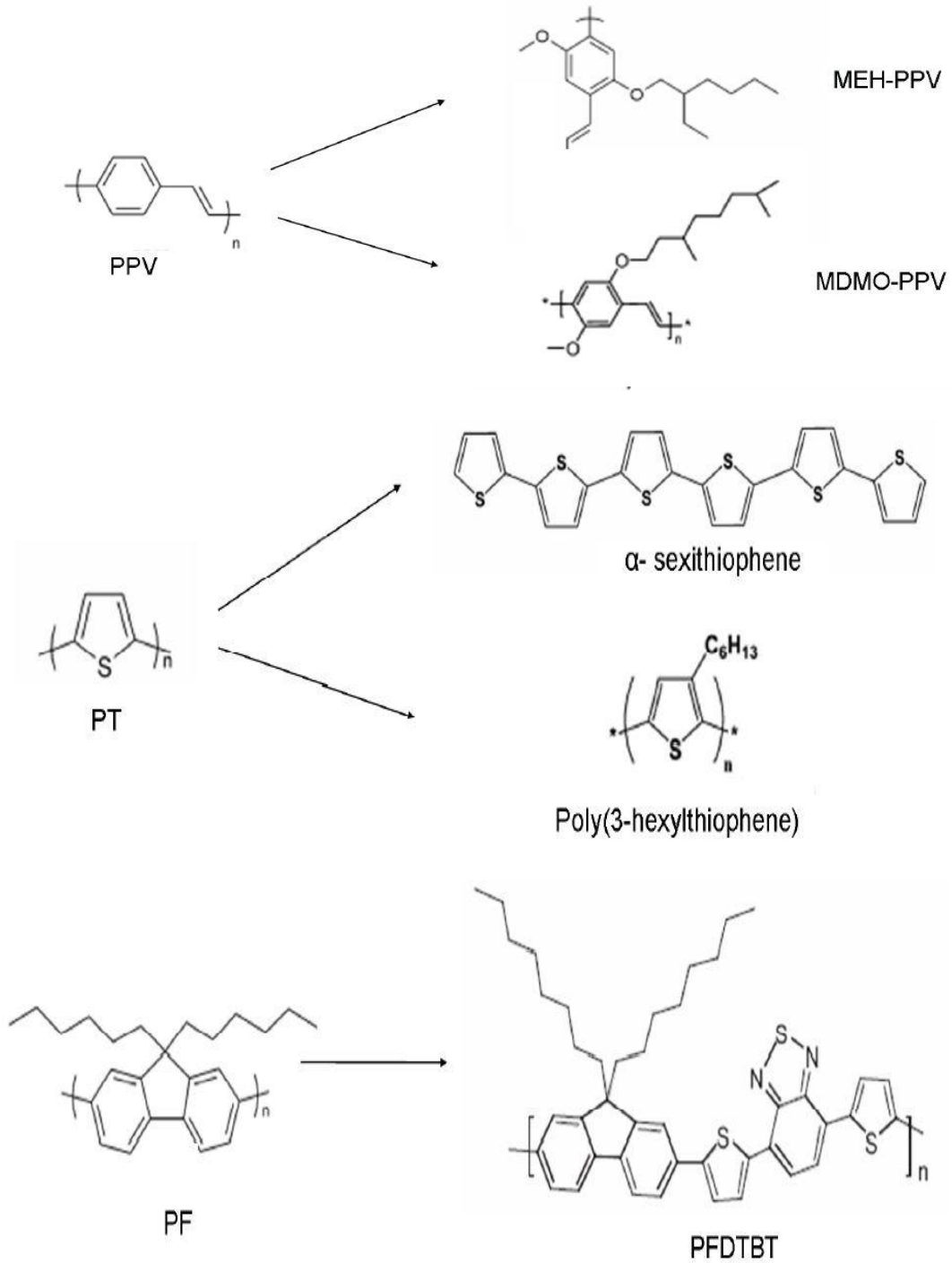


Figure .1.2: Les polymères conjugués et leurs dérivées utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques [7].

Les poly thiophènes (PT) résultant de la polymérisation des thiophènes et qui sont des hétérocycles de soufre. Les dérivés les plus connus sont le poly (3-hexylthiophène) (P3HT) et le poly(-sexithiophène). Les polyfluorènes parmi lesquels le poly (PFDTBT) [7].

1.3. Bandes d'énergie

Dans cette partie, nous allons décrire la formation des bandes d'énergie dans les semi conducteurs organiques. On définit l'orbitale atomique comme une zone de l'espace où la probabilité de trouver un électron autour du noyau est de 95%. Les orbitales atomiques dépendent de la fonction d'onde de l'électron qui est déterminée par l'équation de Schrödinger. Pour une molécule, les états électroniques moléculaires sont développés en combinaisons linéaires des produits antisymétriques des fonctions à un électron. Les composantes spatiales de ces fonctions à un électron sont appelées orbitales moléculaires et sont exprimées sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, comme si chaque atome était isolé et qu'on sommait leurs orbitales [7].

Prenons l'exemple de la molécule de l'éthylène Figure (1.3) constitué de deux atomes de carbone et quatre atomes d'hydrogène. Chaque atome de carbone possède quatre électrons de valence dont l'un forme une liaison σ avec l'autre atome de carbone, deux autres forment des liaisons sp^2 avec les atomes d'hydrogènes et le quatrième électron est disponible pour participer à la liaison π . La formation de la liaison π est assurée par les électrons des orbitales atomiques de type $2p_z$ centrées sur les atomes de carbone. Le recouvrement partiel de deux orbitales $2p_z$ dans la molécule d'éthylène est schématisé sur la Figure (1.3). Ce recouvrement d'orbitales de même énergie mène à la création de deux orbitales moléculaires ; en termes d'énergie on parle de phénomène d'hybridation des niveaux énergétiques [7].

L'orbitale moléculaire la plus stable sera peuplée par les deux électrons partagés par les deux atomes de carbone et l'autre sera vide. Les fonctions d'ondes et la configuration électronique de l'orbitale atomique π liante et anti liante occupées par les électrons dans la molécule de polyéthylène sont schématisées sur la Figure (1.4) [7].

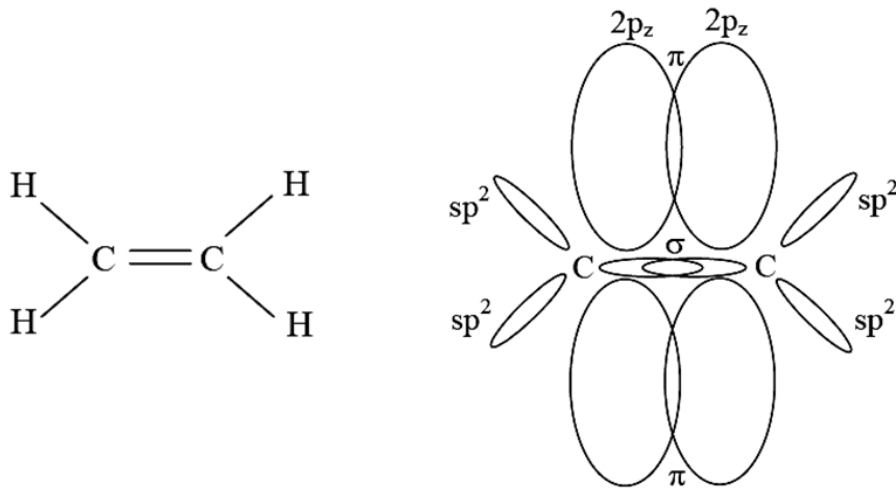


Figure 1.3 Recouvrement des orbitales $2p_z$ dans la molécule de polyéthylène [19].

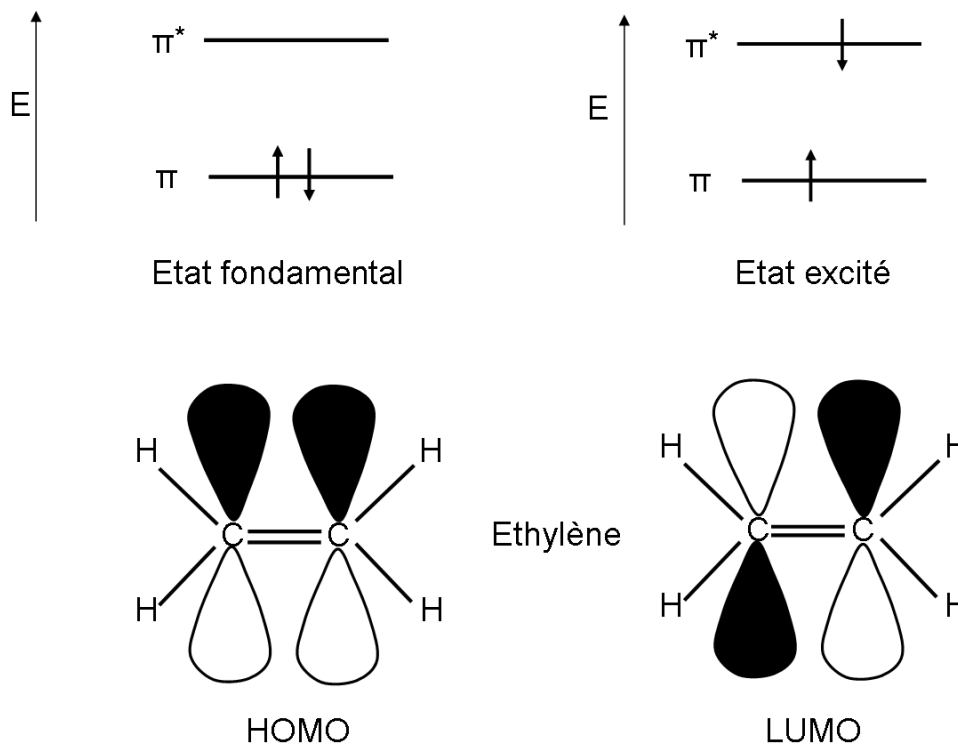


Figure 1.4: Configuration électronique de l'état fondamental et de l'état excité et de la fonction d'onde des orbitales HOMO et LUMO de la molécule d'éthylène [7].

Dans le cas où on a une chaîne de polymère de N atomes de carbone le recouvrement des orbitales 2pz conduit à la formation de N orbitales moléculaires. D'après le principe d'exclusion de Pauli un même état ne peut être occupé par plus de deux électrons des spins opposés et les orbitales sont toujours occupées selon la configuration de plus basse énergie ce qui implique que seules les N/2 orbitales moléculaires les plus basses seront occupées [7].

Ainsi pour une très longue chaîne de polymère les niveaux d'énergie se regroupent en conservant un gap entre les niveaux de basse énergie et les niveaux de haute énergie. Il se forme ainsi une bande d'énergie de conduction occupée par les états plus haute énergie et une bande de valence occupée par les états de basse énergie. L'orbitale moléculaire la plus basse des états de haute énergie est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et l'orbitale moléculaire la plus haute des états de basse énergie est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Au niveau de la structure moléculaire des polymères conjugués, la fonction d'onde de l'orbitale LUMO se caractérisera par une alternance des liaisons simples liantes et doubles anti liantes alors que la fonction d'onde de l'orbitale HOMO se caractérisera par une alternance de liaisons simples anti liantes et doubles liantes[7].

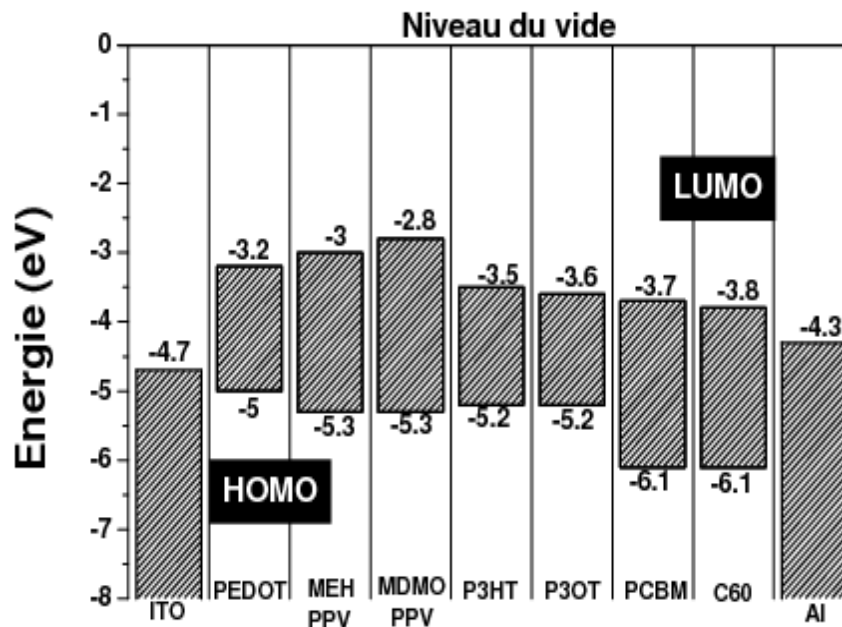


Figure .1.5: Diagrammes des bandes d'énergie des polymères conjugués et des accepteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques [19].

Le gap entre l'énergie de la HOMO et celui de la LUMO correspond à la largeur de la bande interdite. La Figure (1.5) compare les niveaux des orbitales de la LUMO et HOMO des principaux matériaux organiques conjugués utilisés dans les cellules photovoltaïques. La valeur de la bande interdite du P3HT est de 1,7 eV soit l'une des valeurs les plus faibles des polymères conjugués [19].

1.4. Notions d'excitons

La particularité des semi-conducteurs organiques est que la charge photo générée ne passe pas instantanément dans la bande de conduction. En effet la force d'attraction de Coulomb entre deux charges électriques q_1 et q_2 est donnée par la relation [19].

$$\vec{F}_{coulomb} = \frac{q_2 q_1 \vec{r}}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3}$$

Ou dans les semi-conducteurs organiques la valeur du constant diélectrique ϵ est faible ce qui implique que la force d'attraction de Coulomb entre deux charges électriques est élevée. L'absorption des photons va donc créer une paire électron-trou fortement liée appelée exciton. Les excitons sont mobiles, électriquement neutres et fortement localisés. Ils sont photogénérés dans la plupart des semi-conducteurs organiques et aussi dans les semi-conducteurs inorganiques mais avec une énergie de liaison beaucoup plus faible

Il existe deux types d'excitons [19] :

- ✓ les excitons de G. H. Wannier qui fait référence à une paire électron-trou liée par une interaction faible
- ✓ les excitons de Frenkel qui correspondent à une paire électron-trou fortement liée On considère que dans les matériaux organiques les excitons sont de la forme des excitons de Frenkel [20].

L'énergie de liaison d'une paire électron-trou dans le silicium est comparée à celle de différents matériaux organiques dans le tableau 1.1. On remarque que l'énergie de liaison dans le MEH-PPV et dans le CuPc est beaucoup plus élevée que dans le silicium.

Matériaux	Énergies de liaisons des excitons (meV)
Si	14.7
AlQ3	400
MEH-PPV	350
CuPc	600
PTCDA	400

Table 1.1: Energies de liaison des excitons dans quelques matériaux organiques et inorganiques [21].

1.5. Structure des cellules photovoltaïques organiques

On considère que la cellule photovoltaïque est constituée d'une ou plusieurs couches actives entourées par des électrodes. Le tout constitue un empilement à une dimension, c'est à dire sans réseau est nano structuration, La cellule photovoltaïque est le siège de la photo excitation, de la création d'excitons et du transport des charges aux électrodes. Pour ne pas nuire à l'un de ces mécanismes, chaque couche de l'empilement doit vérifier certains critères.

La première chose à vérifier est que la lumière incidente ne soit pas absorbée dans les premières couches avant d'atteindre la couche organique. Pour cela on choisit généralement une électrode transparente placée avant la couche organique si l'on considère le sens positif dirigé du milieu incident vers la couche organique. Cette électrode transparente est généralement une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) qui peut être utilisée en tant qu'anode ou cathode. Puis on dépose la couche de poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), généralement dopé avec du poly (styrenesulfonate) (PSS), qui améliore la rugosité de surface et l'injection des charges et supprime le contact direct entre l'oxyde et la couche photo active organique qui peut être nocif [22] (voir Figure (1.6)).

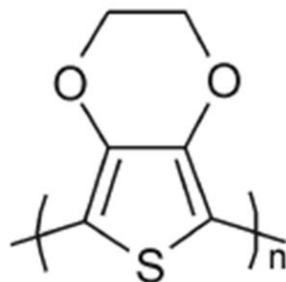


Figure .1.6: Structure chimique du poly(3,4- et hylenedioxythiophene) (PEDOT)[7].

Les couches photo actives constituées des semi-conducteurs organiques sont déposées à la suite de cette couche de PEDOT:PSS. Une fine couche inter faciale est aussi déposée avant 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. De plus l'ajoute d'une électrode métallique épaisse à la fin de l'empilement permet de réfléchir les rayons lumineux transmis dans l'empilement et de faire traverser une seconde fois la couche active. Sans cette couche métallique l'absorption serait diminuée de plus de 30%. La représentation d'un empilement : Substrat/ Anode transparente/ PEDOT/ Couche Photo active/ Couche d'interface/ Cathode réfléchissante est schématisée sur la Figure (1.7) [7].

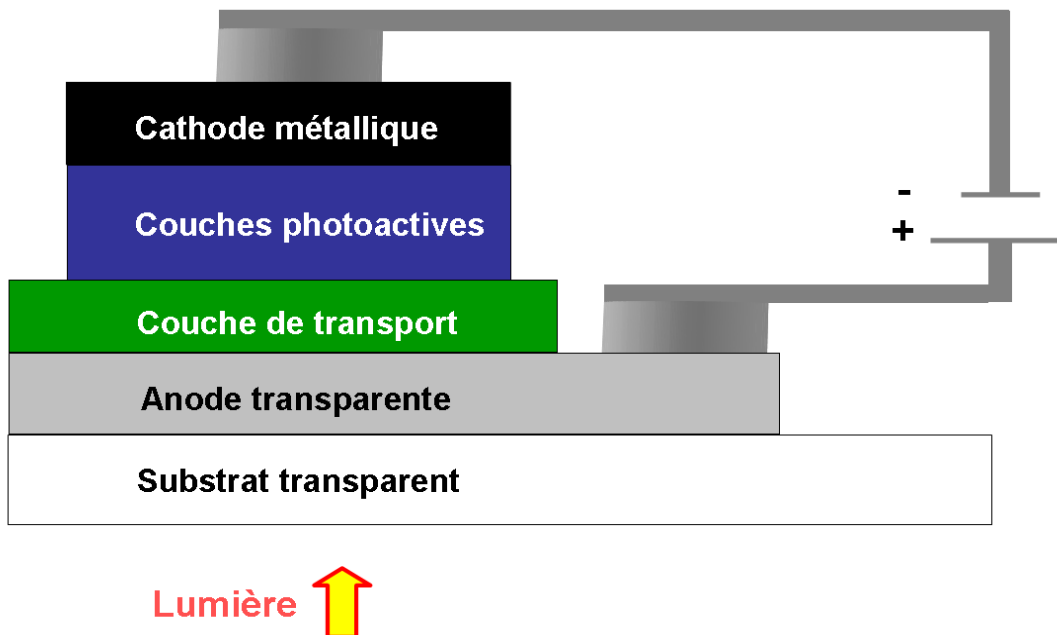


Figure .1.7: Schéma d'un empilement constituant une cellule organique [7].

Les cellules organiques peuvent être classées de plusieurs types :

- ✓ Les cellules de type Schottky (a)

Ce type de cellule utilise un semi-conducteur de type p (ou n) pris en sandwich entre deux électrodes métalliques. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe à l'interface entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur.

- ✓ Les cellules hétérojonctions de type bicouche (b)

Deux semi-conducteurs, un de type p et l'autre de type n, sont mis en contact, formant une jonction p-n. La zone active se trouve à l'interface entre les deux semi-conducteurs.

- ✓ Les cellules hétérojonctions de type réseaux interpénétrés (c)

Dans ce type de cellule, des semi-conducteurs p et n sont mélangés intimement au sein d'une même couche. La surface de contact entre les semi-conducteurs p et n est multipliée par plusieurs ordres de grandeur par rapport aux cellules bicouches, ce qui permet d'augmenter le nombre d'excitons dissociés.

- ✓ Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant (DSSC, Dye Sensitized Solar Cells) communément appelées cellules Grätzel (d)

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).

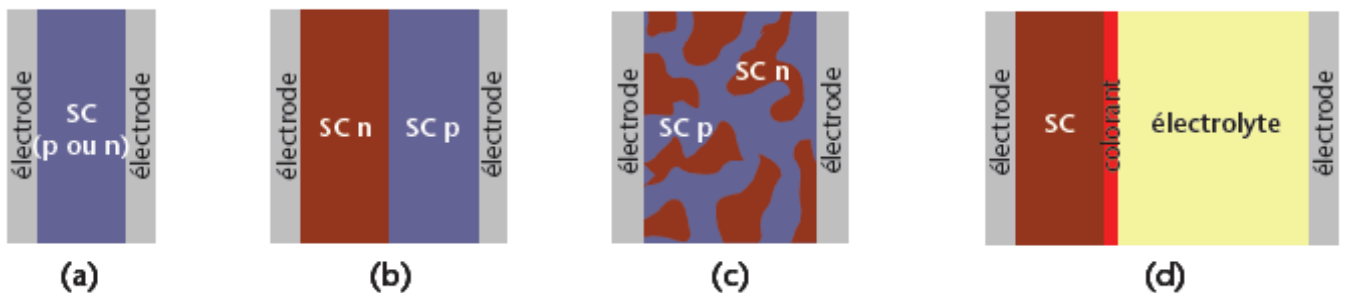


Figure .1.8: Structures schématiques des différents types de cellules photovoltaïques organiques

1.6. Etude de Cellule composée d'un mélange interpénétré (P3HT/PCBM)

On définit les mélanges interpénétrés comme le mélange en volume de deux semi-conducteurs plus ou moins imbriqués l'un dans l'autre. Cette configuration a été initiée par des chercheurs de Linz qui ont l'idée de mélanger deux semi-conducteurs pour augmenter le nombre d'interfaces [23]. Il faut toutefois signaler que cette découverte est directement corrélée à la mise en solution du PCBM.

La différence principale avec les jonctions bicouches est que le nombre d'interfaces donneur/accepteur est beaucoup plus important dans les couches de mélange interpénétré car les interfaces occupent la totalité du volume de la couche.

En pratique ces hétérojonctions de volume sont réalisées par mélange en solution de Deux types de semi-conducteurs : un donneur et un accepteur. Puis le mélange est déposé par spin coating ou par covaporation. La couche produite est composée d'un mélange des nano phases des type p et n réparties aléatoirement dans le volume de la couche. Le schéma à deux dimensions d'un mélange interpénétré donneur/accepteur est donné en Figure (1.9). On distingue clairement les domaines de type p noyés dans la matrice du semi-conducteur accepteur de type n. Les phases des semi-conducteurs donneurs de type p forment des chemins de percolation qui sont reliés à l'anode

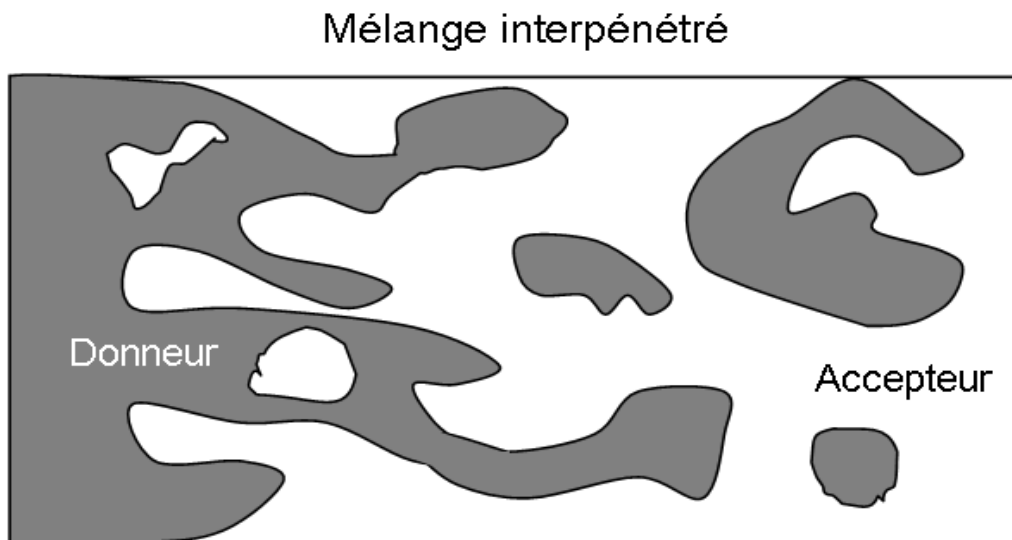


Figure .1.9: Structures d'une hétérojonction de volume (mélange interpénétré [19]).

Ainsi, le mélange interpénétré idéal est composé des domaines des phases dont la largeur(L) est inférieure au double de la longueur de diffusion. En effet si on a $L < 2 L_{diff}$ tous les excitons photo générés dans l'une des phases vont pouvoir diffuser sans se recombiner jusqu'à une interface donneur/accepteur et se dissocier quelle que soit la position du site de création de l'exciton. Cette structure permet de s'affranchir de la limitation des épaisseurs par la longueur de diffusion des excitons. La Figure (1.10) présente le diagramme de bande de la cellule : ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM/LiF/ Al. Les énergies des orbitales HOMO et LUMO du P3HT et du PCBM, Les travaux des sorties de l'anode (W_a) et de la cathode sont indiqués (W_c). La couche de mélange interpénétré P3HT:PCBM est représentée par deux niveaux HOMO et deux niveaux

LUMO correspondant au donneur et à l'accepteur. On remarque que les différences des potentiels à l'interface électrode / couche organique sont faibles. De plus la relation $E_{exc} \succ E_{TC}$ avec $E_{TC} = I_D - \chi_A$ est vérifiée, ce qui garantit la possibilité du transfert des charges à l'interface donneur / accepteur. On considère que le transport des charges dans les hétérojonctions de volume s'effectue via les chemins de percolation à travers les phases. Le simple fait de limiter la taille des domaines à quelques dizaines des nanomètres ($L < 2 L_{diff}$) implique que la longueur des chemins des percolations seront du même ordre des grandeurs. La morphologie des mélanges interpénétrés doit donc être parfaitement maîtrisée, si l'on veut éviter les recombinaisons des charges suite à la rupture d'un chemin de percolation [24,25]. Cependant, même si l'efficacité du transport de charge est moins élevée que dans les hétérojonctions bicouches le rendement des cellules composées d'un mélange interpénétré reste tout de même meilleur.

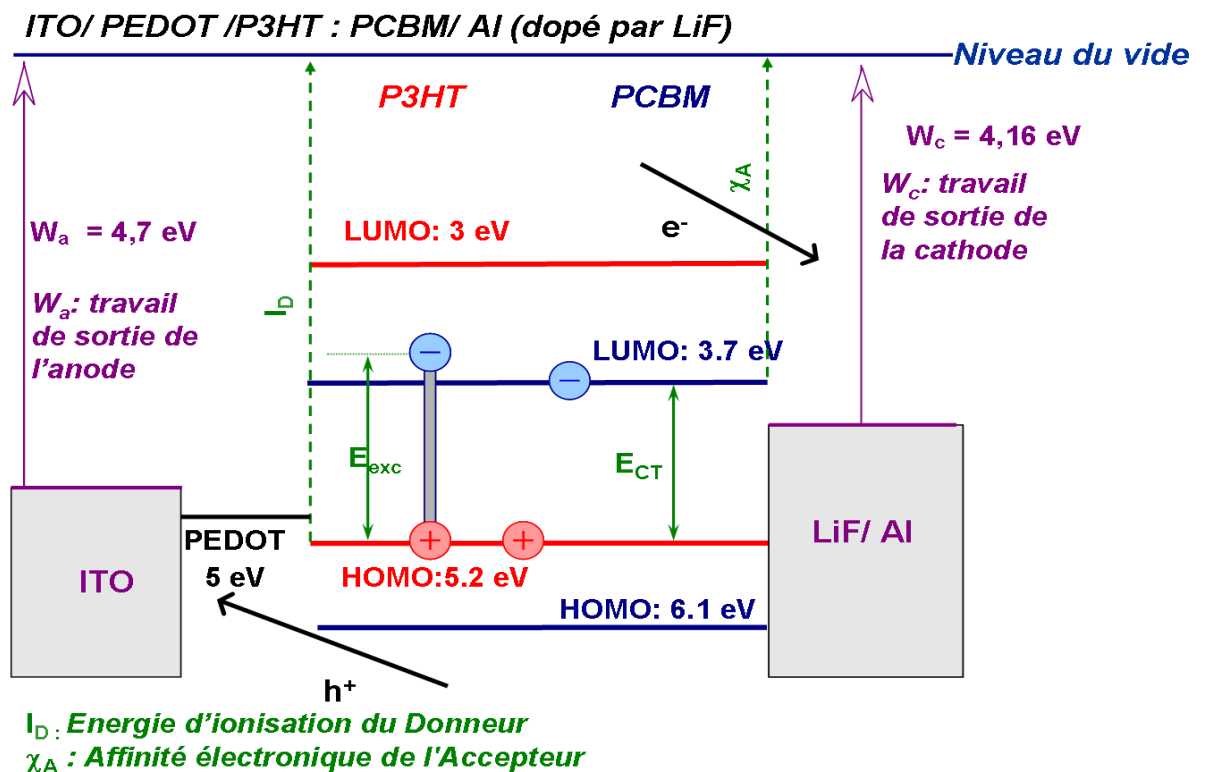


Figure .1.10: Diagramme de bande d'une cellule : ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM Al (dopé par LiF) [19].

1.7. Principe de la conversion photovoltaïque dans les cellules solaires organiques

Nous détaillerons ici le processus de la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique dans le cas des cellules organiques de type hétérojonction. Elle fait intervenir plusieurs étapes Figure (1.11) :

➤ *l'absorption de photon et la génération d'exciton* :

Les photons incidents sont absorbés par les matériaux de la couche active. Pour avoir une efficacité maximum, il faut que le matériau actif a un spectre d'absorption qui couvre au mieux le spectre d'irradiation solaire. L'absorption des photons par le matériau provoque l'excitation des molécules (avec le passage d'un électron de l'état fondamental à l'état excité). Dans cet état excité, la molécule peut se désexciter de manière radiative (fluorescence $S1 \rightarrow S0$ ou phosphorescence $T1 \rightarrow S0$) ou non radiative. Si tel n'est pas le cas, le photon absorbé donne lieu à un exciton, qui peut conduire à une paire électron-trou [26].

➤ *la diffusion de l'exciton* :

L'exciton créé diffuse dans le matériau. Pour pouvoir conduire ensuite à la génération d'électricité, ce exciton va devoir se dissocier à une interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur [27]. Sinon, il va se désexciter de manière radiative ou non radiative. La durée de vie d'un exciton est limitée et varie d'un matériau à l'autre. Sa longueur de diffusion varie de 5 à 20 nm en fonction de la nature du matériau et de la présence ou non des pièges dans le matériau.

➤ *la dissociation de l'exciton* :

La dissociation des excitons en charges libres nécessite un champ électrique fort. Un champ peut être obtenu en appliquant une tension externe ou grâce à la différence de potentiel rencontrée à l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. En effet, ces deux matériaux possèdent des niveaux énergétiques différents, induisant un champ électrique local, si l'exciton atteint cette interface, sa dissociation peut alors être observée.

➤ *le transport de charge et la collecte* :

Les charges libres créées migrent à travers les matériaux actifs. Lors du transport, les charges peuvent se recombiner. Les charges ayant atteint les électrodes sont collectées, générant ainsi un courant électrique. La mobilité des porteurs des charges doit être importante pour avoir une bonne efficacité de cellule. Dans le cas des polymères conjugués, la mobilité des porteurs des charges sont assez faibles ce qui nécessite d'utiliser des dispositifs de faible épaisseur. L'efficacité de la collecte de charge dépend, entre autres, de la nature de l'électrode utilisée (adéquation entre les niveaux d'énergie du métal et du semi-conducteur).

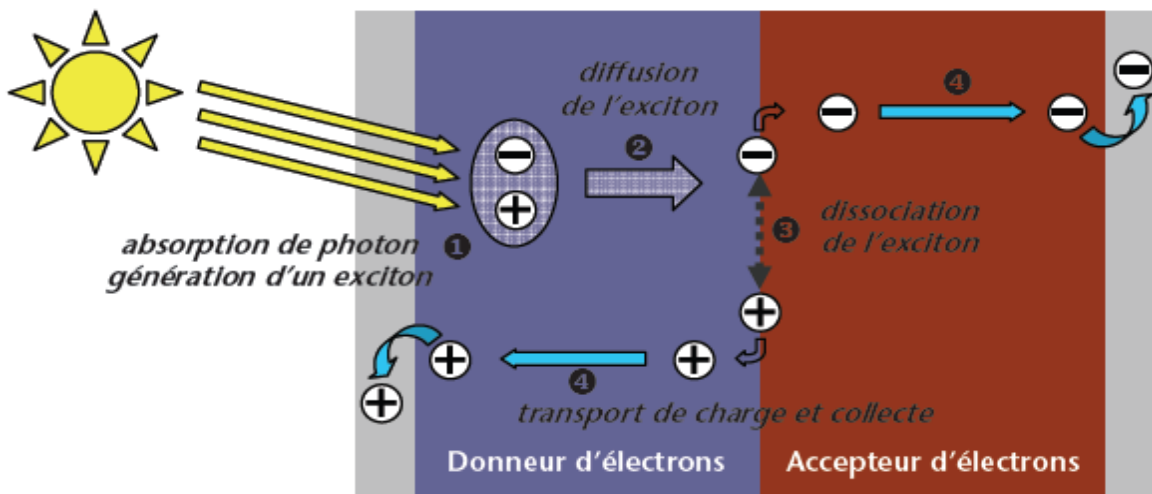


Figure .1.11: Schéma du fonctionnement général d'une cellule solaire organique.

1.8. Caractéristiques des cellules photovoltaïques

1.8.1. Rayonnement solaire

Pour étudier les cellules photovoltaïques, il est nécessaire de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu au sol Figure (1.12). Ce spectre est modifié par l'atmosphère à travers trois principaux mécanismes :

- L'absorption par les différents gaz de l'atmosphère, chacun ayant des raies caractéristiques

- la diffusion moléculaire de Rayleigh
- la diffusion par les aérosols, les poussières et les nuages.

On appelle "masse d'air" AM, la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. Elle correspond à la longueur relative du parcours à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire.

$$AM \propto \frac{1}{\sin \theta}$$

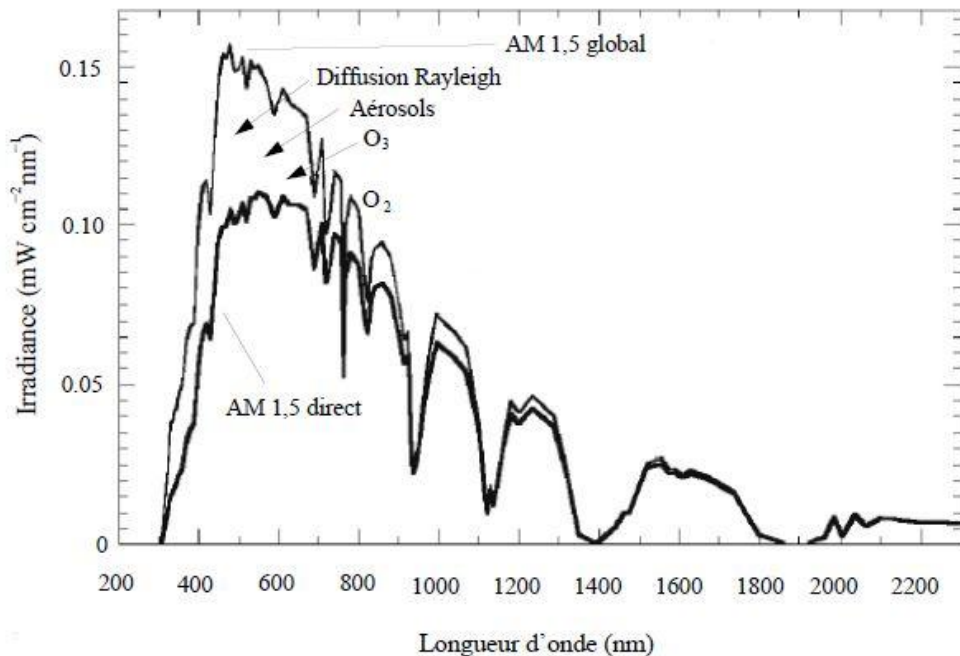


Figure .1.12: Représentation du spectre solaire AM 1,5. Le spectre AM 1,5 global inclut le spectre direct et la lumière diffusée [19].

On définit par la condition AM_0 , l'intensité lumineuse au dessus de l'atmosphère pour une incidence normale (ou la puissance est de l'ordre de $1400W.m^{-2}$). AM_1 correspond à une incidence normale mais lorsque la lumière arrive à la surface terrestre. $AM_{1,5}$ pour un rayonnement solaire arrivant à 48 % sur la surface de la terre. $AM_{1,5}$ est la masse d'air standard utilisée pour tester les cellules solaires. Elle correspond à un éclairement de $100 mW/cm^2$.

1.8.2 Absorption

Dans les cellules photovoltaïques organiques, le matériau doit absorber le maximum de lumière sur une épaisseur assez faible. Considérons un matériau organique d'une épaisseur e , traversé par un flux énergétique monochromatique ϕ . Le flux énergétique traversant une épaisseur x du film organique est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$\phi(x) = \phi_0 \cdot \exp(-\alpha x) \quad (1.1)$$

α est le coefficient d'absorption du matériau, exprimé généralement en cm^{-1} . La transmission T exprimée en général en pourcentage, est définie par la relation :

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} = \exp(-DO) \quad (1.2)$$

Avec DO : la densité optique.

1.8.3. Caractéristique courant-tension

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres, extraits de la caractéristique courant-tension Figure (1.13) :

- ✓ **le courant de court-circuit (I_{sc})** : exprimé en mA, est le courant qui circule dans la cellule sous éclairage sans application de tension. Il est proportionnel à l'éclairage et dépend principalement de la mobilité des porteurs des charges
- ✓ **La tension de circuit ouvert (V_{oc})** : exprimée en Volts, est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule. Elle dépend de la différence des travaux des sorties des électrodes et aussi de la différence entre le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du donneur et le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de l'accepteur. Elle varie peu avec l'éclairage.
- ✓ **le facteur de forme (FF)** : est le rapport de la surface du rectangle P_{max} au produit de la tension en circuit ouvert et du courant court-circuit :

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{co} \cdot I_{sc}} \quad (1.3)$$

- ✓ **le rendement de conversion** exprimé en pourcentage, est défini comme le rapport de la puissance maximale délivrée par la cellule photovoltaïque et la puissance lumineuse incidente :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{inc}} = FF \cdot V_{co} \cdot \frac{I_{sc}}{P_{inc}} \quad (1.4)$$

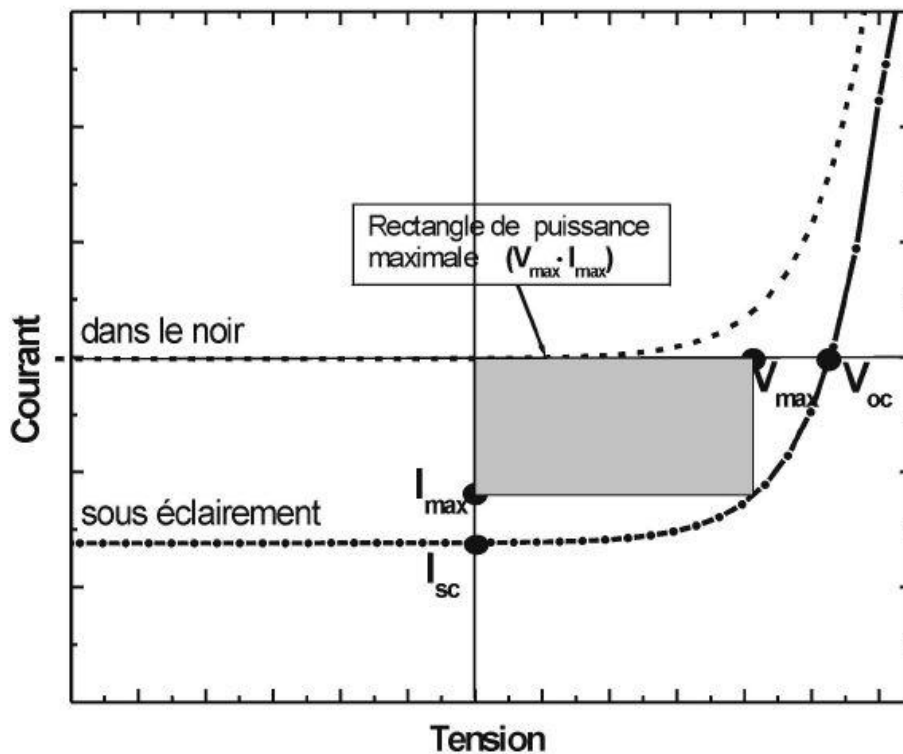


Figure .1.13: Caractéristique courant tension (I-V) d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous éclairement [19].

1.9. Circuit électrique équivalent

Sous éclairement, la cellule photovoltaïque peut être représentée par un circuit électrique équivalent schématisé par la Figure (1.14). L'équation déterminant la densité de courant est alors [28].

$$J = J_{PH} - J_S \left[\text{EXP} \left(\frac{q(V + R_S J)}{nK_B T} \right) - 1 \right] - \frac{V + R_S J}{R_{SH}} \quad (1.5)$$

R_S : résistance série est la résistance interne de la cellule ; elle dépend principalement de la résistance du semi-conducteur utilisé, de celle des électrodes et du contact métal-semi-conducteur.

R_{sh} : résistance shunt est due à un courant de fuite au niveau de la jonction ; elle dépend de la façon dont celle-ci a été réalisée.

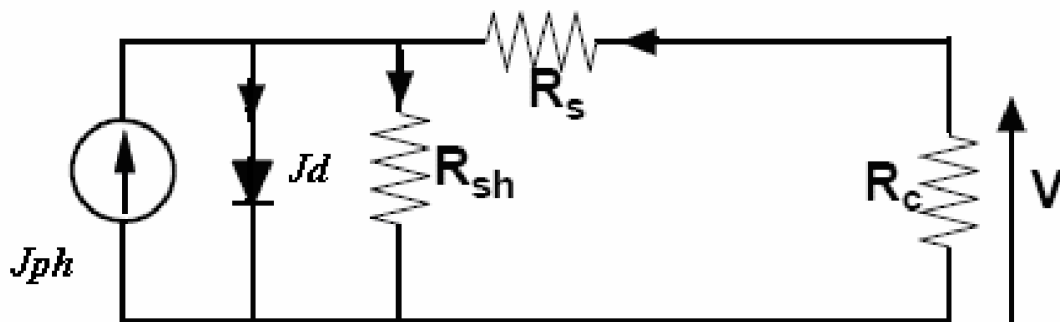


Figure .1.14: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque [28].

1.10. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases indispensables à la compréhension du sujet. Nous avons donné quelques matériaux organiques actifs pour la conversion photovoltaïque et leurs propriétés telles que la bande d'énergie et la notion des excitons. Nous avons ensuite expliqué et cité les différentes structures et le fonctionnement des cellules photovoltaïques puis nous avons rappelé quelques notions sur les caractéristiques principales des cellules photovoltaïques à savoir le rayonnement solaire, l'absorption et la caractéristique courant-tension.

Références bibliographiques

1. S.Zhoua, J. Sun, Charge carrier density dependent transport in disordered organic photovoltaic devices,optik, **126**, 3678-3682, (2015).
2. C. G. Shuttle, B. O'Regan, A. M. Ballantynev, J. Nelson, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant. Recombination losses in polythiophene: Fullerene solar cells. Physical. Review B. **78** .113201. (2008).
3. T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells, Adv. Funct. Mater. **15**, 1193 (2005).
4. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology, Adv. Funct. Mater.**15**, 1617. (2005).
5. Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F. Photo electrochemical properties of thin films of polythiophene and derivatives: Doping level and structure effects",Thin Solid Films, **122**, 9-17 (1984).
6. K. Fouad, realisation étude et réalisation de cellule photovoltaïque organique, Thèse magister Université des Sciences et de la Technologie d'Oran – Mohamed Boudiaf (2012).
7. M. Florent, Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques, Thèse doctorat à Université Paul cézanne Aix-Marseille,france (2008).
8. S. Alem Boudjemline, Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques. Thèse (2007) Université de d'Angers.
9. Liska, P., Ito, S.,Takeru, B., Grätzel, M. J. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers , An. Chem. Soc., **127**, 16835 16847, (2005).

10. O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized Nature, **353**, 737-740,(1991).
11. C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, Appl. Phys. Lett., **48**, 183, (1986).
12. Alam, M. M.; Jenekhe, S. A. Efficient Solar Cells from Layered Nanostructures of Donor and Acceptor Conjugated Polymers, Chem. Mater. **16**, 4647-4656, (2004).
13. Mayer, A. C.; Lloyd, M. T.; Herman, D. J.; Kasen, T. G.; Malliaras, G. G. Postfabrication annealing of pentacene-based photovoltaic cells, Appl. Phys.Lett., **85**, 6272-6274,(2004).
14. Loutfy, R. O.; Sharp, J. H. Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines. I. Al/H₂Pc Schottky barrier solar cells, J. Chem. Phys., **71**, 1211-1217,(1979).
15. Loutfy, R. O.; Sharp, J. H.; Hsiao, C. K.; Ho, R. Phthalocyanine organic solar cells: Indium/x-metal free phthalocyanine Schottky barriers, J. Appl. Phys., **52**, 5218 5230,(1981).
16. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, J. Chem.Soc., Chem. Commun., 578-580,(1977).
17. Heeger, A. J. Angew. Chem., Int. Ed. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture), **40**, 2591-2611,(2001).
18. S. Karg, W. Reiss, V. Dyaconov, M. Schworer, Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes, Synth. Met., **54**, 427-433, (1993).
19. S. Boukli Hacène , Modélisation et simulation des cellules solaires à base de P3HT :PCBM, Thèse doctorat Abou bakr Belkaid Telmecen (2014).
20. A.K. Ghosh and T. Feng. Merocyanine organic solar cells. J. Appl. Phys., **49**,5982, (1978).
21. J. K. Mapel, M. Singh, M. A. Baldo, and K. Celebi. Plasmonic excitation of organic double heterostructure solar cells, Appl. Phys. Lett., **90**,121102, (2007).
22. N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, and S. Yoo. Interface modification of ito thin films: organic photovoltaic cells. Thin Solid Films, 445-342, (2003).

23. H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaefer, A.Hinsch, M. Ch. Lux-Steiner, and N.S. Sariciftci. Efficiency limiting morphological factors of mdmoppv: pcbm plastic solar cells , Thin Solid Films, 511-587, (2006).
24. L. Sicot, Etude et réalisation des cellules photovoltaïques en polymère , Thèse doctorat à Université Paris XI Orsay (1999).
25. H. Houili, Approche numérique du transport de charge dans les semi-conducteurs organiques, Thèse doctorat à l'école polytechnique fédérale de Lausanne (2006).
26. A.Latef, J.Bernède, Phy.Stat, **124**, 243, (1991).
27. G.Safoula, G.Suresh, K.Napo, Growth and properties of amorphous films of pure, chlorine- and arsenic-doped selenium , Journal of Non Crystalline Solids. **169**, 126 - 132,(1994).
28. M. Merad boudia, etude et modelisation des cellules solaires organiques, these (2007) universite tlemcen.

Chapitre : 02

Transport de charge dans les matériaux organiques

2.1. Introduction	31
2.2. Modèle dérive-diffusion	31
2.3. Modèle de Conduction par saut.....	32
2.4. Modèle du milieu-effective	34
2.5. Recombinaisons des charges.....	36
2.5.1. Modèle de Langevin.....	36
2.5.2. Modèle de Shockley-Read-Hall (SRH).....	37
2.6. Recombinaison et injection de porteur de charge aux interfaces	37
2.6.1. Interface métal/organique.....	37
2.6.2. Les dipôles d'interfaces	39
2.6.3. le courant thermoïonique	39
2.7. Le simulateur Atlas TCAD Silvaco.....	40
2.7.1. Silvaco.....	40
2.7.2. Présentation d'Atlas	41
2.7.3. Ordres des commandes d'Atlas.....	42
2.7.4. Sélection des méthodes numériques.....	46
2.8. Conclusion	48
Références Bibliographiques	49

2.1. Introduction

La physique et la modélisation des cellules solaires organiques sont toujours une source de recherche et aussi ont été rencontrés par plusieurs obstacles. Pour cela il existe plusieurs moyens de modéliser le phénomène de transport [1,5]. Le plus largement utilisé est le transport du type dérive diffusion, les approches analytiques sont pour la plupart empiriques et généralement sont basées sur analogie avec la jonction PN [6,7]. D'autre coté le désordre conduit une forte localisation des charges dans les matériaux organiques. Le mécanisme de drift diffusion et le comportement analytique sont plus pertinents car la longueur de diffusion devient petite devant la distance entre les molécules. Les charges se déplacent alors par saut thermique activé entre les niveaux localisés.

2.2. Modèle dérive-diffusion

Dans cette approche, les charges se déplacent sous l'action du champ électrique et de la diffusion. Cette manière de décrire le transport des charges provient de la microélectronique classique. Elle provient d'une linéarisation de l'équation de Boltzmann autour de l'équilibre. L'application de cette approche au cas des matériaux organiques n'est qu'une approximation, car la démonstration traditionnelle repose sur l'existence d'états délocalisés et de structure de bande. Cependant, cette méthode a donné des résultats satisfaisants, notamment à l'origine de la simulation des diodes électroluminescentes organiques (OLED) [8,9,10]. Le transport des électrons et des trous est décrit par les équations de continuité, des courants de conduction/diffusion, couplées avec l'équation de Poisson [11].

$$J_n = q\mu_n nE + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.1)$$

$$J_p = q\mu_p pE - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.2)$$

Où q la charge, μ_n (respectivement μ_p) est la mobilité des électrons (respectivement. trous), E le champ électrique, n (respectivement. p) est la concentration d'électrons (respectivement. trous)

libres qui participent à la conduction, D_n (respectivement D_p) est le coefficient de diffusion des électrons (respectivement. trous).

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{dF}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.3)$$

Avec ρ est la densité totale des charges, ϵ_0 est la permittivité du vide. ϵ_r Permittivité relative du matériau.

L'équation de continuité s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J}{\partial x} - R \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J}{\partial x} - R \quad (2.5)$$

$$R = R_{SRH} + R_L \quad (2.6)$$

Ou R est le taux de recombinaison total, R_{SRH} le taux de recombinaison de Shockley-Read-Hall, R_L taux de recombinaison de Langevin.

2.3. Modèle de Conduction par sauts

Les polymères conjugués diffèrent avec les matériaux classiques par la nature des porteurs des charges, qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés dans les bandes de semi-conducteur mais des défauts chargés auto-localisés. Ces états localisés ont une densité importante à la contribution de conduction. Cette particularité a une conséquence directe sur les mécanismes de transport, puisque la conduction va procéder par sauts ("hopping") des porteurs des charges d'un état localisé à une autre [11,12]. Le terme "hopping" désigne en fait le franchissement des barrières de potentiel par effet tunnel, assisté par des phonons. Ce

processus peut être limité par deux facteurs : la distance séparant les deux sites et l'écart énergétique entre les deux sites Figure (2.1) [13].

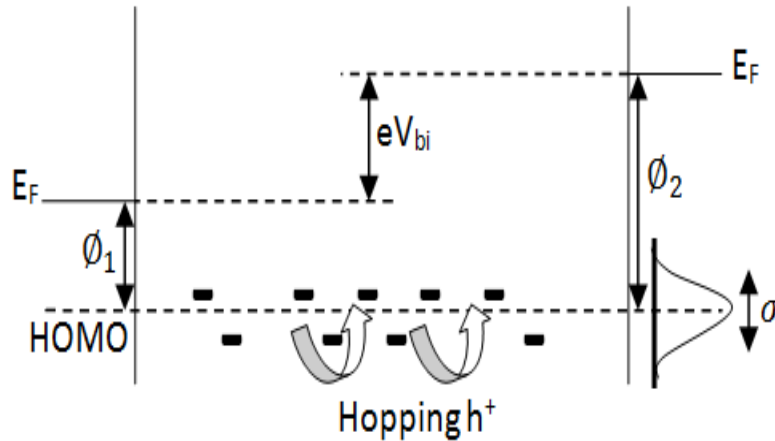


Figure .2.1: phénomène de conduction par sauts.

Dans les polymères conjugués, on rencontre principalement deux types de transport.

- ✓ le transport intramoléculaire (ou intra chaîne) c'est à dire le long d'une même chaîne polymère.
- ✓ le transport intermoléculaire (ou inter chaîne) : la proximité des chaînes de polymère peut également entraîner le chevauchement d'orbitales 2pz (l'orbitale 2pz est perpendiculaire au plan moléculaire) appartenant à deux chaînes polymères différentes, ce qui permet à l'électron de changer de chaîne Figure (2.2) [13].

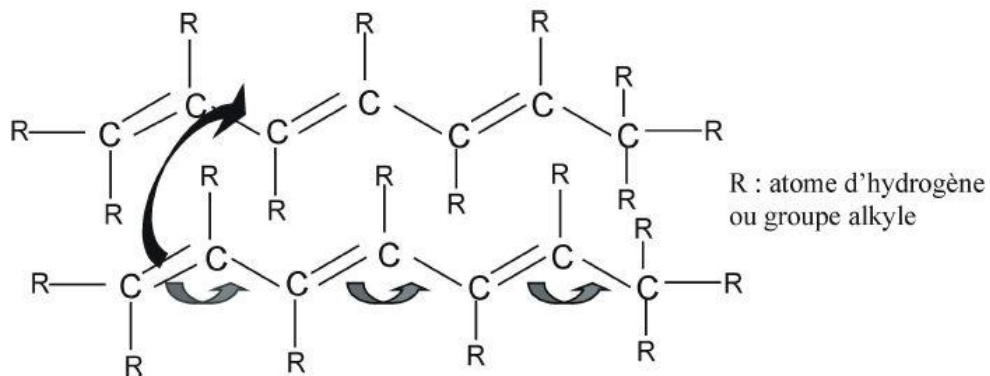


Figure .2.2: Transport intramoléculaire et intermoléculaire [13].

2.4. Modèle du milieu-effective

La théorie du méta-matériau est largement utilisée dans la littérature [14,15,16] Cela revient à considérer un matériau unique virtuel à la place du mélange de matériaux donneur et accepteur. Les caractéristiques de ce méta-matériau seront les suivantes : sa HOMO sera celle du matériau de type P (polymère de type P3HT) et sa LUMO celle du matériau de type N (fullerène de type PCBM). Cette hypothèse revient à considérer une couche active où les deux matériaux sont très bien interpénétrés : la distance entre tous les points du mélange et une interface donneur/accepteur sera donc considérée comme inférieure à la longueur de diffusion des excitons. Dans cette hypothèse la qualité d'interpénétration du mélange ne pourra donc pas être investiguée car supposée parfaite. Le transport dans ce cas est décrit par les équations standards de continuité et de Poisson, auxquelles il faut ajouter l'équation de conservation des excitons, dont la concentration est notée X) [17].

$$\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{J}_p) = \frac{dP}{dt} + K_{diss} \cdot X - R_L \quad (2.7)$$

$$-\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{J}_n) = \frac{dn}{dt} + K_{diss} \cdot X - R_L \quad (2.8)$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (p - n - N_A^- + N_D^+) \quad (2.9)$$

$$\frac{dX}{dt} = G_{ph} - K_{NRS} \cdot X - R_D np + R_L np \quad (2.10)$$

Où Ψ est. le potentiel électrostatique, ϵ_0, ϵ les permittivités dans le vide et le semiconducteur, N_A et N_D les densités ionisées des donneur et accepteur. J_n et J_p les densités des courant des électrons et les trous X la densité des excitons.

Bien que la théorie qui gouverne la dissociation des excitons est La Théorie de Onsager Braun elle été introduite pour modéliser la dissociation des ions dans les solutions électrolytiques,

Elle est aujourd'hui largement utilisée pour modéliser la dissociation des paires électrons-trous dans les semi-conducteurs organiques [18,19]. Un schéma de principe de ce mécanisme est illustré sur la Figure (2.3)

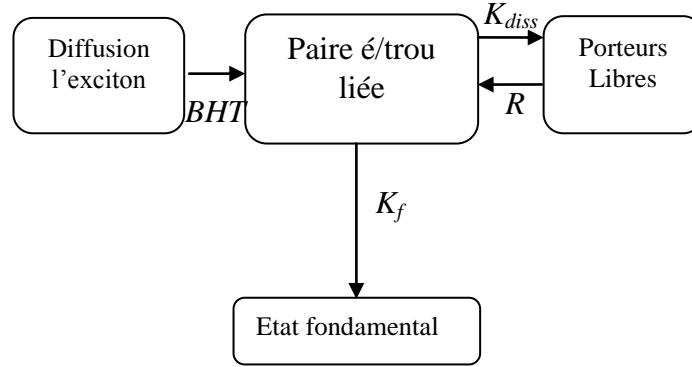


Figure .2.3: Mécanisme de dissociation d'un exciton selon la théorie d'Onsager-Braun [11].

Dans cette théorie, un exciton diffusant jusqu'à une hétérojonction se dissociera en une paire électron-trou qui sera encore liée électro statiquement, et que l'on appelle une paire polaronique. Cette paire pourra alors soit se dissocier en une paire des charges libres (électron et trou) avec une constante de temps dépendante du champ électrique K_{diss} , soit retombée dans son état fondamental avec une constante de temps k_f . Enfin, un électron libre et un trou libre peuvent se recombiner en une paire électron-trou lié électro statiquement par le mécanisme de recombinaison de Langevin [20]. On aura :

$$K_{diss} = \frac{3e \frac{\mu_p + \mu_n}{2}}{4\pi\epsilon a^3} \exp\left(\frac{-E_b}{K_b T}\right) \frac{j_1(2\sqrt{-2b}}{\sqrt{-2b}} \quad (2.11)$$

$$K_{diss} = \frac{3e \frac{\mu_p + \mu_n}{2}}{4\pi\epsilon a^3} \exp\left(\frac{E_b}{K_b T}\right) \left(1 + b + \frac{b^2}{3} + \dots\right) \quad (2.12)$$

$$b = \frac{e^3 E}{8\pi\epsilon K_b^2 T^2} \quad (2.13)$$

Où E représente la norme du champ électrique, a la distance entre l'électron et le trou dans la paire électro statiquement liée, E_b l'énergie de liaison de la paire et J_1 la fonction de Bessel de premier ordre. Nous remarquons que le taux de dissociation k_{diss} augmente avec le champ électrique E , intervenant dans l'expression de b . De même, une augmentation de la température aura pour effet d'augmenter la valeur de k_{diss} .

2.5. Recombinaison des charges

2.5.1. Modèle de Langevin

Un exciton se forme par attraction coulombienne dès lors que l'électron et le trou se trouvent à une distance inférieure à un rayon de capture critique r_c , appelé rayon de Coulomb :

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (2.14)$$

Avec q est la charge élémentaire de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du matériau organique, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température.

A température ambiante ($T=300$ K), pour un matériau organique typique ($\epsilon_r \approx 3$), on obtient $r_c \approx 18$ nm. Dans le cas de SCO amorphe, le libre parcours moyen des porteurs des charges est de l'ordre de grandeur de la distance inter-site, soit inférieur à 1nm [12] et donc négligeable devant r_c . Donc la probabilité de thermalisation des porteurs des charges autour du centre de capture est très faible. Ainsi, le mécanisme qui régit la recombinaison des porteurs est donné par la formule de Langevin :

$$R_L = K(np - n_i^2) \quad (2.15)$$

Avec K le coefficient de recombinaison radiative déterminé par :

$$K = e \frac{\mu_p + \mu_n}{2\epsilon} \quad (2.16)$$

Où n (resp. p) est la concentration des électrons (resp. des trous), μ_n, μ_p sont les mobilités des électrons et des trous.

2.5.2. Modèle de Shockley-Read-Hall (SRH)

Afin de tenir compte des recombinaisons des charges piégées dans la couche émissive par les dopants, le taux de recombinaison électron/trou via les pièges est généralement calculé en utilisant le modèle SRH [21] :

$$R_{SRH} = \frac{np - n_1 p_1}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \quad (2.17)$$

$$n_1 = n + N_{LUMO} \exp\left(\frac{-(E_{LUMO} - E_t)}{K_B T}\right) \quad (2.18)$$

$$p_1 = p + N_{HOMO} \exp\left(\frac{-(E_{HOMO} - E_t)}{K_B T}\right) \quad (2.19)$$

Où τ_{n0} , τ_{p0} : sont les temps de recombinaison des électrons et des trous.

2.6. Recombinaison et injection des porteurs de charge aux interfaces

La recombinaison biomoléculaire de Langevin convient parfaitement pour décrire des systèmes où les électrons et les trous peuvent se déplacer librement dans un espace 3D. En revanche, la situation est plus complexe lorsque les porteurs des charges sont confinés dans un plan [11], par exemple à l'interface entre un métal/semi-conducteur. Le choix des interfaces est très important pour les performances des dispositifs car il détermine les courants majoritaires et minoritaires et donc le taux de recombinaison et l'efficacité dans les structures.

2.6.1. Interface métal/organique

Les caractéristiques du modèle Mott-Schottky (M-S), validé pour l'interface métal/SC inorganique et qui a été le premier modèle utilisé dans les années 90 pour étudier le contact métal/SCO. Lorsqu'un métal est en contact avec un semi-conducteur, ces deux entités échangent des porteurs jusqu'à ce que leurs niveaux de Fermi soient alignés. On appelle travail

de sortie d'un semi-conducteur ϕ : la différence entre le niveau du vide (V_L) et le niveau de Fermi du matériau (E_f), l'affinité chimique χ : la différence entre le niveau du vide et la bande de conduction ou LUMO.

Pour un semi-conducteur de type P, si le métal a un travail de sortie supérieur (resp. inférieur) au semi-conducteurs, il y aura une accumulation (resp. désertion de longueur W) des trous à l'interface. La différence de travail de sortie, entre le métal et le semi-conducteur, sera alors la valeur de potentiel utilisée comme condition aux limites à l'équilibre. La concentration des trous à l'interface sera quant à elle donnée par :

$$P(0)_{eq} = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta\phi}{KT}\right) \quad (2.20)$$

Pour les électrons, on aura :

$$n(0)_{eq} = n_0 \exp\left(\frac{\Delta\phi}{KT}\right) \quad (2.21)$$

n_0 (resp. p_0) représente les concentrations en électrons (resp. trous) dans les semi-conducteurs massifs à l'équilibre.

$$n_0 = N_c \exp\left(e \frac{E_f - E_c}{KT}\right) \quad (2.22)$$

$$p_0 = N_v \exp\left(e \frac{E_v - E_f}{KT}\right) \quad (2.23)$$

On peut dire alors qu'un contact est ohmique lorsque la concentration des porteurs majoritaires au niveau du contact métal-semi-conducteur est plus importante que dans le volume du semi-conducteurs et Schottky dans le cas contraire. A titre d'exemple sur la Figure (2.4), on a un contact ohmique pour les trous et Schottky pour les électrons. Généralement, le contact entre l'or et un semi-conducteur organique de type P est un contact ohmique alors que le contact aluminium-pentacène est un contact Schottky [22].

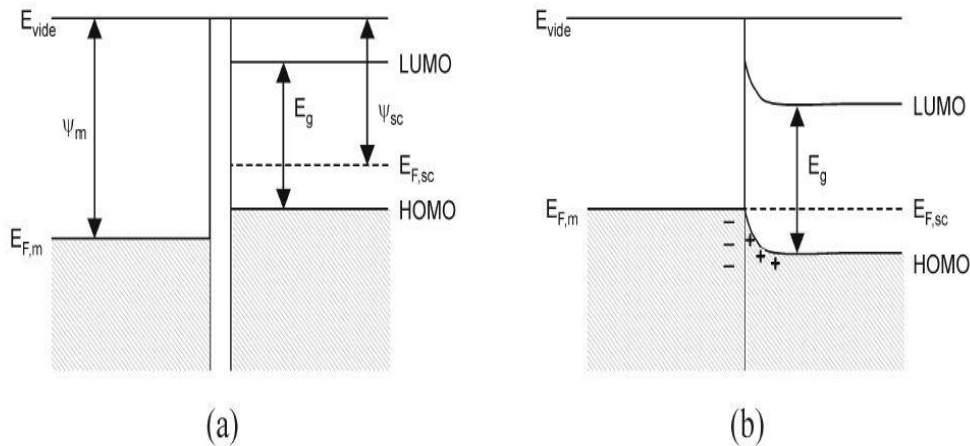


Figure .2.4: Schéma énergétique d'un contact ohmique entre un métal et un semi-conducteur de type p(a) avant contact. (b) après contact [11].

2.6.2. Les dipôles des interfaces

Lorsqu'un métal et un semi-conducteur organique entrent en contact, il peut y avoir formation d'un dipôle à l'interface entre les deux matériaux. Ce dipôle aura pour effet de modifier le potentiel électrostatique à l'interface entre le métal et le semi-conducteur [23,24]. En première approximation, on traduit l'action des dipôles par une modification apparente du travail de sortie, qui devient alors un travail de sortie effectif, tel que l'on peut l'extraire à partir des mesures électriques.

2.6.3. Le courant thermoïonique

Le mécanisme d'injection des charges à l'interface métal/semi-conducteur pour les semi-conducteurs cristallins est thermoïonique [25]. En effet, les porteurs du métal ont une barrière énergétique à surmonter pour entrer dans le semi-conducteur. Cette barrière, pour les trous, vaut $E_g + \chi + \phi_M$, où E_g représente le gap du semi-conducteur et χ son affinité chimique.

Seules les charges du métal ayant une énergie supérieure à la barrière pourront alors pénétrer dans le semi-conducteur et créeront un flux des porteurs du métal vers le semi-conducteur noté $J_{m \rightarrow s}$. De la même manière il existe un flux thermoïonique des charges allant du semi-conducteur vers le métal $J_{s \rightarrow m}$ Figure (2.4). A l'équilibre, aucun courant ne passe et donc ces flux s'équilibrent. Hors d'équilibre, si l'on considère que le courant est limité par l'injection, la différence de flux nette allant du semi-conducteur vers le métal sera égale à [25]:

$$J = A.T^2 \cdot \exp\left(-\frac{e(E_g + \chi - \phi_M)}{KT}\right) \left(\exp\left(\frac{eV}{KT}\right) - 1\right) = e(P(0) - P(0)_{eq}) \frac{V}{4} \quad (2.24)$$

$$\text{Avec } A = \frac{4\pi emK^2}{h^3} \quad v = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}$$

Où v représente la moyenne de la vitesse thermique, $p(0)$ la concentration des trous à l'interface, V la différence de potentiel entre le semi-conducteur et le métal, m la masse effective du trou, et h la constante de Planck.

2.7. Le simulateur Atlas TCAD Silvaco

La simulation numérique des cellules solaires est indispensable pour avancer les mesures et les performances des structures complexes et aussi pour l'optimisation et la réalisation d'une cellule solaire. En ce moment existe un nombre des séries des logiciels de simulation disponibles à la recherches des photovoltaïque parmi ces outils : AMPS-1D, SCAPS-1D, PC1D ASA, ADEPT-F, SC-Simul. D'autre coté certains de ces logiciels sont limités. Parmi les logiciels qui simulent efficacement le comportement des dispositifs semi conducteurs est Silvaco (Silicon Valley Sosite) [26].

2.7.1. SILVACO

SILVACO (Silicon Valley Corporation) est une société Américaine, ayant son siège à Santa Clara en Californie. Elle est un des principaux fournisseurs des chaînes professionnelles des logiciels des simulations par éléments finis et de conception assistée par ordinateur pour les technologies de l'électronique TCAD (Technology Computer Aided Design). Ces outils sont employés par les compagnies des microélectroniques dans le domaine de la recherche, du développement et de la conception des dispositifs [27].

Historiquement la compagnie a été fondée en 1984 par Dr. Ivan Pesic pour répondre aux besoins des designers de circuits intégrés (IC, integrated circuits) analogiques pour des modèles SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis) de plus en plus précises et linéaires. L'entrée de SILVACO dans la technologie TCAD a eu lieu en 1989, et a été basée sur

une recherche du Département des Dispositifs Physiques de l'Université de Sanford, ainsi apparaissent dans SILVACO « Athena » comme simulateur des processus et « Atlas » comme simulateur des dispositifs (2D et 3D) [28].

2.7.2. Présentation d'Atlas

La capacité à simuler avec précision un dispositif semi-conducteur est cruciale pour l'industrie et milieux de recherche. L'outil de simulation ATLAS est spécialement conçu pour la modélisation 2D et 3D des composants basés sur la physique des semi conducteurs, en incluant les propriétés électriques, optiques et thermiques. Il possède une bibliothèque regroupant des matériaux prédéfinis comme il permet à l'utilisateur de définir d'autres matériaux propre à leur choix .Il est capable de prédire les caractéristiques électriques de la plupart des composants semi-conducteurs en régime (DC), (AC), transitoire ou fréquentiel. En plus du comportement électrique "externe", il fournit des informations sur la distribution interne des variables telles que les concentrations des porteurs, les lignes des courants, le champ électrique ou le potentiel, et des données importantes pour la conception et l'optimisation des procédés technologiques. Ceci est réalisé en résolvant numériquement l'équation de Poisson et les équations des continuités des électrons et des trous en deux dimensions en un nombre fini des points formant le maillage de la structure définie par l'utilisateur ou par le programme[29].

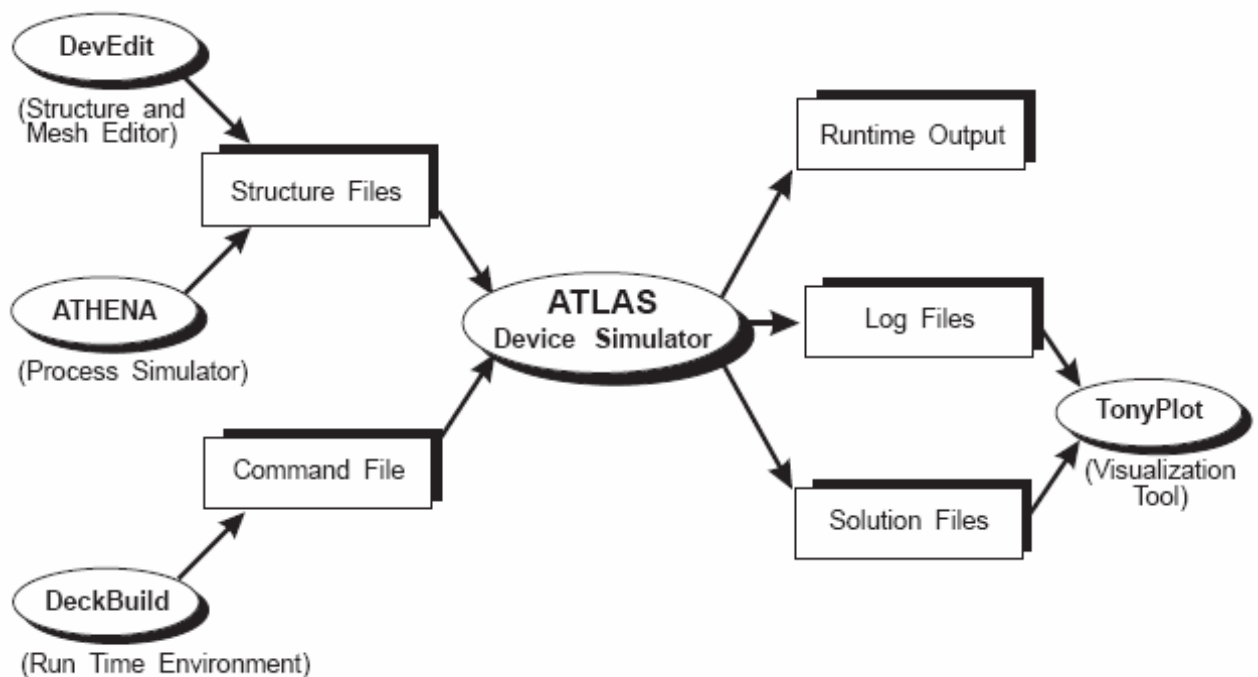


Figure .2.5: Entrées et sorties d'Atlas [28].

2.7.3. Ordres de commandes d'Atlas

Après la présentation de l'outil de simulation « d'Atlas » de SILVACO TCAD, sa composition interne et son fonctionnement nous allons maintenant présenter l'ordre des commandes propres à la logique de programmation « d'Atlas ». Ainsi il existe cinq groupes des commandes, ces groupes doivent être organisés correctement (Figure 2.6). Si l'ordre n'est pas respecté, un message d'erreur apparaît et le programme ne s'exécute pas d'une façon correcte. Par exemple, si les paramètres ou les modèles des matériaux ne sont pas placés dans l'ordre, le simulateur ne les prend pas en compte [29].

Groupe		Commandes
1. Spécification de la structure	—————	MESH REGION ELECTRODE DOPING
2. Spécification des modèles des matériaux	—————	MATERIAL MODELS CONTACT INTERFACE
3. Sélection de la méthode	—————	METHOD
4. Spécification des solutions	—————	LOG SOLVE LOAD SAVE
5. Analyse des résultats	—————	EXTRACT TONYPLOT

Figure .2.6: Groupes de commande d'atlas et déclarations primaires [29].

2.7.3.1. Spécification de la structure :

La spécification de la structure se fait en définissant le maillage, les régions, les électrodes et les niveaux des dopages.

a) maillage :

Le maillage est une série des lignes horizontales et verticales, dans notre étude les maillages utilisés sont à deux dimensions par conséquent, seuls les paramètres X et Y sont définie. Le format général pour définir la maille est [30]. :

X. MESH LOCATION = <VALEUR> SPACING = <VALEUR>

Y. MESH LOCATION = <VALEUR> SPACING = <VALEUR>

b) Région :

Après avoir défini le maillage, il est nécessaire de définir les régions, le format pour définir les régions est : RÉGION nombre = < integer > < material_type > / < position des paramètres >
Selon la Figure (2.7), il y'a trois région définies.les limites de chaque région sont explicitement identifiées dans l'axe X et Y[30].

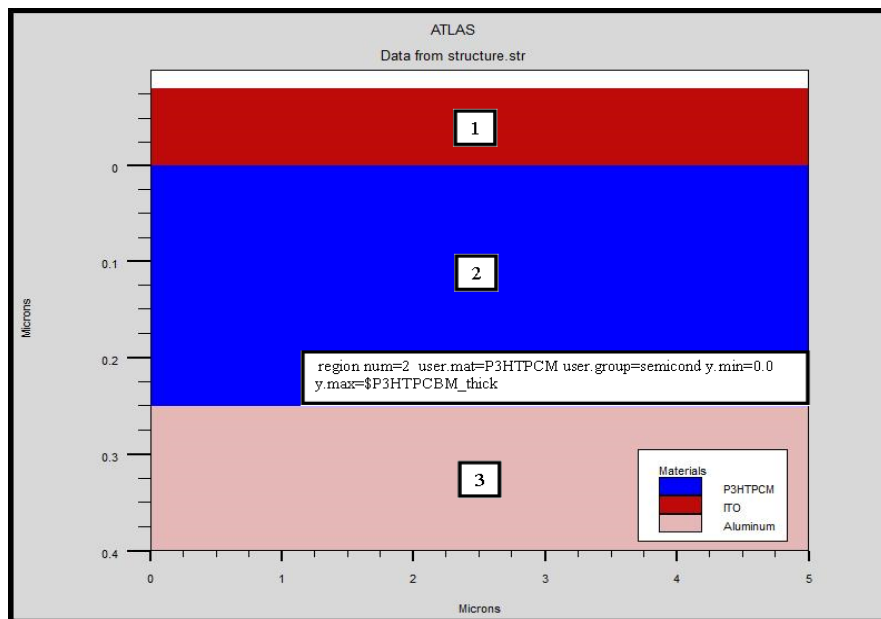


Figure .2.7: Régions avec les matériaux définis.

a) Electrodes :

Atlas a une limite de 50 électrodes qui peuvent être définies. Dans notre travail les électrodes définies sont l'anode et cathode selon le format comme suit[27]. :

elec num=1 name=anode x.min=0 x.max=5.0 y.min=-\$ITO y.max=0 material=ITO

```
elec num=2 name=cathode x.min=0 x.max=5.0 y.min=$P3HTPCBM y.max=$total_thick
material=Aluminum
```

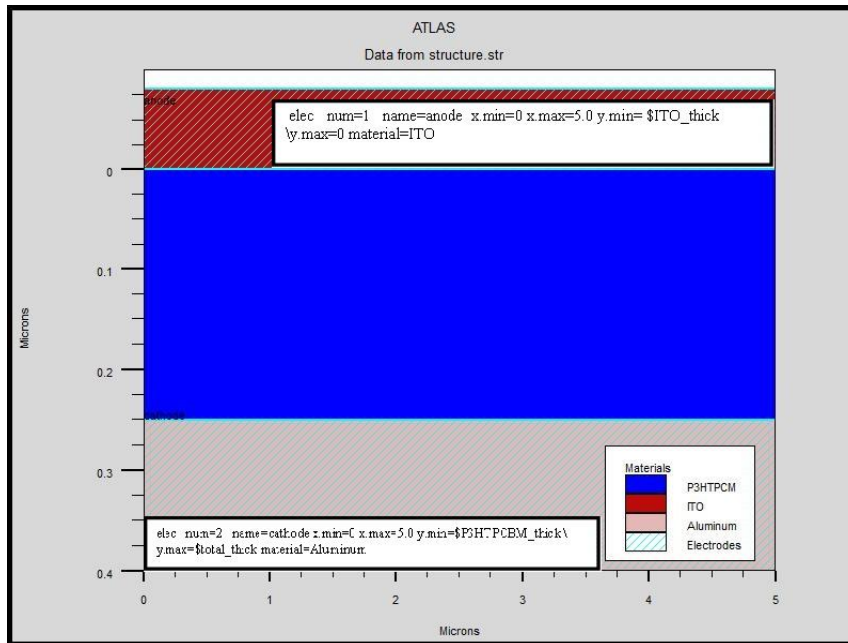


Figure .2.8: Les électrodes dans une cellule solaire.

b) Dopage :

Le dernier paramètre de structure à spécifier est le dopage. Le format de la déclaration d'atlas est comme suit : DOPAGE < type de distribution > < type de dopant > / < position des paramètres >

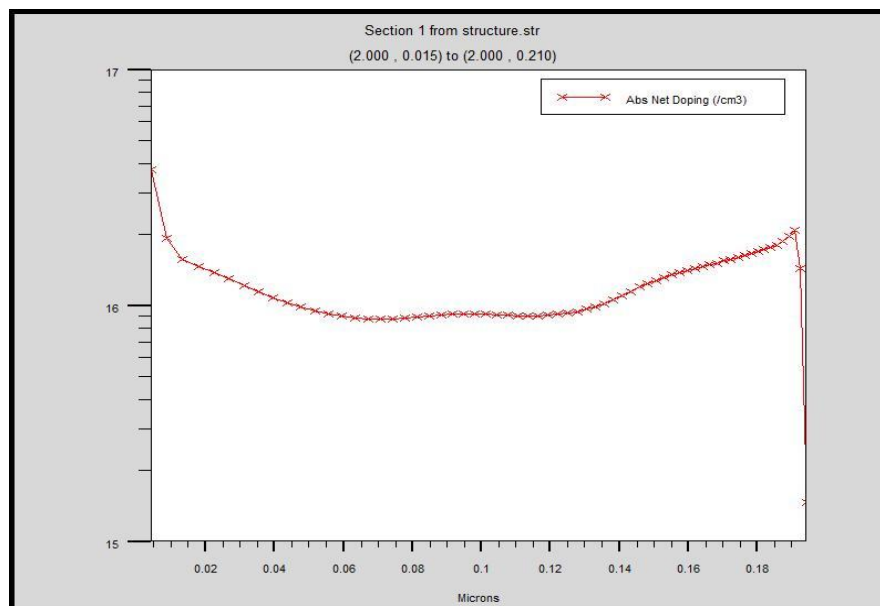


Figure .2.9: Schéma Atlas dopage, exemple de profile non uniforme.

Le type de dopage dans notre simulation est de type P avec une distribution non uniforme Figure (2,9)[26,29].

2.7.3.2. Spécification des matériaux et des modèles

Après la définition de la structure, on doit spécifier le modèle physique, il se compose en quatre parties tel que, matériau, modèles, contact et interface.

a) matériaux :

La syntaxe pour déclarer en niveau d'atlas les nouveaux matériaux qui ne contient pas au sien de la base de données est [30] :

```
MATERIAL < localisation> <définition des matériaux >
```

Plusieurs paramètres peuvent être identifiés pour les matériaux dans une région donnée, par exemple dans notre étude : le gap d'énergie à la température ambiante(E_g).les mobilités des électrons et des trous, la durée de vie des exciton. les densités des états effectives et aussi l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption en fonction de vecteur d'onde.

b) modèle :

Les modèles physiques se répartissent en cinq catégories. Les mobilités des porteurs des charges, mécanisme de génération et recombinaison, les statistique de transport, l'ionisation par impact et l'effet tunnel. La syntaxe de la déclaration du modèle est la suivante [26] :

```
Model langevin singlet s.dissoc
```

Le choix de modèle dans notre étude est le modèle de Langevin

c) contact :

Le contact détermine les attributions des électrodes. La syntaxe du contact est [26] :

```
contact name=anode workfunc=5
```

```
contact name=cathode workfunc=4.3
```

d) l'interface :

Les limites des semi-conducteurs ou de l'isolant sont déterminées dans la déclaration d'interface. La syntaxe est la suivante [30]. :

```
interface x.min=0 x.max=5 y.min=0 y.max=0 s.n=1e-7 s.p=1e7
interface x.min=0 x.max=5 y.min=$P3HTPCBM_thick y.max=$P3HTPCBM_thick s.n=1e-7
s.p=1e7
```

2.7.4. Sélection des méthodes numériques

Après la précision du modèle des matériaux, la sélection de la méthode numérique doit être indiquée permet de choisir les méthodes numériques à employer pour résoudre les équations et aussi de choisir les paramètres liés à ces algorithmes , Parmi les différentes méthodes numériques de résolution des systèmes d'équation, trois types de technique sont utilisée dans ATLAS-SILVACO[26].

- Méthode de Gummel
- Méthode de Newton
- Méthode de blocs

2.7.4.1. Spécification de Solution**a) Log :**

Log : enregistre toutes les caractéristiques finales de simulation dans un fichier de données. N'importe quel type de données, générées par la commande Solve est sauvé après la commende LOG. Si dans le programme il ya plusieurs commande LOG, chaque fois le fichier log qui à été ouvert avant est fermé et un nouveau fichier log est ouvert [27].

b) Solve :

L'instruction SOLVE suit l'instruction LOG elle effectue une solution pour un ou plusieurs point de polarisation [30].

c) Load et Save :

L'instruction LOAD introduit à partir d'un fichier existant, pour chaque point de polarisation les solutions précédentes en tant que proposition initiale. L'instruction SAVE permet l'enregistrement de toutes les informations obtenues pour un nœud dans un fichier de sortie [30].

2.7.4.2. Analyse des résultats :

EXTRACT : les commandes de ce type sont utilisées pour extraire les valeurs bien précises des paramètres des deux types des fichiers log ou structure [30].

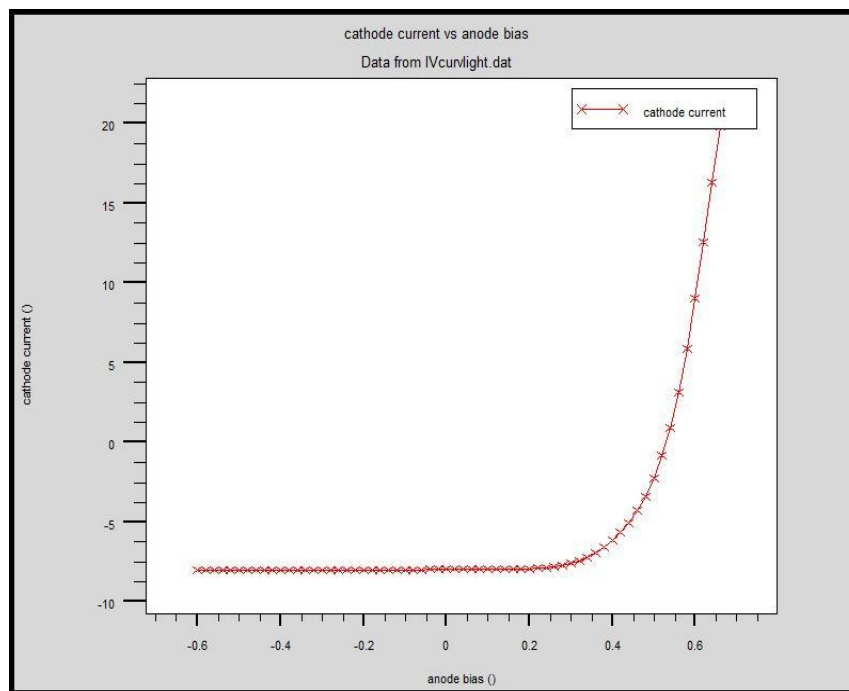


Figure .2.10: Exemple de Tonyplot courbe IV.

2.8. Conclusion :

Nous avons présentées dans ce chapitre les différents modèles et les équations de base permettant de simuler les cellules solaires organiques .Nous avons aussi citées les particularités des semi-conducteurs organiques notamment au niveau du transport des charges où certaines

lois de mobilité peuvent être nécessaires afin de simuler ces dispositifs si l'on souhaite continuer à utiliser les équations de la microélectronique classique. Nous avons développé la présentation du logiciel de simulation des caractéristiques électriques «Atlas» de la société SILVACO, que nous allons utiliser principalement pour modéliser et optimiser la cellule solaire organique.

Références bibliographiques

1. G. Namkoong, P. Boland, K. Lee, J. Dean, " Design of organic tandem solar cells using PCPDTBT:PC61BM and P3HT:PC71BM Journal of Applied Physics, vol. **107**, pp. 124515 (2010).
2. J. A. Barker, C. M. Ramsdale, N. C. Greenham, Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices, Physical Review B, vol. **67**, 075205 (2003).
3. T. J. K. Brenner, I. Hwang, N. C. Greenham, C. R. McNeill, Device physics of inverted all-polymer solar cells , Journal of Applied Physics, vol. **107**, 114501 (2010).
4. L. J. Koster, E. C. Smits, V. D. Mihailetschi, P. W. Blom, Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, Physical Review B, vol. **72**, 085205 (2005).
5. R. Häusermann, E. Knapp, M. Moos, N. A. Reinke, T. Flatz and B. Ruhstaller, Coupled optoelectronic simulation of organic bulk-heterojunction solar cells: Parameter extraction and sensitivity analysis, Journal of Applied Physics, vol. **106**, 104507 (2009).
6. P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, and C. J. Brabec, Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells , Journal of Applied Physics, vol. **95**, 2816,(2004).
7. P. Kumar, S. C. Jain, V. Kumar, S. Charand and R. P. Tandon, A model for the J-V characteristics of P3HT:PCBM solar cells, Journal of Applied Physics, vol. **105**,104507 ,(2009).
8. P. H. Nguyen, S. Scheinert, S. Berleb, W. Brütting, G. Paasch, The influence of deep traps on transient current–voltage characteristics of organic light-emitting diodes, Organic Electronics, vol. **2**, 105, (2001).
9. B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, C. J. Neef, J. P. Ferraris, Device physics of single layer organic light-emitting diodes, Journal of Applied Physics, vol. **86**, 5767. (1999).
10. Y. Preezant, N. Tessler, Self-consistent analysis of the contact phenomena in low-mobility semiconductors, Journal of Applied Physics, vol. **93**, 2059, (2003).
11. S. Altazin, Caractérisation et modélisation des diodes organiques, Thèse Université de Grenoble, France (2011).
12. G. Horowitz, 'Nanochimie, Matériaux, Surfaces » et « Surfaces, Couches minces et Nanomatériaux.' Thèse Université de Paris Diderot, France (2013).

13. A. Salima, 'realisation et caracterisation des cellules photovoltaïques plastiques.' Thèse (2007) Université de d'Angers.
14. B. Minnaert, M. Burgelman, Modelling MEH-PPV: PCBM (1: 4) bulk heterojunction solar cells, *Numos*, 327-339. (2007).
15. C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. Sariciffic, Efficient polyfluorene based solar cells, Springer, Berlin, 183-185. (2003).
16. B. Minnaert, C. Grasso, M. Burgelman, An effective medium model versus a network model for nanostructured solar cells, *C.R. Chimie*, vol. **9**, 735-741. (2006).
17. M. ChaoZhu, M. WeiMin, P. Ying Quan, W. Run Sheng, L. RongHua1, X. HongWei, W. Ying; YE. ZaoChen, *Journal of SCIENCE CHINA Technological Sciences*, vol. **53**, 1027, (2010).
18. R. A. Marsh, C. R. McNeill, A. Abrusci, A. R. Campbell, R. H. Friend, A unified description of current-voltage characteristics in organic and hybrid photovoltaics under low light intensity, *Nano Letters*, vol. **8**, 1393 (2008).
19. L. J. Koster, E. C. Smits, V. D. Mihailetschi, P. W. Blom, Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *Physical Review B*, vol. **72**, 85205, (2005).
20. P. Langevin, "Recombinaison et mobilité des ions gazeux", *Annales Chimie et de Physique*, vol. **28**, 433 (1903).
21. W. Skockley and W. T. Read, Jr., Statistics of the Recombinations of Holes and electrons, *Physiscal Review*, vol. **87**, 835. (1952).
22. S. Steudel, K. Myny, V. Arkhipov, C. Deibel, S. De Vusser, J. Genoe and P. Heremans, "50 MHz rectifier based on an organic diode", *Nature Materials*, vol. **4**, 597. (2005).
23. A. Kahn, N. Koch and W. Gao, "Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and conjugated molecular films", *Journal of Polymer Science, Part B*, vol. **41**, 2529 (2003).
24. M. Knupfer and G. Paasch, "Origin of the interface dipole at interfaces between undoped organic semiconductors and metals", *Journal of Vacuum Science Technology*, vol. **23**, 1072 (2005).
25. S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York (1981).

26. Y. MAROUF, 'Modélisation des cellules solaires en InGaN en utilisant Atlas Silvaco ' Thèse (2013) Université de Mohamed Khider, Biskra.
27. A. D. Bates, " Novel optimisation techniques for multijunction solar cell design using Atlas", Master's Thesis, Naval Postgraduate school, Monterey, California, 2004.
28. Atlas user's manual, Silvaco international, 2013.
29. M. Izzeddine, 'Simulation des cellules solaires hétérojonction Si-SiGe par silvaco ' Thèse (2014) Université de Mohamed Khider, Biskra..
30. D. Diouf , ' Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structure interdigitée en face arrière.' Thèse (2010) Université de PARIS SUD 11.

Chapitre : 03

Paramètres physiques limitant les performances des cellules solaires organiques

3.1. Introduction	52
3.2. Absorption	52
3.3. Transport	53
3.3.1. Diffusion excitonique	53
3.3.2. Recombinaison et pièges.....	56
3.3.3. Dopage	57
3.3.4. La mobilité des porteurs des charges	61
3.4. Température	64
3.5. La vitesse de recombinaison et le travail de sortie en surface	66
2.5.1. La vitesse de recombinaison en surface	66
2.5.2. Travail de sortie des électrodes	66
3.6. Conclusion	67
Références Bibliographique	68

3.1. Introduction

La stabilité est un problème courant avec les cellules solaires organiques. Cependant, pour résoudre les problèmes liés à la dégradation des cellules solaires organiques, nous avons besoin de connaître et comprendre les facteurs limitant le transport de charge dans ces systèmes. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux principaux paramètres influençant les performances des cellules photovoltaïques organiques en général et des cellules à base de réseau interpénétré en particulier, nous présentons en parallèle quelques stratégies qui ont été employées pour les améliorer.

3.2. Absorption

Bien que le coefficient d'absorption des matériaux organiques soit élevé, il n'y a qu'une petite partie de la lumière incidente qui contribue à la génération du photo-courant pour deux raisons principales [1].

Le spectre d'absorption du matériau donneur ne couvrant pas entièrement le spectre solaire : en effet, l'énergie de la bande interdite des polymères semi-conducteurs est généralement supérieure à 2eV, cette énergie correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 620 nm, ce qui limite l'absorption du rayonnement solaire à 30 %.

En effet, un gap de 1,1 eV est nécessaire pour absorber 77% du rayonnement solaire [2]. Les polymères offrent l'avantage de pouvoir contrôler leurs propriétés optoélectroniques via le contrôle de la structure. En ce sens que, en augmentant la longueur de la chaîne conjuguée, on peut réduire la bande interdite. Cependant, l'énergie excédentaire, contribuant à la thermalisation des matériaux, peut conduire à leur vieillissement. Le problème qui se pose dans les cellules photovoltaïques à base des réseaux interpénétrés est que la réduction du gap conduit aussi à la réduction de la tension de circuit ouvert V_{co} puisque :

$$V_{CO} \simeq E_{red}(\text{Accepteur}) - E_{ox}(\text{donneur}) \quad (3.1)$$

Avec E_{red} : correspond au potentiel de réduction de l'accepteur (affinité électronique) et E_{ox} : potentiel d'oxydation (potentiel d'ionisation).

Par conséquent, il faut trouver une autre démarche pour augmenter l'absorption sans réduire le gap ; les pertes dues à la transmission et à la diffusion : l'anode la plus utilisée est un alliage d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Cet alliage possède une transmittance élevée entre 70 % et 90 % sur toute la gamme du spectre visible (380-780 nm), ce qui permet à la lumière de traverser l'anode et d'être absorbée par la couche active avec une optimisation des pertes [1].

Afin d'éviter les pertes dues à la diffusion dans le matériau absorbant, une couche diélectrique, avec un indice de réfraction élevée, peut être insérée entre la couche active et la cathode, elle permet ainsi, de piéger la lumière diffusée. Le problème qui se pose dans cette stratégie est de trouver le matériau idéal constituant cette couche diélectrique, ca doit être un matériau non absorbant qui doit être un bon conducteur pour permettre une bonne collection d'électrons sur la cathode. Enfin, la possibilité d'orienter les molécules, lors du dépôt par la technique de frottage, par exemple, permet un meilleur couplage des molécules absorbantes avec le rayonnement incident, permettant ainsi d'améliorer d'une façon conséquente le rendement de l'absorption optique [3,4].

3.3. Transport

3.3.1. Diffusion excitonique

La longueur de la diffusion excitonique est estimée à 10 nm pour les polymères conjugués [1,5]. Le transfert des charges entre le donneur et l'accepteur doit être donc effectué sur un échelle inférieure à 10 nm, ceci conduit à une taille des domaines inférieure a 10 nm. La taille des domaines dépend essentiellement de la morphologie des systèmes réseaux interpénétrés. La démixture du donneur et de l'accepteur joue un rôle primordial dans la morphologie du composite.

La morphologie des systèmes interpénétrés dépend de plusieurs paramètres : choix du solvant, concentration et proportion relative du donneur et l'accepteur et traitement du substrat, technique de dépôt... [1].

Il existe aussi des paramètres excitoniques qui ont de influence sur la performance de la cellule solaire organique à base de structure hétérojonction en volume tels que :

a. Impact de la taille de la paire électron-trou

Ce paramètre est généralement défini comme égal à la distance intersites dans un matériau où les conduction, ce fait par un système de saut, sa valeur étant estimée autour de 1.3nm. Pour cette étude S. Altazin [6] a constaté que le courant en circuit fermé (J_{sc}), diminue en fonction de la diminution de la taille de la paire polaronique. Selon la théorie de Onsager-Braun, qui stipule la difficulté d'associer une paire électron trou lorsque la distance entre les deux particules diminue, le courant photo, généré sera alors plus faible. Les raisons de l'augmentation du rendement en fonction de la taille de la paire électron trou sont les mêmes que précédemment, à savoir qu'une paire électron-trou grande sera plus facile à dissocier, ayant l'effet d'augmenter le courant photo-généré et par la suite le rendement (figure (3.1)) [6].

b. Impact de la fréquence de retour dans l'état fondamental

L'avantage de ce paramètre, est de nature purement empirique. Par ailleurs, il joue un grand rôle dans la mesure où sa valeur est très petite devant celle obtenue pour (k_{diss}) et le potentiel appliqué est nul. Alors la probabilité (P) de dissociation d'une paire électron-trou sera alors égale à 1 [6]. Inversement si la valeur de est très grande devant celle de (k_{diss}), (en $V_a=0$) la probabilité (P) de dissociation d'une paire électron-trou tendra vers zéro. La valeur du taux de retour dans l'état fondamental (k_f) se traduit alors, par un impact important sur les caractéristiques de la photodiode, de ce fait, nous remarquons une dégradation du rendement de la photodiode lorsque ce paramètre devient trop important (figure (3.2)) [6].

En effet, la paire polaronique retournant plus rapidement dans son état fondamental, la probabilité de dissociation de cette paire devient beaucoup plus faible [6].

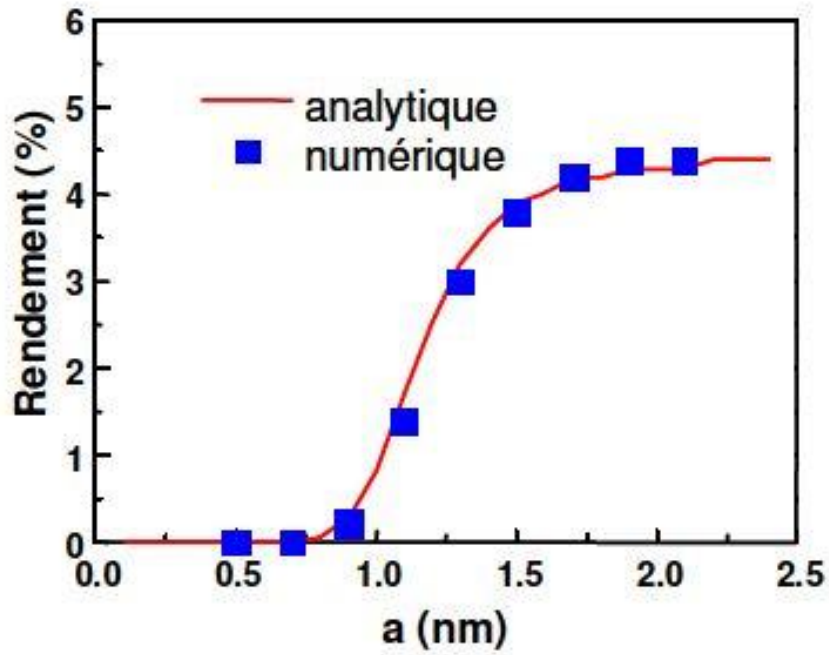


Figure .3.1: rendement photovoltaïques en fonction de la taille de la paire électron-trou [6].

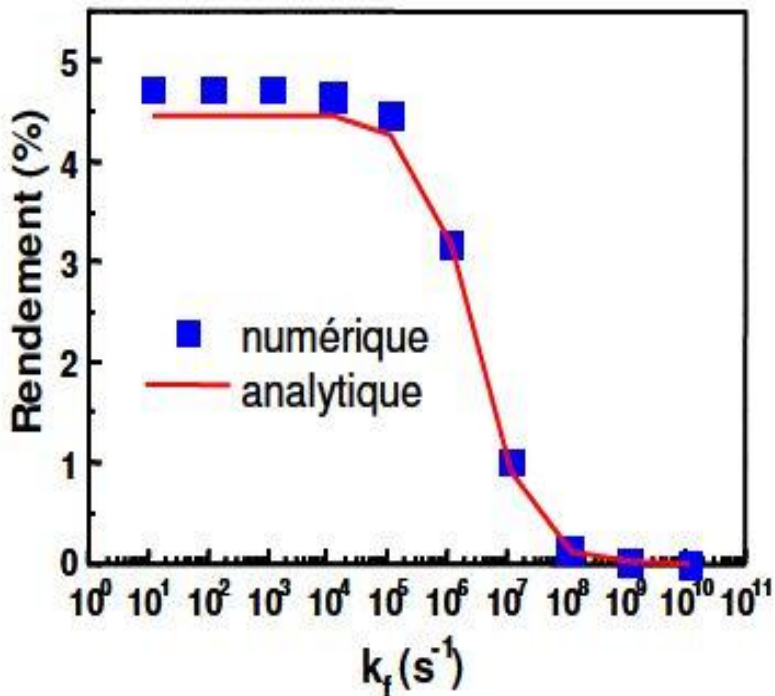


Figure .3.2: rendement photovoltaïques en fonction de la fréquence de retour dans l'état fondamental [6].

3.3.2. Recombinaison et pièges

Plusieurs processus entrent en compétition dans la formation des porteurs des charges et contribuent ainsi à la diminution de photo courant. Certains processus peuvent se produire juste après la photo excitation, tels que la photoluminescence ou la recombinaison biomoléculaire (un électron d'un exciton se recombine avec un trou appartenant a un autre exciton...) alors que d'autres peuvent se produire pendant le transport des charges (pièges) [1].

Les majorités des matériaux organiques sont intrinsèques néanmoins ces matériaux ne sont pas pure, ils ont des défauts chargés et des impuretés. Les défauts chargés peuvent agir comme dopant affectent le transport de charge dans la coche active, la mesure de la conductivité de p-P3HT est largement supérieure a l'état intrinsèque, ceci permet de suggère que les matériaux organiques peuvent être dopé, donc les deux types des dopages (stimuler et causé par les pièges) jouent un rôle dans la dégradation des cellules solaires organiques.

L'étude et la compréhension comme l'effet des pièges sur les performances des cellules solaires organiques font encore l'objet de recherches, *Khelifi et al*, [7], ont montré la dégradation des cellules solaire par l'effet des défauts (Figure (3.3)).

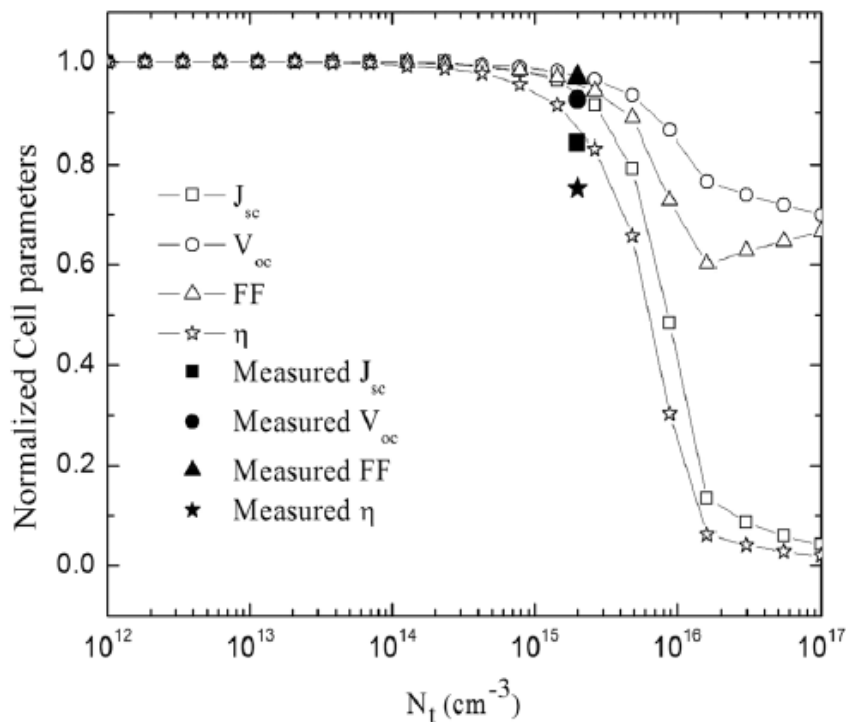


Figure .3.3: Paramètres photovoltaïques en fonction des concentrations des pièges. [7]

L'origine de ces défauts dans les matériaux a été attribuée à la réaction des mélanges interpénétrés avec l'oxygène. Cette réaction de l'oxygène conduit à la formation d'un groupe carbonyle, ce dernier possède une affinité électronique élevée qui le rend favorable à l'acceptation un électron et par conséquent, entraîne une dissociation inefficace de l'exciton [8,9].

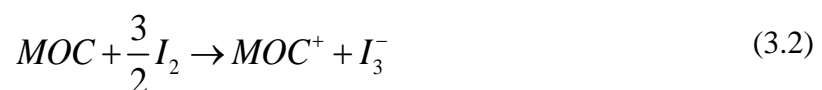
En effet, le trou est ainsi libre pour, se déplacer le long du polymère pour être collecté par l'anode, alors que l'électron est piégé par le groupe carbonyle. L'oxydation permet ainsi d'augmenter le nombre des trous libres sur la chaîne polymérique, ce qui se traduit par un dopage de type p du polymère, augmentant ainsi la photoconductivité afin de s'affranchir du problème d'oxydation. Une encapsulation des dispositifs lors de la réalisation ou juste après s'avère indispensable.

3.3.3. Dopage

Comme la plupart des petites molécules possédant des mobilités assez faibles de par leur structure électronique, le dopage apparaît intéressant afin d'augmenter leur conductivité. Le dopage des matériaux organiques a été peu tenté avant le début des années 2000 pour différentes raisons, Les molécules à système d'électrons ($1/4$) conjugués, sont pour la plupart intrinsèques i.e. sans porteurs des charges libres.

Néanmoins, la plupart des petites molécules ont une mobilité plus importante pour un type de porteur (électron, trou). Cela peut être dû aux impuretés ou à des défauts structuraux. La conception des structures de cellule solaire est ainsi possible en choisissant un matériau transporteur d'électrons ou des trous [10].

De la même façon que l'on dope un semi-conducteur minéral en ajoutant une impureté, on peut « doper » un MOC en y insérant un composé donneur (dopage n) ou accepteur (dopage p) d'électron. Il se produit alors un phénomène de transfert de charge de l'agent dopant vers le matériau hôte. Par exemple avec l'iode (composé accepteur) [11]. :



La neutralité électrique du matériau dopé est assurée par la présence du contre-ion. On arrive ainsi à une image qui rappelle celui du dopage dans le silicium, avec toutefois des différences notables.

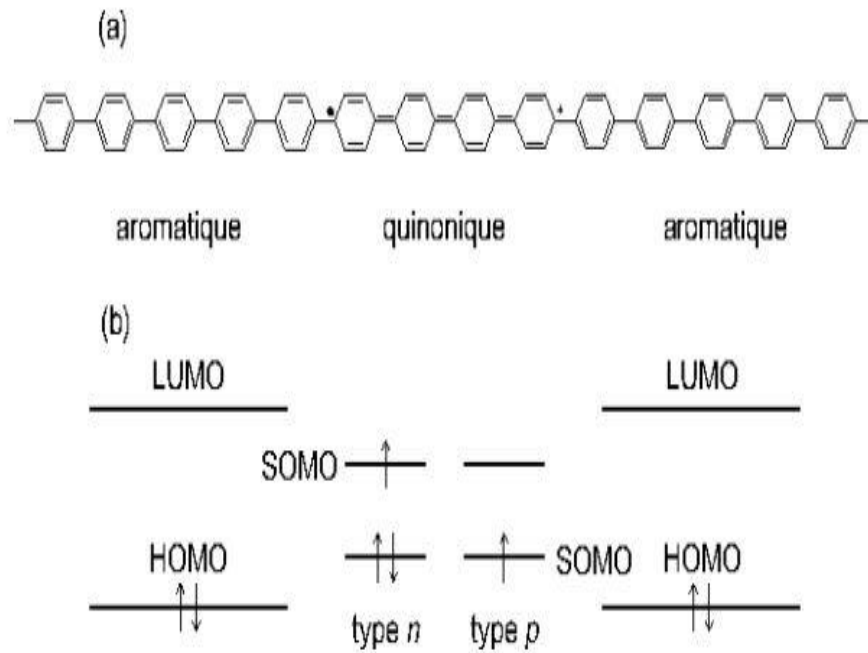


Figure .3.4: Schéma moléculaire(a), Diagramme énergétique(b) d'un polaron sur une chaîne de poly-para-phénylène.

L'impureté dopante n'est pas substituée dans le réseau cristallin en lieu et place d'un élément hôte, mais simplement insérée entre les chaînes du polymère. En ce sens, il s'agit plus d'intercalation que de dopage.

Alors que le taux de dopage dans le silicium est infinitésimal (le plus souvent inférieur à la ppm), celui dont on parle pour les MOC est de l'ordre du pour cent.

À ce niveau, le matériau n'est plus un semi-conducteur mais bien un conducteur (d'où l'application des « polymères conducteurs » donnée aux MOC dopés). Cela tient au fait que le

taux de pureté des matériaux organiques n'est rien comparable avec celui atteint par le silicium cristallin de pureté « micro-électronique ».

Les taux résiduels d'impureté dans les MOC sont beaucoup plus importants pour que l'on puisse envisager un dopage au sens de celui de la microélectronique. Des valeurs typiques de ces paramètres sont données dans le tableau 3.1.

Semi-conducteur	Type d'impureté	pureté	Taux de dopage
minéral	Substitutionnel	10^{-10}	10^{-9} - 10^{-5}
Organique	Interstitial	$>10^{-4}$	$>10^{-3}$

Tableau 3.1: Nature des impuretés et concentration caractéristique dans un semi-conducteur minéral et organique. [11]

La conséquence de ce qui précède est que l'on ne sait pas à l'heure actuelle doper un MOC au sens de la microélectronique. En pratique, les semi conducteurs organiques sont utilisés avec un dopage résiduel non intentionnel. En conséquence, un matériau donné en pratique est toujours le même type (n ou p).

On verra plus loin le sens que l'on peut donner à la notion de type dans le cas des MOC[11]. V.A.Trukhanov[12], prend dans leur modèle en considération le dopage dans la couche active et étudier leur influence sur les deux structures en volume et bicouche dans les cellules solaires organiques. Ils ont constaté que l'augmentation de dopage influence les processus de génération, transport et la recombinaison et par la suite, la diminution des performances de cellule solaire.

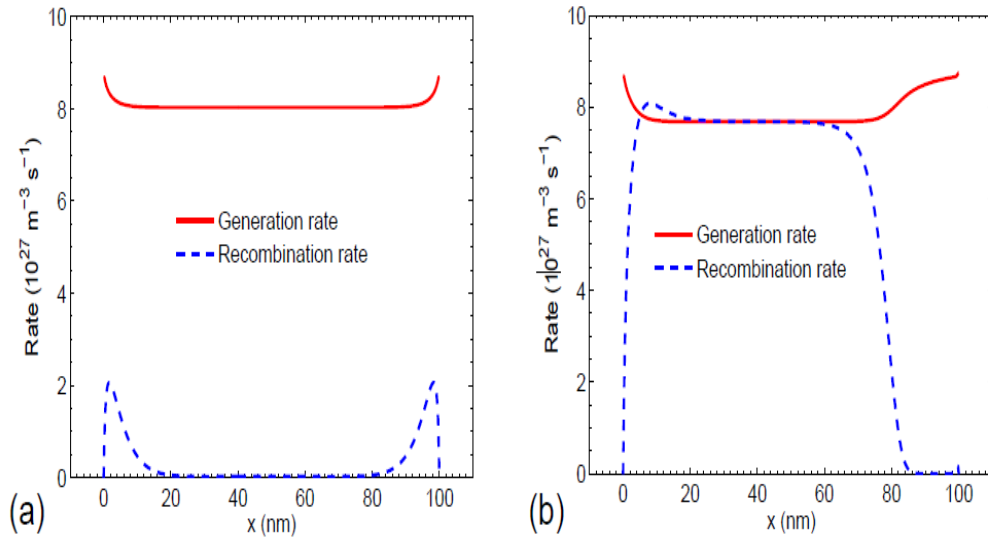


Figure 3.5: le taux de génération et recombinaison dans la couche active dopé $N_p=10^{24}$ (a) et non dopé(b) [12].

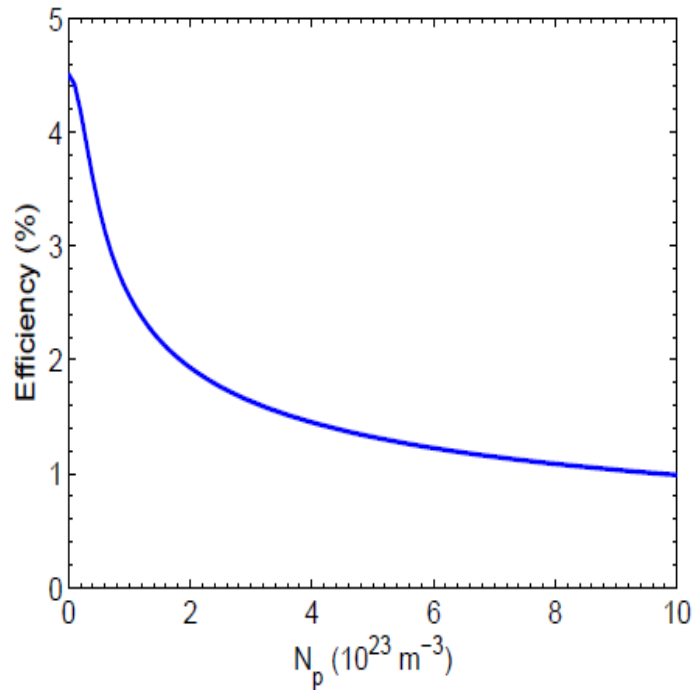


Figure 3.6: Rendement en fonction de concentration de dopage [12].

3.3.4. La mobilité

Les deux processus de transport, l'extraction et la recombinaison des porteurs de charges sont régis par la mobilité [13]. Une augmentation de la valeur de mobilité produit un effet positif sur le transport, mais d'un autre côté va augmenter le taux de recombinaison biomoléculaire. De plus dans les réseaux interpénétrés, la mobilité des porteurs des charges est affectée par la densité des pièges ou des défauts dans les matériaux et aussi avec les concentrations des porteurs. A titre exemple, un défaut sur une chaîne polymère interrompt le transport intramoléculaire en faveur du transport intermoléculaire (interchaîne) et Par conséquent, les porteurs des charges sont ralentis et leur mobilité est réduite.

les travaux ayant étudiés, l'effet de la mobilité des porteurs des charges sur les performances des cellules solaires organiques a base des structures interpénétrés, ont alors montré que la valeur optimale pour la mobilité des électrons et des trous nécessaire pour obtenir une efficacité maximale du dispositif est de l'ordre 10^{-3} - 10^{-1} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et pour les deux extrêmes faible et haute mobilités contribuent a la dégradation de performance de la cellule solaire organique (Figure (3.7)) causé par des mécanismes de recombinaison [13.14]. une valeur optimisé de la mobilité des porteurs est donc une condition nécessaire qui doit êtres remplies pour obtenir des bon efficacités des cellules solaires organiques.

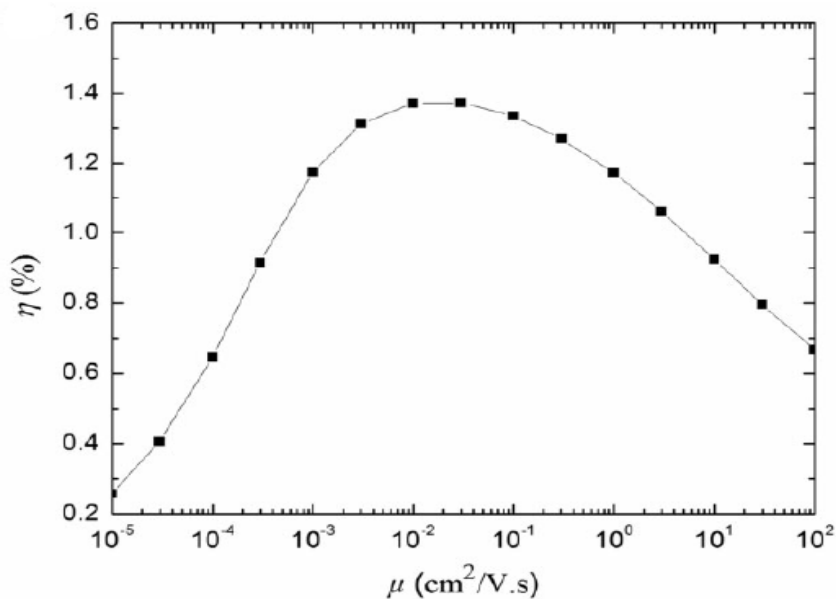


Figure .3.7: Rendement en fonction de mobilités dans la couche active de P3HT : PCBM d=150 nm [14].

L'optimisation de la mobilité des porteurs des charges est une condition importante pour obtenir un bon rendement alors que, la mobilité des porteurs des charge influencé par nombre de facteurs tels que les concentrations des porteurs des charges, des pièges et de la température.

Dans les matériaux organiques, la largeur des bandes HOMO et LUMO est dix fois plus faible que dans le silicium amorphe. Ceci se traduit par un désordre énergétique et de position et une perte de la symétrie de translation à grand distance. Le concept de bande d'énergie ne s'applique plus. A la place, la distribution des états accessibles (DOS) peut se décrire par une distribution gaussienne, caractérisée par sa valeur quadratique moyenne σ (voir figure 2.18) : [15.16].

$$g(E) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(E)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.3)$$

Avec N_0 est la densité totale des niveaux

Dans le modèle gaussien désordonné (GDM), le transport intervient par un processus des sauts entre états localisés, décrit par le formalisme de Miller et Abrahams[17] :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(\frac{-2R_{ij}}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i + |\varepsilon_j - \varepsilon_i|}{2KT}\right) \quad (3.4)$$

Où R_{ij} est la distance entre deux sites et E_i et E_j l'énergie respective du site de départ et du site d'arrivée, incluant le champ électrique. Le premier terme de (3.4) représente la probabilité de passage par effet tunnel et le second terme tient compte de la densité de vibrations du réseau (phonons). La relation (3.4) montre ainsi que les sauts vers un état à une énergie plus basse, sont infiniment plus probables que ceux vers une énergie plus haute, les quels demandent un apport en énergie thermique. Lorsqu'on injecte une faible densité des porteurs des charges dans

la distribution, ceux-ci tendent à se répartir en fonction de la DOS ; ils sont donc au départ plus nombreux au voisinage du maximum de la distribution. Ils vont donc dans un premier temps faire des sauts vers les états d'énergie plus basse. Mais la densité de ces états étant plus faible que leur énergie s'éloigne du centre de la DOS, il arrivera donc un temps où une transition vers un état d'énergie plus élevée sera plus probable qu'un saut vers un état d'énergie plus faible. On peut ainsi définir une énergie de transport autour de laquelle se fera le transport de charge. Ce type de transport, décrit plus généralement par un mécanisme de saut à distance variable (VRH), dans lequel le site d'arrivée est un compromis entre la proximité spatiale et la proximité énergétique. Le calcul de l'énergie de transport s'opère par un calcul de la distance moyenne entre état à une énergie donnée. Soit E_t l'énergie de transport. La distance moyenne entre un site à l'énergie E_t et un site à une énergie inférieure à E_t s'écrit :

$$R_t = \left(\frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^{E_t} g(E) dE \right)^{-1/3} \quad (3.5)$$

Suivant la théorie VRH, le niveau de transport est le niveau pour lequel la probabilité de transfert d'un état à une énergie inférieure à E_t vers un état à l'énergie de transport est maximum. Suivant le modèle de Miller et Abrahams, cette probabilité est :

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{2R_t}{\alpha} - \frac{E - E_t}{KT}\right) \quad (3.6)$$

Où $E < E_t$ L'énergie de transport est donc la solution de l'équation $dv/dE_t = 0$. Tout calcul fait, on arrive à l'équation implicite :

$$\left(\frac{2}{9\pi}\right)^{1/3} \frac{KT}{\alpha} g(E_t) \left[\int_{-\infty}^{E_t} g(E) dE \right]^{-4/3} = 1 \quad (3.7)$$

La mobilité est obtenue à l'aide d'une simulation de type Monte-Carlo. L'expression finale est donnée par [17,18]. :

$$\mu \sim (e / KT) R (E_{tr})^2 \langle t \rangle^{-1} \quad (3.8)$$

Figure (3.8) illustre la dépendance de la mobilité en fonction de la concentration des porteurs des charges, on peut remarquer la diminution de la mobilité en fonction de la concentration des porteurs des charges.

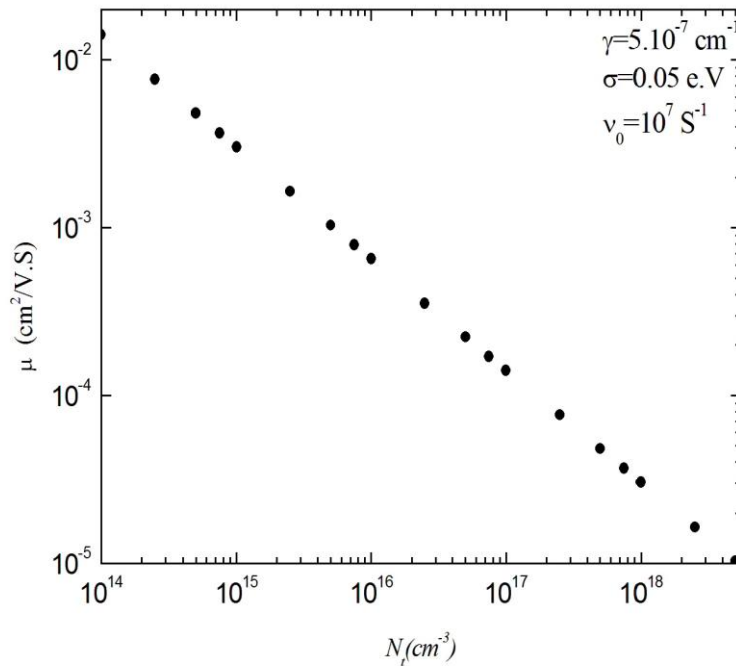


Figure .3.8: la mobilité en fonction de concentration de dopage.

3.4. Température

Selon certaines études de l'effet de températures sur les paramètres du cellule solaire organique, [19]. Les chercheurs ont constaté que le courant de circuit Jcc augmente avec l'augmentation de températures T, et tend d'être saturé à une avalure maximale .Ceci peut être expliqué par la pile qui est proportionnelle avec le nombre des porteurs de charge libres générés .le V_{co} est connue pour être liée a les paramètres thermodynamique tels que les statistiques d'occupation des états de transport et aussi des pieges.la détermination de V_{co} peut être

expliquée par la différence entre les électrons et les trous dans la couche active sous éclairciment par [20]. :

$$qV_{co} = E_{Fn} - E_{Fp} \quad (3.9)$$

Par conséquent, la tension de sortie mesurée dans les conditions de splitting de niveau de Fermi peut être exprimée le V_{co} comme [20].

$$qV_{co} = E_g - KT \left(\ln \left(\frac{N_c N_v}{np} \right) \right) \quad (3.10)$$

Où E_g est l'énergie de gap. N_c, N_v les densité d'états effective pour les électrons et les trous respectivement. n, p concentration des libres porteurs de charge pour les électron et les trous.

Germa et al [20], ont montrés la diminution de V_{co} en fonction de température utilisant l'approche analytique et l'intégration des densités des états gaussien (Figure (3.9)).

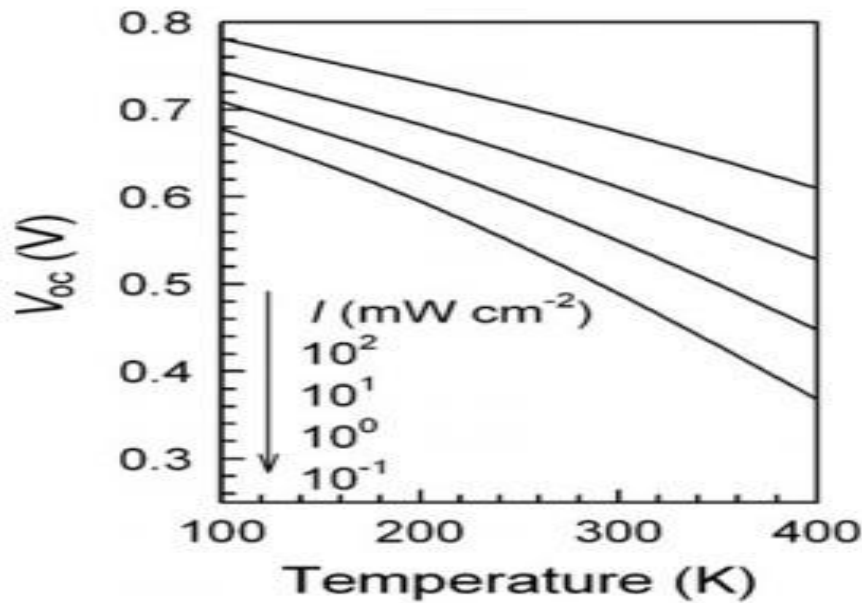


Figure .3.9: la tension de circuit ouvert(V_{co}) en fonction de température pour différents intensités [20].

3.5. La vitesse de recombinaison et le travail de sortie en surface

Les surfaces des semi-conducteurs contiennent une densité important des défauts (liaisons pendantes, impuretés, ect...) entrainant des pertes non négligeables, liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer les qualités électroniques de la surface et du volume du matériau en neutralisant les effets de ses défauts actifs. Etant donné que la surface de la cellule solaire constitue une sévère perturbation du réseau cristallin, les surfaces sont donc un site de recombinaison particulièrement élevé. Le taux de recombinaison en surface est limité par la vitesse de recombinaison en surface et aussi par le travail de sortie (cathode et anode work function).

3.5.1. La vitesse de recombinaison en surface

Il n'existe aucun travail expérimental sur la recombinaison en surface dans les cellules solaires organiques jusqu'à présent. Cependant, dans les semi-conducteurs organiques les vitesses de recombinaison en surface sont considérées faibles en raison de l'absence des liaison pendantes aux surfaces .Boukli hacène et al [21], ont étudié l'influence de la recombinaison en surface sur les performances de cellules solaires organique a base de P3HT : PCBM, ils ont aussi constaté que l'extraction de la charge sera entravée en raison de faible recombinaison en surface. Ainsi les porteurs de charge photo-générés se recombinent en raison d'une augmentation de la recombinaison, ce qui réduit le courant photoélectrique et produit une caractéristique courant-tension se forme S autour de V_{co} figure (3.9) . Une diminution de recombinaison en surface réduit la tension en circuit ouvert et par conséquent le rendement de la cellule.

3.5.2. Travail de sortie des électrodes

L'augmentation de la concentration des porteurs (électron/trous) au niveau du contacte se fait par l'augmentation de travail de sortie de l'électrode. Les résultats des simulations révèlent que la tension de circuit ouvert V_{co} augmente avec l'augmentation travail de sortie de l'électrode. Ce comportement expliquera donc l'augmentation du rendement dans les cellules solaires organiques. Pour cela le choix du contact est très important pour le bon fonctionnement des cellules solaires organique [6].

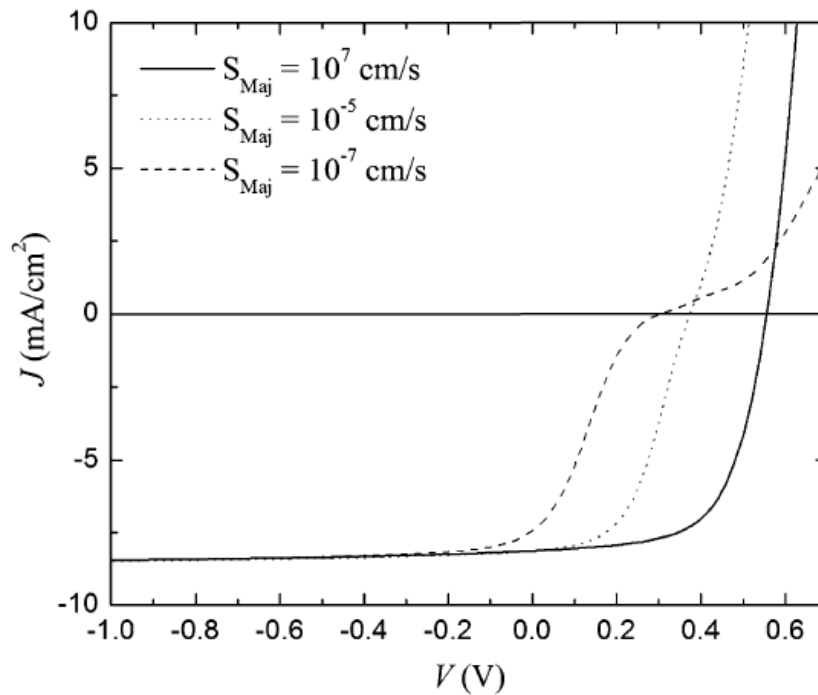


Figure .3.10: caractéristique courant-tension calculées pour différentes valeurs de S_{maj} [6].

3.6. Conclusion

Nous avons donc cité dans ce chapitre les paramètres qui influencent les performances des cellules solaires organiques, tels que l'absorption, le transport (pièges, dopage, mobilités), température, le contact (la recombinaison en surface, travail de sortie). Afin de mieux comprendre les enjeux, nous avons décrit également les stratégies qui ont été utilisées pour optimiser l'effet de la dégradation des cellules solaires organiques.

Références bibliographiques

1. S. Alem Boudjemline , 'Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques.' Thèse (2007) Université de d'Angers.
2. K. Petritsch, Organic Solar Cell : Architectures, Thèse de l'université de Graz (Autriche) (2000).
3. C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou, Photovoltaic properties of octithiophene-based Schottky and p/n junction cells: Influence of molecular orientation, Solar Energy Materials and Solar Cells, **63**, 69-82 (2000).
4. C. Videlot, Cellules photovoltaïques organiques, conception fonctionnement, modélisation, Thèse de l'université e Paris XI Orsay (France), 1999.
5. T. Tsuzuki, Y. Shirota, J. Rostalski, D. Meissner, The effect of fullerene doping on photoelectric conversion using titanyl phthalocyanine and a perylene pigment, Solar Energy Materials and Solar Cells, **61**, 1-8 (2000).
6. S. Altazin, 'Caractérisation et modélisation des diodes organiques.' Thèse (2011) Université de Grenoble, France.
7. S. Khelifi, K. Decock , J. Lauwaert, H. Vrielinck, D. Spoltore, F. Piersimoni, J. Manca, A. Belghachi, M. Burgelman, Journal of Applied Physics. **110** ,094509 – 094518, (2011).
8. M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence, Phys. Rev. Lett., **73**, 744 (1994).
9. L. J. Rothberg, M. Yan, S. Son, M. E. Galvin, E. W. Kwock, T. M. Miller, H. E. Katz, R. C. Haddon, F. Papadimitrakopoulos, Status of and prospects for organic electroluminescence, Synthetic Metals **78**, 231 (1996).
10. G. Horowitz, 'Nanochimie, Matériaux, Surfaces » et « Surfaces, Couches minces et Nanomatériaux.' Thèse Université de Paris Diderot, France, (2013).
11. G. Horowitz, 'Nanochimie, Matériaux, Surfaces » et « Surfaces, Couches minces et Nanomatériaux.' Thèse Université de Paris Diderot, France, (2013).
12. V. A. Trukhanov, V.V. Bruevich, D.Yu. Paraschuk Phys. Rev. **84**, 205318 (2011).
13. Mandoc, Koster, Blom, Optimum charge carrier mobility in organic solar cells, Journal of Applied Physics. **90** 133504 – 133507, (2007).

14. S. Boukli Hacène ,T. Benouaz, Influence of charge carrier mobility and surface recombination velocity on the characteristics of P3HT:PCBM organic solar cells”, Phys. Status Solidi A. **211** (2014) 862 – 868.
15. V. Arkhipov, E. Emelianova, and G. Adriaenssens, Effect transport energy versus the energy of most probable jumps in disordered hopping systems, Journal of Physical Review.B. **64** ,125125 – 125131, (2001) .
16. O. Rubel, S. D. Baranovskii, P. Thomas. S. Yamasaki, Concentration dependence of the hopping mobility in disordered organic solids, Physical. Review B. **69** ,014206 -014211, (2004).
17. Ling Li, G. Meller, H. Kosina, Transport energy in organic semiconductors with partially filled localized states, Journal of Applied Physics. **92** 013307-013310, (2008).
18. S. D. Baranovskii, H. Cordes, and F. Hensel, G. Leising, Charge-carrier transport in disordered organic solids Physical, Review B. **62** ,7935-7938,(2000)..
19. E. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar, J. M. Kroon, M. M. Wienk, T. Fromherz, F. Padinger, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, Temperature dependence for the photovoltaic device parameters of polymer-fullerene solar cells under operating conditions, Journal of Applied Physics. **90** ,5344 – 5350, (2001).
20. G. G. Belmonte, Temperature dependence of open-circuit voltage in organic solar cells from generation recombination kinetic balance , Solar Energy Materials & Solar Cells. **94** ,2166-2169, (2010).
21. S. B. Hacène ,T. Benouaz, Influence of charge carrier mobility and surface recombination velocity on the characteristics of P3HT:PCBM organic solar cells, Phys. Status Solidi A. **211**, 862 – 868, (2014) .

Chapitre : 04

Résultats et discussions

4.1. Introduction	71
4.2. Description de la structure et des modèles utilisés.....	72
4.3. validation de modèle	78
4.4. l'effet des pièges	80
4.5. l'effet des mobilités	83
4.6. l'effet des pièges et des mobilités	89
4.7. l'effet des concentrations et des mobilités.....	92
4.8. l'effet des températures.....	96
4.9. Conclusion	99
Références Bibliographiques	100

4.1. Introduction

Les cellules solaires à base des semi-conducteurs organiques ont été sélectionnées comme les meures alternatives par apport aux cellules solaires basées sur les semi-conducteurs inorganiques principalement pour leur faible cout, la facilité de fabrication et aussi la flexibilité de leurs substrats [1,2,3].

Récemment, les études ont été largement axées sur les structures hétérojonctions en volume (BHV), un record d'efficacité 3.5 à 5% a été obtenu aux niveaux les structures mixtes des polymères conjugués à base de matériau P3HT : PCBM [4]. D'un autre coté, la dégradation et la stabilité sont des problèmes compliqués lies à ces dispositifs lorsqu' ils sont exposés à l'air [5]. Cependant, pour résoudre ces problèmes, nous devons comprendre les principaux facteurs qui expliquent ce comportement qui sont généralement les défauts (pièges), le dopage, la mobilité et la température...

Les moyens mis en œuvre pour traiter la dégradation dans Les cellules solaires basé sur P3HT : PCBM sont la caractérisation expérimentale et la modélisation analytique. Dans ces approches les interprétations des phénomènes physiques sont insignifiants. La simulation numérique est un alternatif support pour traiter l'effet de dégradation. Cependant, cette méthode a donné des résultats satisfaisants.

Dans ce travail, nous utilisons le simulateur ATLAS SILVACO, qui peut nous offrir une explication physique des phénomènes de génération, tels que le transport et la recombinaison. En plus, nous pouvons définir et additionner avec une manière flexible des modèles physiques tels que la dépendance des mobilités des porteurs des charges en fonction des défauts et température.

Revenant sur Les discussions et les travaux qui ont examinés la stabilité et la dégradation des cellules solaire organiques. Khelifi et *al* étudiés l'effet des pièges sur les cellules solaires organiques P3HT:PCBM. Ils ont défini aussi la présence de deux niveaux des défauts (pièges) au-dessus du niveau d'HOMO du polymère. Ils ont démontré que ces pièges contribuent à augmenter le dopage de type p dans la couche active et la présence d'un effet important sur le transport de charge et sur les performances des cellules solaires quand ils sont présentés avec

une forte concentration [6]. D'autres travaux aussi ont rapportés que l'augmentation de dopage de type P dans les polymères organiques, lorsqu'ils sont exposés à l'air du à la réaction de la charge avec l'oxygène O₂ [7,8].

V.A.Trukhanov [9], prend dans son modèle en considération le dopage dans la couche active et étudie leur influence sur les deux structures en volume et bicouche dans les cellules solaires organique.ils ont constaté que l'augmentation de dopage influence sur le transport des porteurs des charges et par conséquent diminue les performances des cellules solaires.

L'effet des mobilités des porteurs des charges sur les cellules solaires organiques en volume ont été étudiées par de nombreux auteurs. Ils ont trouvé un intervalle optimale et nécessaire de la mobilité des électrons et des trous pour obtenir un maximum d'efficacité, cette plage est d'environ 10^{-3} - 10^{-4} cm².V⁻¹.S⁻¹[10, 11,12].

Les cellules solaires organiques sont sensibles à la température, l'augmentation de la température réduit la largeur de gap et affecte la plupart des paramètres des semi-conducteurs et par conséquent limite les performances des cellules solaires [13,14].

Dans ce chapitre, nous présentons la simulation de cellule photovoltaïque à base de matériau organique P3HT : PCBM, effectuée à l'aide du logiciel Atlas Silvaco et l'utilisation du modèle du milieu effectif(EMM). Nous avons étudié les performances des cellules avec différentes data, ainsi que l'influence des paramètres. On peut trouver dans la littérature plusieurs articles rapportant des simulations des cellules photovoltaïques à base de P3HT : PCBM. Cependant, la forte densité des défauts dans P3HT : PCBM et la dépendance de mobilité en fonction des défauts et la température sont rarement pris en compte. Le but de cette étude était donc de modéliser un matériau le plus proche possible de la réalité afin d'obtenir des caractéristiques réalistes comparables avec les résultats expérimentaux. Nous allons commencer par décrire la modélisation de la cellule photovoltaïque du matériau organique P3HT : PCBM avant la présentation des résultats.

4.2. Description de la structure et des modèles utilisés :

La cellule modélisée est basée sur une structure P⁺i n⁺ .avec P⁺ ressemble à la couche ITO, tandis que la couche active est considérée comme une couche intrinsèque à base de P3HT: PCBM et n⁺ représente tous les effets d'interface (électrode).

La structure de la cellule modélisée est donc : ITO / P3HT : PCBM /Al. Les couches ITO et Al font 100 nm et 75 nm d'épaisseur respectivement. L'épaisseur de la couche active est de 250 nm Figure (4.3).

Le logiciel Atlas de Silvaco basé sur un calcul d'éléments finis. Le code d'entrée de la simulation fourni, est une solution numérique bidimensionnel de phénomène de transport basé sur la résolution des équations des continuités et l'équation de poisson, ainsi que l'équation des excitons avec le temps donnée par:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_0\epsilon_r} (p - n - N_A^- + N_D^+) \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = k_{diss} X - R \quad (4.2)$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = k_{diss} X - R \quad (4.3)$$

$$\frac{dX}{dt} = G - k_f X - k_{diss} X + R_L \quad (4.4)$$

Avec G est le taux de photo-génération des excitons, k_f est le taux de décroissance des excitons, k_{diss} est le taux de dissociation des excitons pour les porteurs des charges libres, R est le taux de recombinaison des électrons et les trous. ϕ est le potentiel électrostatique, N_A^- et N_D^+ les densités ionisés accepteurs et donneurs respectivement, J_n et J_p sont les densités des courant des électrons et des trous.

Le taux de dissociation des excitons est décrit par la théorie Braun-Onsager en tant que [15]:

$$k_{diss} = \frac{3q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a^3} \frac{\mu_n + \mu_p}{2} \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) \left(1 + b + \frac{b^2}{3} + \dots\right) \quad (4.5)$$

Ou E_b est l'énergie de liaison des excitons qui se révèle être de 0,1 à 0,5 eV pour transfert de charge de la séparation des porteurs de charge dans l'exciton de 1 à 4 nm [16,17].

$$b = \frac{q^3 E}{8\pi\epsilon k_B^2 T^2} \quad E \text{ est l'intensité du champ électrique, } a \text{ est la distance entre l'électron et le trou}$$

dans l'exciton , k_B est la constante de Boltzmann , ϵ_r est la permittivité relative du semi-conducteur , ϵ_0 est la permittivité du vide et T la température absolue.

Nous avons considéré alors que dans notre simulation, la couche active est dopé de type P d'un profil de dopage non uniforme a été spécifié [18]. Donc ce cas, $N_D^- = 0$ dans l'équation.(4.1). Le type de recombinaison dans l'équation (4.4) est supposé être une recombinaison biomoléculaire décrite par le modèle de Langevin [18]:

$$R_L = \gamma(pn - n_i^2) \quad (4.6)$$

Avec γ est le coefficient de recombinaison radiative donné par:

$$\gamma = \frac{q}{\epsilon\epsilon_0} (\mu_n + \mu_p) \quad (4.7)$$

Au niveau des contacts aux surfaces de la couche active quatre vitesse de recombinaison de surface ont été prises en compte lors des calculs : S_{maj}, S_{min} au contacte de la cathode et S_{maj}, S_{min} au contact de l'anode. En général, les valeurs des vitesses des recombinaisons de surface supérieure à 1 cm /s sont nécessaires pour obtenir une bonne

performance du dispositif [19]. Ainsi, nous avons ajusté les valeurs de travail de sortie et indiqué les électrons à la cathode et les trous à l'anode. Les paramètres utilisés dans la simulation sont illustrés dans le tableau 1.

<i>Paramètre</i>	<i>Symbole</i>	<i>Valeur</i>	<i>Unit</i>	<i>Ref</i>
<i>Epaisseur</i>	d	250	nm	[1,12]
<i>Bande interdite</i>	E_g	1.2	eV	[1,12]
<i>Affinité électronique</i>	χ	3.67	eV	[1,12]
<i>p-travail de sortie</i>	ϕ_p	5.7	eV	[18]
<i>n- travail de sortie</i>	ϕ_n	4	eV	[18]
<i>Densité d'états effective</i>	N_c, N_v	2.10^{18}	cm^{-3}	[1,12]
<i>Mobilités des électrons</i>	μ_n	10^3	$cm^2/V.s$	[1,12]
<i>Mobilités des trous</i>	μ_p	10^4	$cm^2/V.s$	[1,12]
<i>Constante dielectrique</i>	ϵ	3.5		[1,12]

Tableaux 4.1: Les paramètres utilisés dans la simulation à T = 300K.

Les Coefficient d'Absorption et de réfraction en fonction de Longueur d'onde sont illustrés dans les Figures (4.1) et (4.2). Les paramètres standards sont tirés de la littérature et la référence à partir du chaque paramètre est mentionnée dans le tableau (4.1).

Les Figures (4.4), (4.5) présentent les profils de champ électrique et le dopage à travers la structure.

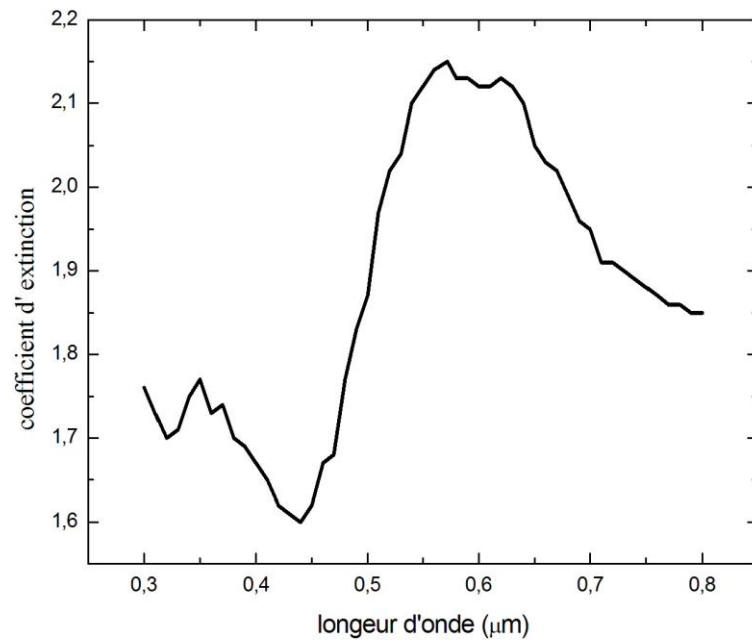


Figure .4.1: le coefficient d'absorption en fonction de l'longueur d'onde de matériau P3HT : PCBM.

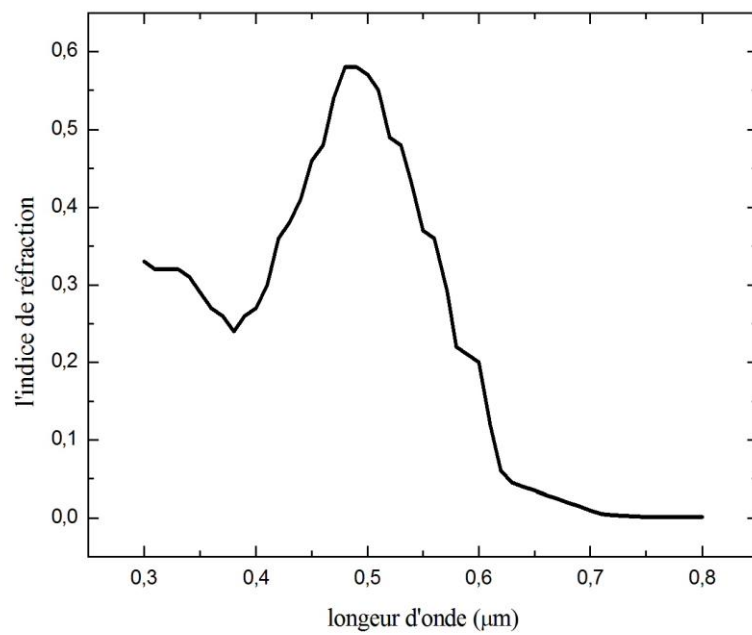


Figure .4.2: l'indice de réfraction en fonction de l'longueur d'onde de matériau P3HT : PCBM.

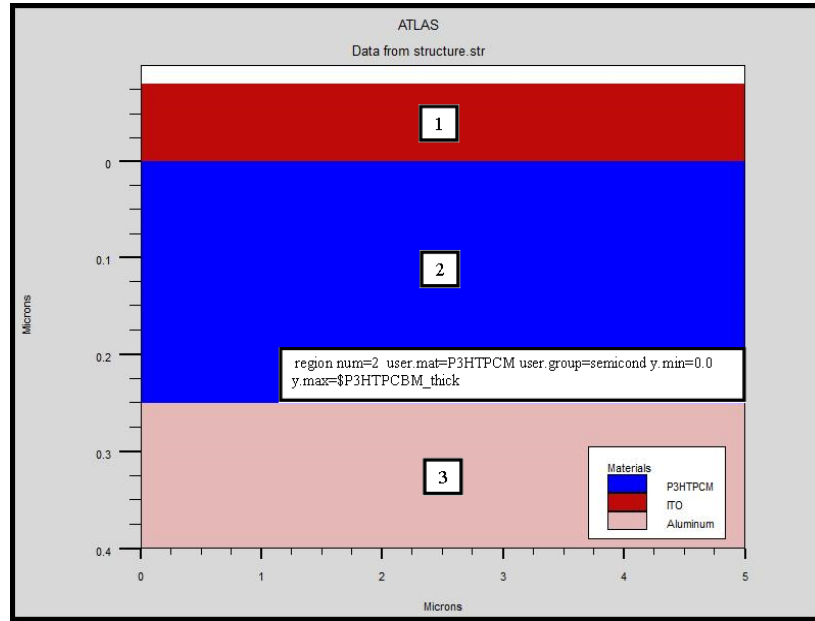


Figure .4.3: structure de la cellule solaire organique à base de matériau P3HT : PCBM.

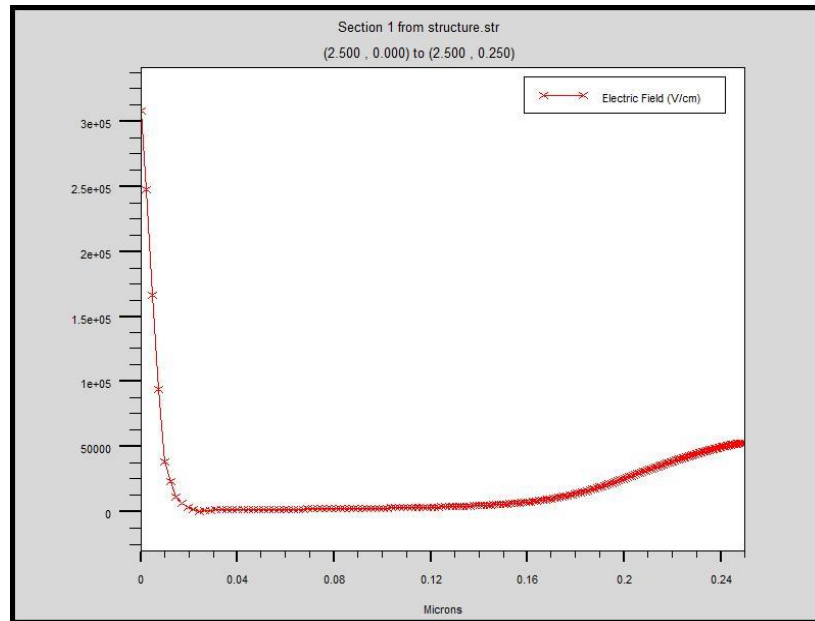


Figure .4.4: profile du champ électrique à travers la structure.

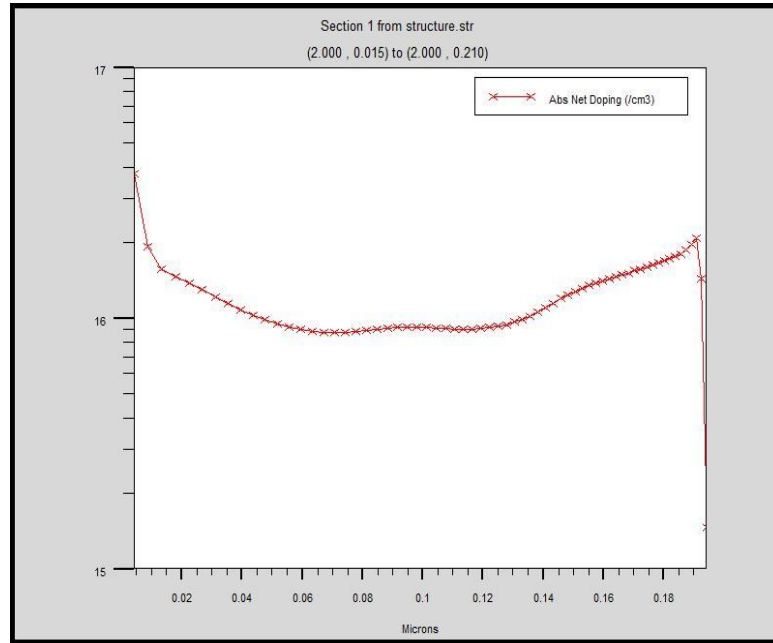


Figure .4.5: Profile de dopage à travers la structure.

Après la définition de la structure, les matériaux et les modèles, on calcule la caractéristique courant-tension, la puissance et la réponse spectral sous éclaircissement avec le spectre AM1.5.

4.3. Validation de modèle :

Les paramètres des simulations photovoltaïques sont représentés sur le tableau 2 simultanément et avec les paramètres des mesures expérimentaux de cellule organique à base de P3HT : PCBM. Une bonne concordance a été constatée pour cela, on peut citer aucune résistance de série et de chante ont été prises en compte dans la simulation.

Tableaux 4.2: Comparaison des résultats de simulation avec les résultats expérimentaux

paramètre de Cellule	Simulation	Expérimental réf [6]
V_{oc} (mV)	540	562
J_{sc} (mA/cm ²)	8	7.98
FF (%)	67	55
η (%)	2.54	2.34

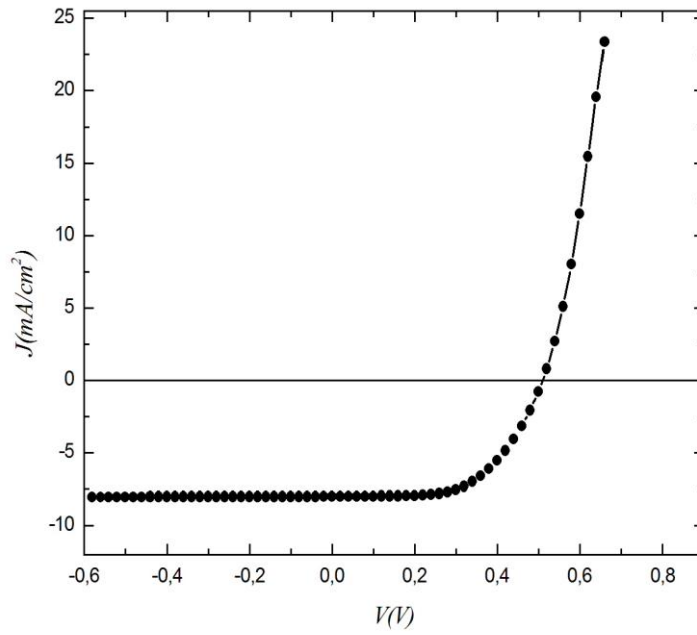


Figure .4.6: caractéristique courant-tension, de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM.

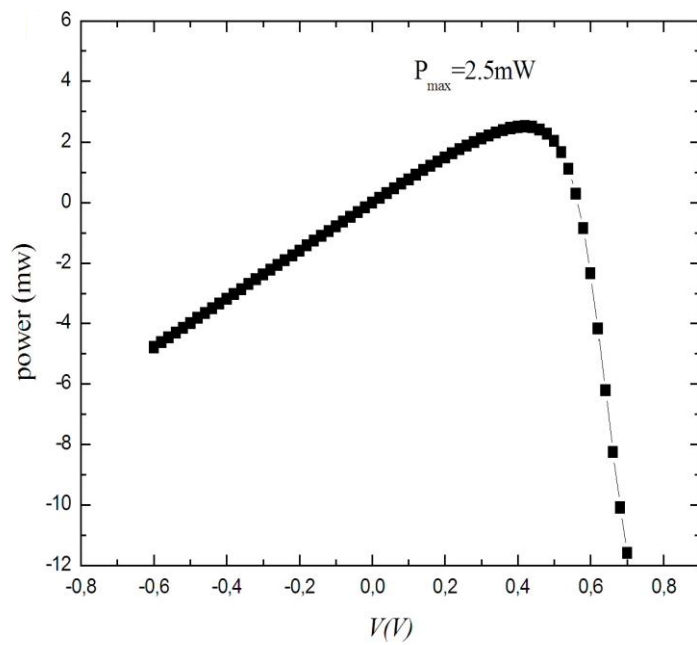


Figure .4.7: la puissance de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM.

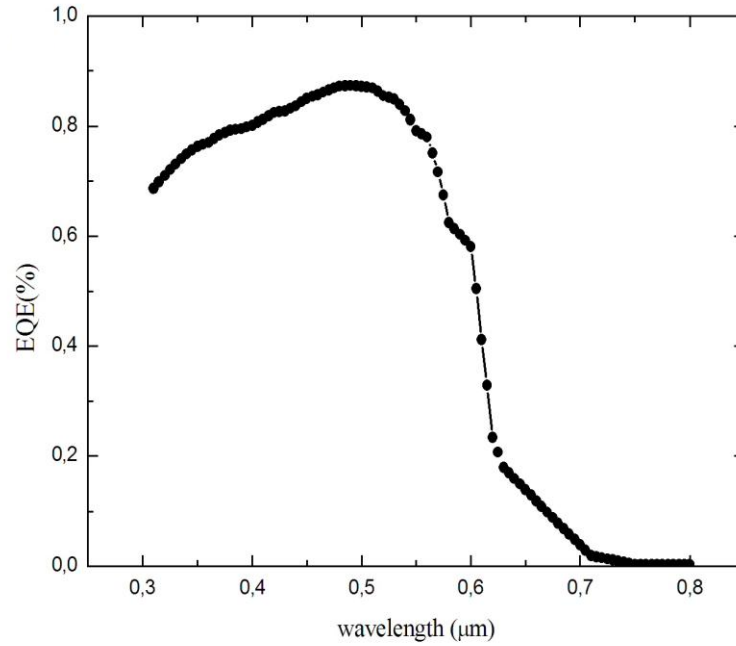


Figure .4.8: la réponse spectrale de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM.

4.4. Effet des pièges:

Dans ce paragraphe, Nous étudions l'influence des concentrations des pièges sur les performances de la cellule. L'origine des ces pièges dans les matériaux organiques, peut être attribuée aux impuretés, aux défauts sur la chaîne polymère ou à la présence d'oxygène. La structure désordonnée dans les matériaux organiques telle que P3HT : PCBM, produit un transport de charge régi par un système de saut (hopping), avec une densité d'état gaussienne (DOS).

$$g(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(E_t - E)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{4,8}$$

Ou N_t la densité totale des pièges (cm^{-3}), σ est le paramètre de discorder E_t est le centre de la DOS.

Les défauts ont été introduits dans la couche active utilisant l'équation (4.8) de la distribution gaussienne avec des postions énergétiques 100 et 50 meV au-dessus du niveau

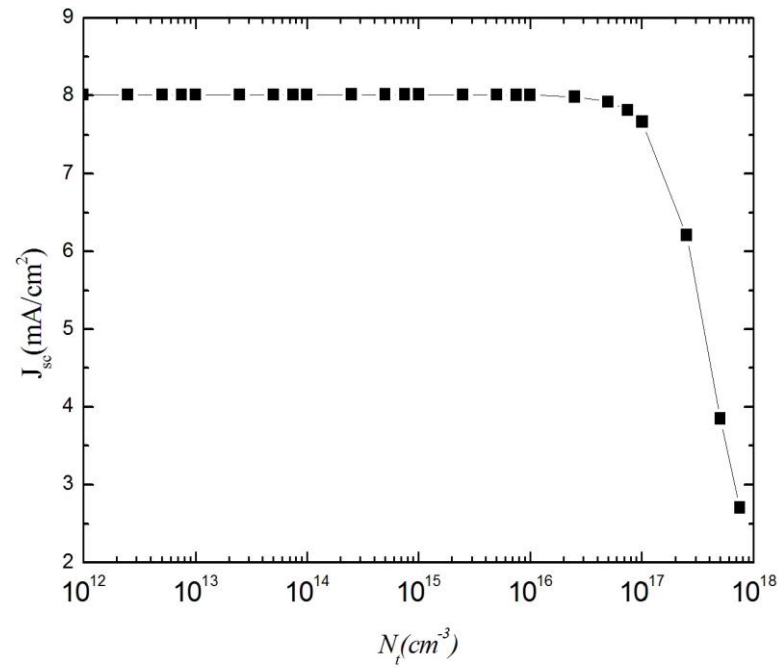


Figure .4.9: le courant de court circuit en fonction des concentrations des pièges.

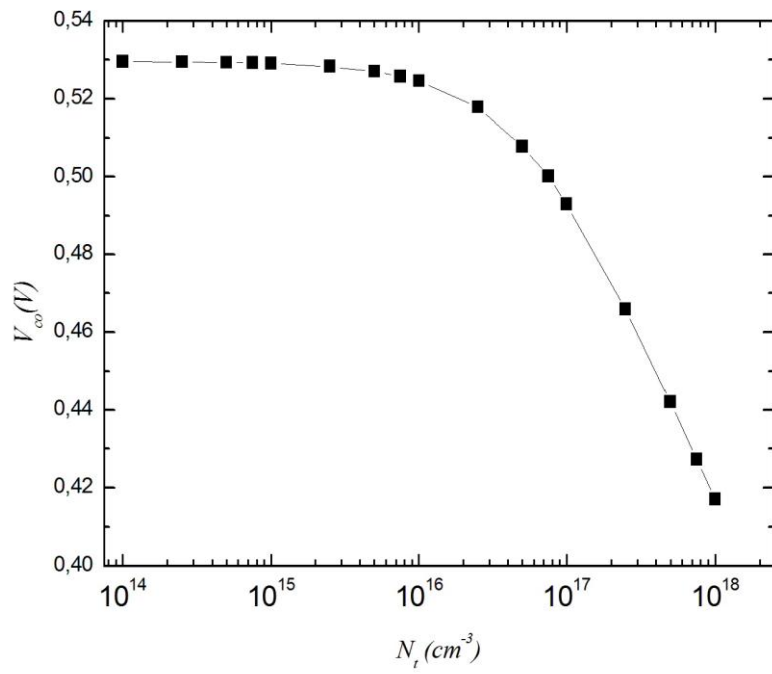


Figure .4.10: La tension de circuit ouvert en fonction des concentrations des pièges.

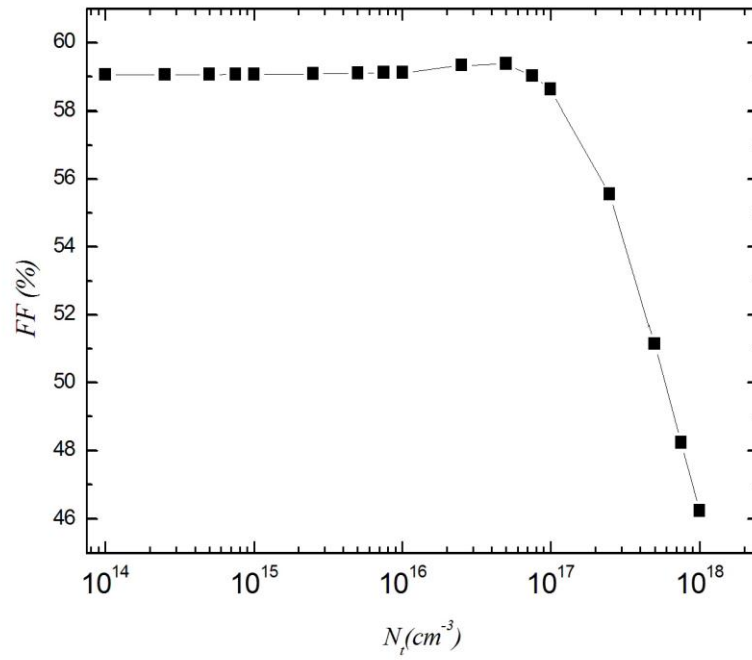


Figure 4.11: le facteur de forme en fonction des concentrations des pièges.

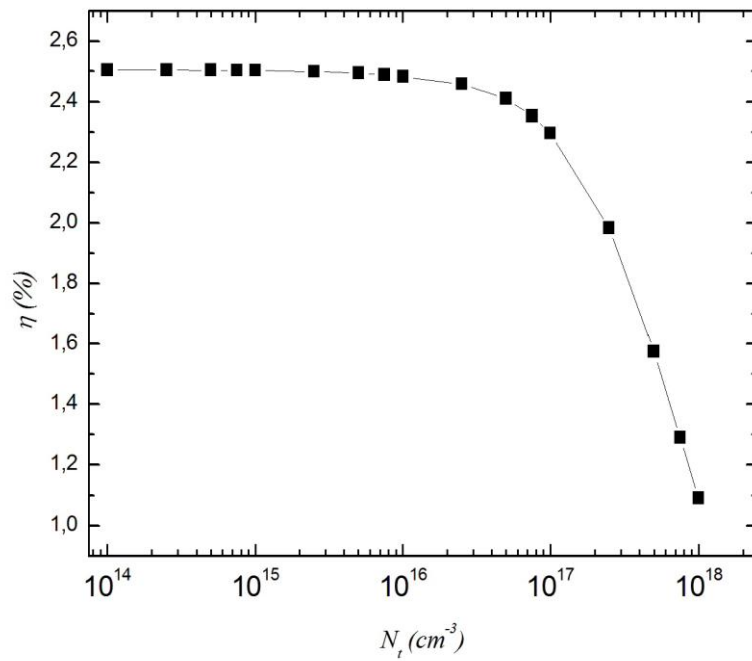


Figure 4.12: le rendement en fonction des concentrations des pièges.

HOMO du polymère. Donc dans ce cas Le type de recombinaison dans l'équation.(4.2),(4.3) est supposé être la somme de recombinaison biomoléculaire décrite par le modèle Langevin et la recombinaison assistée par les pièges décrit par les statistiques de Sah-Shockley[6,7]. Nous avons fait varier la densité du piège entre 10^{12} - 10^{19} cm⁻³. Les paramètres de simulation sont présentés dans les Figures ((4.9) (4.10) (4.11) (4.12)). A partir de 10^{16} cm⁻³ de concentration de piège, on peut remarquer une diminution totale des paramètres photovoltaïques due à l'augmentation de la recombinaison non radiative.

4.5. Effet des mobilités :

Le transport des charges est caractérisé par la valeur de la mobilité. De plus, l'organisation naturelle des chaînes des polymères est un enchevêtrement conduisant à un certain désordre ou le processus de transport sera limité. En conséquence, la mobilité des trous dans les polymères de type p est généralement plus faible. A titre d'exemple, les mobilités des trous dans MDMO-PPV sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11}$ m².V⁻¹.s⁻¹ [6].

Pour cette étude, nous avons examiné l'effet de mobilité des porteurs des charges sur les caractéristiques de la cellule solaire P3HT : PCBM. Les résultats des paramètres solaires, le rendement de conversion, la tension de circuit ouvert, la densité du courant de court circuit et le facteur de forme en fonction des mobilités sont présentés.

On observe dans la figure (4.13), le courant de court circuit augmente avec l'augmentation des mobilités puis saturé à des valeurs des mobilités de 10^{-3} cm².V⁻¹.s⁻¹. La tension de circuit ouvert, diminue. On peut expliquer ce phénomène par l'augmentation de la recombinaison biomoléculaire lorsque la mobilité augmente comme déjà mentionné dans les équations (6),(7).

Parallèlement, le rendement et le facteur de forme présentent le maximum à des mobilités de l'ordre de 10^{-4} cm².V⁻¹.s⁻¹, 10^{-1} cm².V⁻¹.s⁻¹ respectivement, ce comportement est produit par l'augmentation de courant de court-circuit et la chute de la tension en circuit ouvert, Figures (4.15) et (4.16).

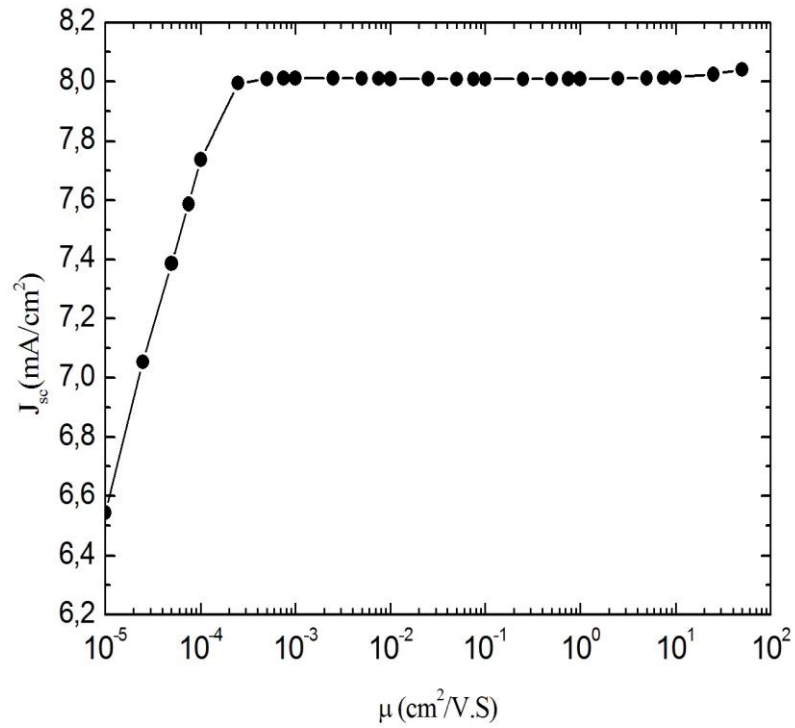


Figure .4.13: le courant de court circuit en fonction des mobilités.

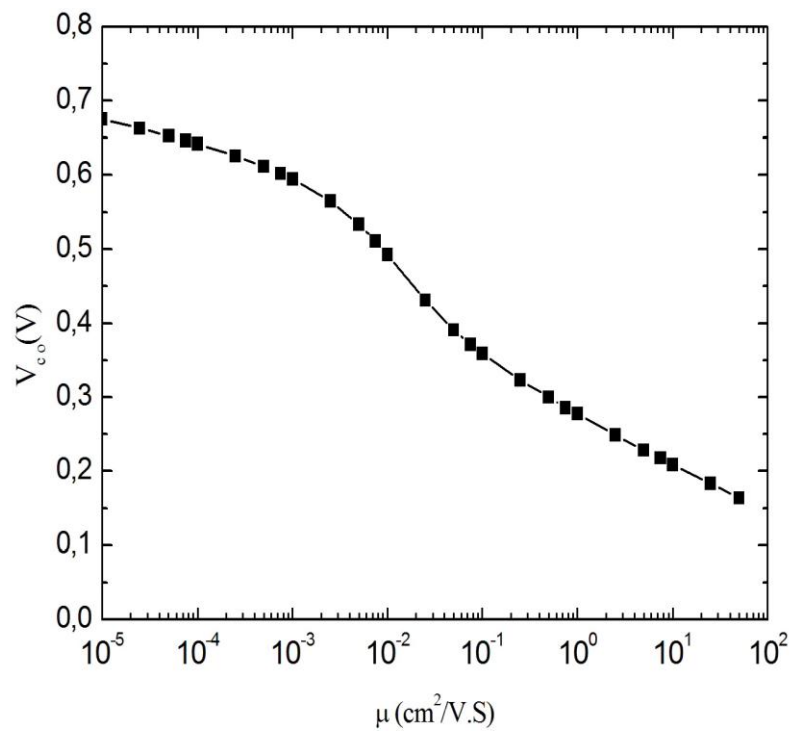


Figure .4.14: La tension de circuit ouvert en fonction des mobilités.

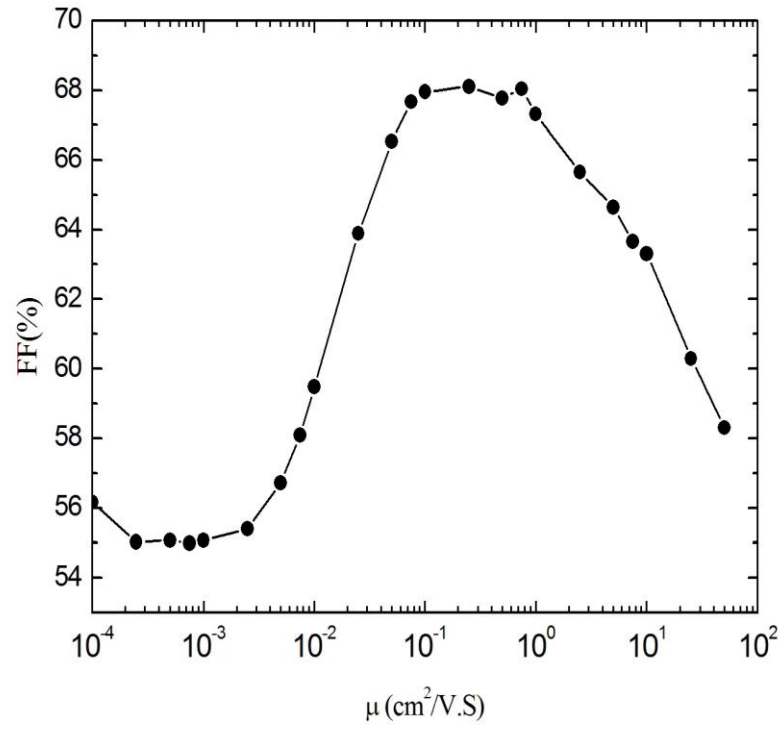


Figure .4.15: le facteur de forme en fonction des mobilités.

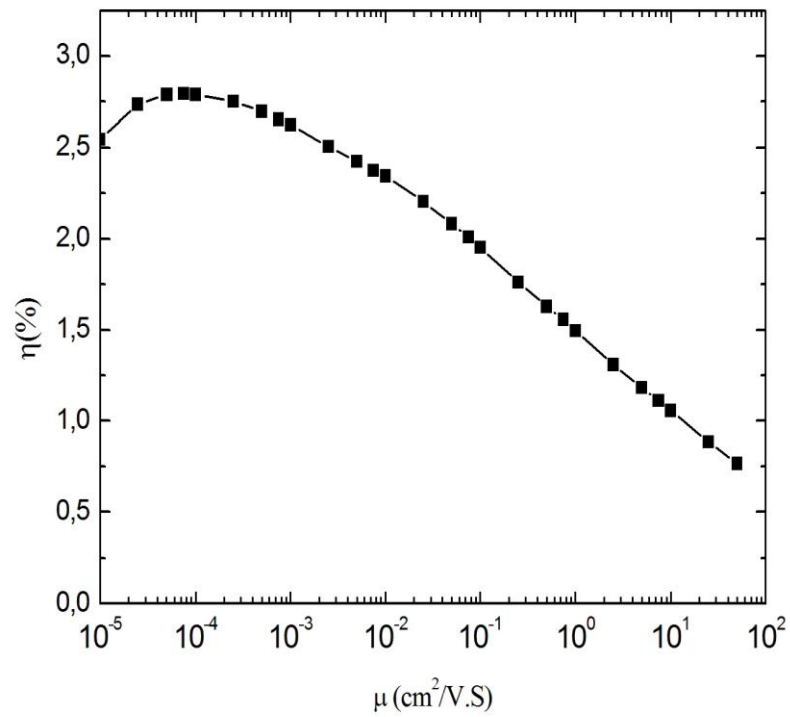


Figure .4.16: le rendement en fonction des mobilités.

4.5.1. Effet des pièges et de température sur la mobilité:

L'optimisation des mobilités des porteurs des charges est une condition importante pour obtenir un rendement bien élevé. D'autre coté, Dans les réseaux interpénétrés, la mobilité des porteurs des charges est affectée par la densité des pièges ou des défauts, les concentrations des porteurs des charges, la température dans les matériaux et aussi par la taille des domaines formés par le donneur et l'accepteur. Par exemple, un défaut sur une chaîne polymère interrompt le transport intramoléculaire en faveur du transport intermoléculaire (interchaîne). Par conséquent, les porteurs des charges sont ralentis et leur mobilité est réduite [6,20]. Pour cela nous avons renforcé le modèle de base et pris en compte l'effet des pièges et la température sur la mobilité.

Récemment une grande attention a été accordée à l'effet de champ électrique sur les mobilités des porteurs des charges, fait que le mécanisme de transport approprié dans les milieux organiques (Discord) est le saut. Ceci est la raison pour la quelle Le concept d'énergie de transport a été décrit par une distribution gaussienne par l'équation (4.8). Le taux médian d'un saut pour un porteur de charge à un niveau d'énergie ϵ_i , vers le bas d'un tel support, à un état localisé avec un peu d'énergie est par l' expression :

$$v_{ij} = v_0 \exp\left(\frac{-2R_{ij}}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon_j - \epsilon_i + |\epsilon_j - \epsilon_i|}{2KT}\right) \quad (4.9)$$

$$\text{Avec } R_i = \left(\frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^{\epsilon_i} g(E)dE\right)^{-1/3} \quad (4.10)$$

v_{ij} est le taux de saut entre un site occupé i et un site vide j , R_{ij} distance de séparation, α la longueur de décroissance de la fonction d'onde porteuse dans l'état localisée, v_0 la fréquence de tentative d'échappement, k est constant de Boltzmann.

Pour analyser ces taux de saut à une température T donné et trouver la différence d'énergie fournie, Le taux de saut le plus rapide pour un porteur de charge est placé initialement à l'énergie ϵ_i . La différence d'énergie correspondant est déterminée par la condition :

$$\partial v(\varepsilon_i, \delta) / \partial \delta = 0 \quad \delta = \varepsilon_j - \varepsilon_i > 0 \quad (4.11)$$

On peut substituer Equation (1) dans les Equations (4.7),(4.9) on obtient l'équation suivante pour la quantité $x = (\varepsilon_i + \delta) / \sigma$

$$\exp(x^2 / 2) \left(\int_{-\infty}^{\sqrt{x/2}} \exp(-t^2) \partial t \right)^{4/3} = (9(2\pi)^{1/2} N_i \alpha^3)^{1/3} KT / \sigma \quad (4.12)$$

A partir de la solution de L'équation (4,12) on peut calculer l'énergie de transport par :

$$\varepsilon_{tr} = \sigma X(N_i \alpha^3, KT / \sigma) \quad (4.13)$$

Ainsi, la mobilité des porteurs peut être évaluée comme :

$$\mu \square (q / KT) (R(\varepsilon_i)^2 \langle t \rangle^{-1}) \quad (4.14)$$

Ou q la charge d'électron, t est le temps de saut moyenne déterminer par :

$$\langle t \rangle = v_0^{-1} \exp\left(2R(\varepsilon_i) / \alpha + \varepsilon_{tr} / KT + \sigma^2 / 2(KT)^2\right) \quad (4.15)$$

Afin de calculer les facteurs déterminant la mobilité nous avons représenté la mobilité en fonction des pièges et la température, en premier lieu. Nous avons fait varier les concentrations des pièges et en fixons la température. En deuxième étape, nous avons fait également varier la température en fixant la concentration de piège, les résultats obtenus sont présentés dans les figures (4.17) (4.18). On peut constater alors, la diminution de la mobilité avec

l'augmentation de la concentration de piège et $\left(\frac{1}{T^2}\right)$.

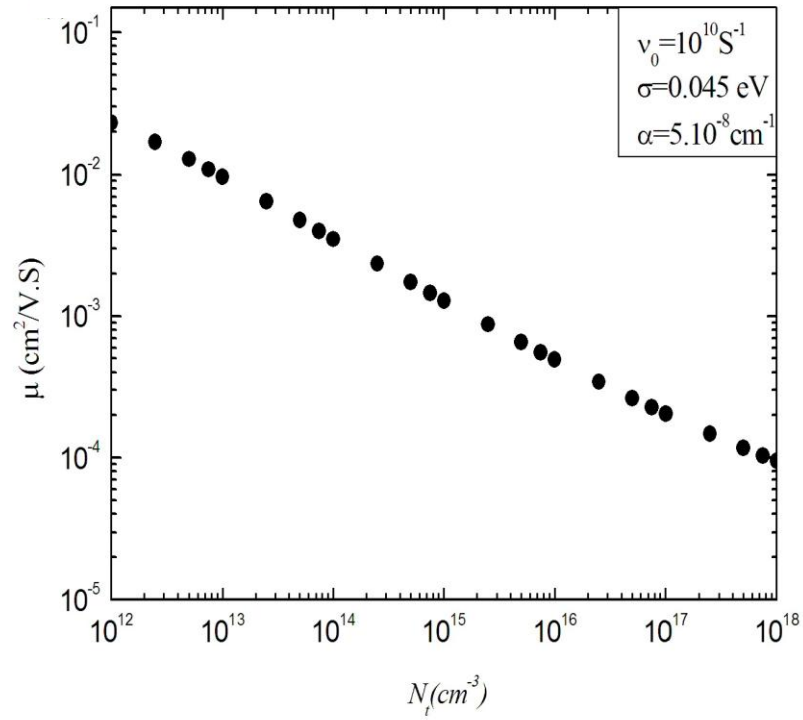


Figure .4.17: la mobilité en fonction des concentrations des pièges.

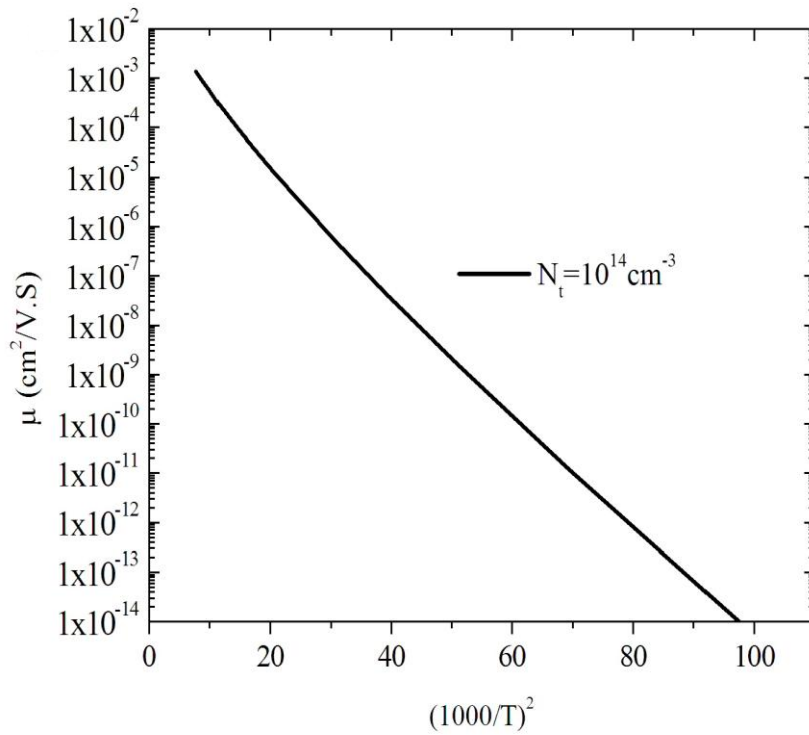


Figure .4.18: la mobilité en fonction des températures.

4.6. Effet des pièges et la mobilité sur la cellule P3HT : PCBM :

Dans ce paragraphe, nous avons réexaminé l'influence de la densité du piège et pris dans notre simulation, la dégradation de mobilité utilisant notre modèle de base et le modèle de mobilité calculé dans la partie précédente.

Les principaux paramètres qui ont été modifiés au cours de la simulation sont la concentration de la densité totale des pièges et la mobilité des porteurs des charges donnée par l'équation. (4.14).

On observe que la densité de courant court-circuit chute brutalement lorsque la concentration de la densité totale des pièges est supérieure à celle de la valeur optimale, soit 10^{16} cm^{-3} dans cette configuration, Figure (4.11),. Le rendement et la tension de circuit ouvert (V_{co}) en fonction des concentrations des pièges, sont montrés dans La Figure (4.22) et (4.23).

Dans ces courbes, on peut définir trois cas différents. Dans la première, faible concentration des pièges. On observe que le rendement diminue avec l'élargissement du défaut. Cette tendance est principalement due à la diminution de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) à cause des recombinaisons biomoléculaire dans le dispositif produit par l'augmentation de la mobilité des porteurs des charges. Dans la deuxième, un optimum de rendement et la tension de circuit ouvert (V_{co}) sont présentés autour de 10^{16} cm^{-3} correspondant à la mobilité de l'ordre $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Enfin, lorsque la concentration des pièges (N_t) est supérieure à 10^{16} cm^{-3} . Le piège agit comme un dopant de type p dans le matériau, La réaction de l'oxygène conduit à la formation d'un groupe carbonyle. Ce groupe possède une affinité électronique élevée, qui le rend favorable à accepter un électron d'un exciton et par conséquent entraine une dissociation inefficace de l'exciton voire Figure (4.19). En effet, le trou est ainsi libre pour se déplacer le long du polymère pour être collecté par l'anode, alors que l'électron est piégé par le groupe carbonyle. Le même comportement a été mentionné par [6].

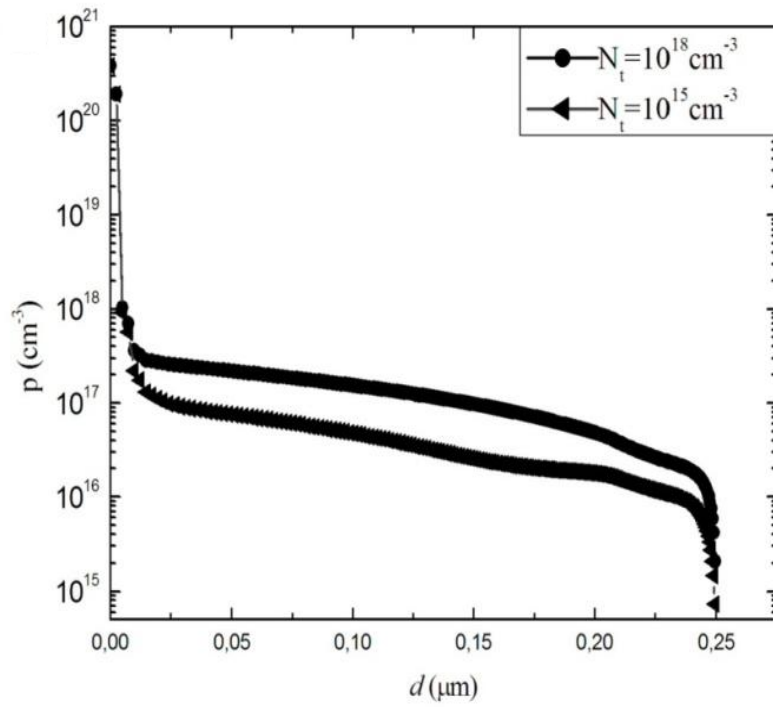


Figure .4.19: Profile des concentrations des trous en fonction des pièges.

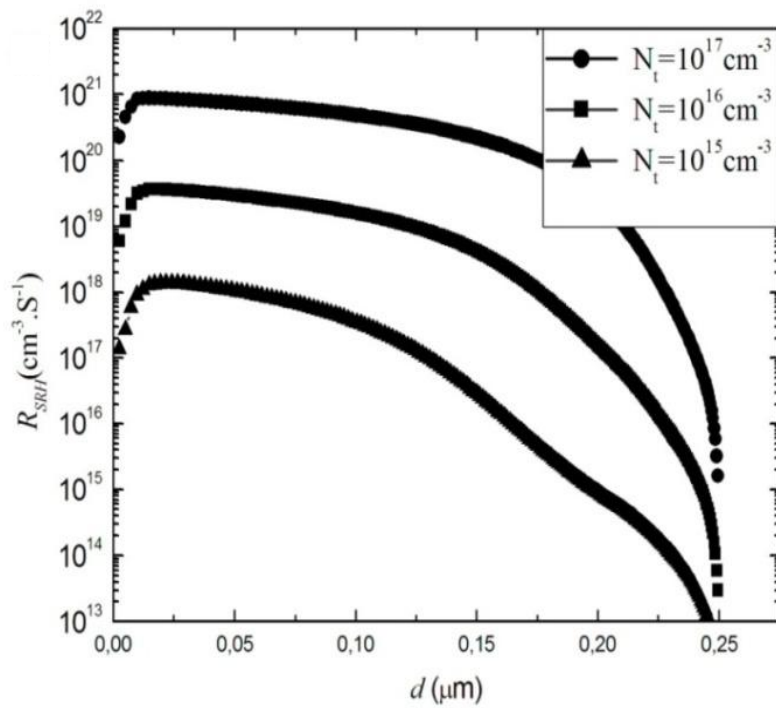


Figure .4.20: profile de taux de Recombinaison non-radiative en fonction des pièges.

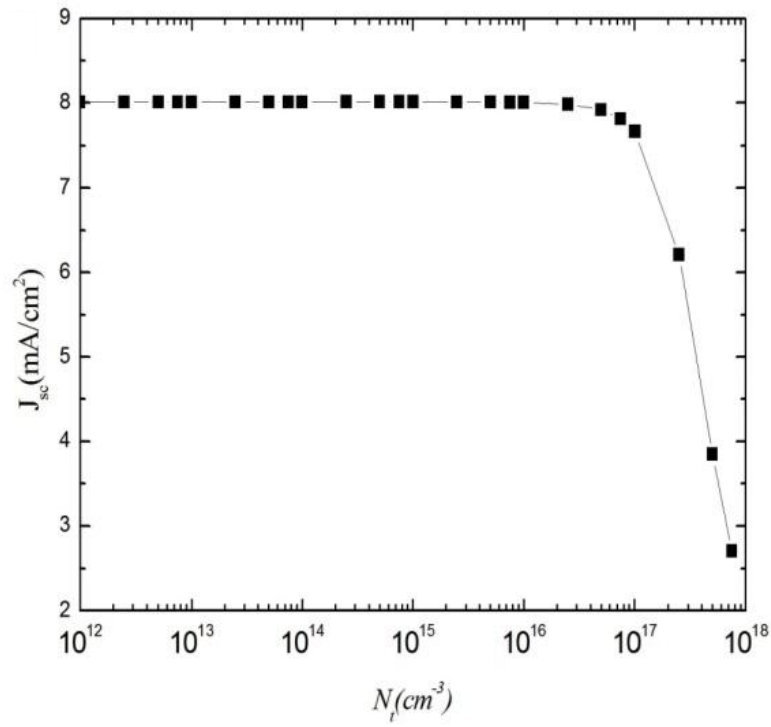


Figure .4.21: le courant de court circuit en fonction des concentrations des pièges.

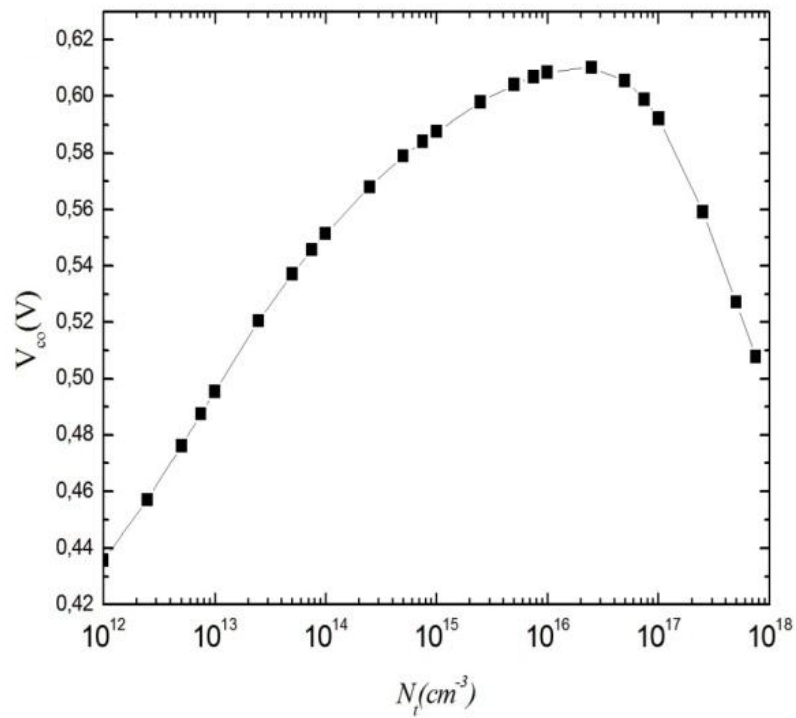


Figure .4.22: La tension de circuit ouvert en fonction des concentrations des

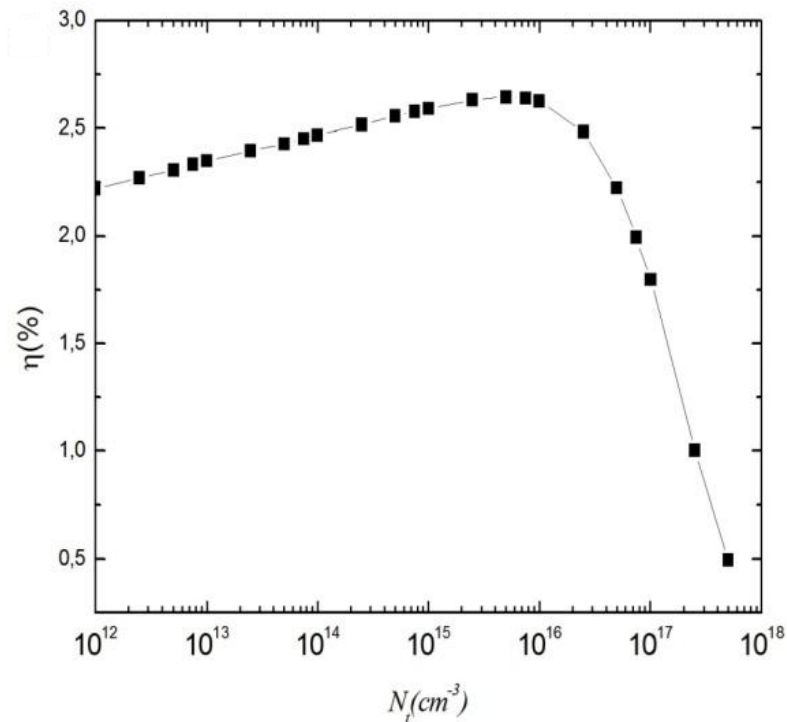


Figure .4.23: le rendement en fonction des concentrations des pièges.

4.7. Effet des concentrations et la mobilité sur la cellule P3HT :PCBM :

Les mesures des conductivités dans les semi-conducteurs organiques sont plus élevées. Ceci suggère que les semi-conducteurs organiques peuvent être non intentionnellement dopés. Il est donc naturellement à penser que les deux types de dopage, prévu et involontaire pourraient fortement affecter le processus dans les cellules solaires organiques.

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la mobilité des porteurs des charges sur la performance de la cellule solaire organique P3HT: PCBM, en tenant compte de la dépendance de la mobilité avec le dopage (introduction concentration de la couche active de type p) .les principaux paramètres, qui ont été modifiés au cours de la simulation, sont les concentrations des densités des porteurs et la mobilité de porteur de charge donnée par l'équation. (4.16). (4.17) respectivement.

$$g(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(E)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.16)$$

$$\mu = \frac{q\nu_0}{k_B T N_t^{2/3}} \exp\left[-1.2\left(\frac{6\gamma^3}{\pi N_t}\right)^{1/3}\right] \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2(k_B T)^2}\right) \quad (4.17)$$

α la longueur de décroissance de la fonction d'onde porteuse dans l'état localisée, ν_0 la fréquence de tentative d'échappement, k est constant de Boltzmann.

Les concentrations des porteurs à travers la structure pour différents valeurs des mobilités présentées dans les Figures (4.24),(4.25). On observe l'augmentation des densités des concentrations des porteurs avec la diminution de la mobilité au niveaux de centre de la structure.

Avec l'augmentation de la mobilité, la densité de courant de court-circuit J_{cc} , augmente puis saturée vers une valeur autour de 8 mA.cm^{-2} . Un maximum de la tension de circuit ouvert, V_{co} , et le rendement ont été déterminés dans l'intervalle 10^{-3} - 10^{-4} . L'augmentation de concentration va ralentir la mobilité et les recombinaisons vont augmenter ce comportement produisant une réduction de la tension de circuit ouvert V_{co} , et par la suite une diminution du rendement a été remarquée.

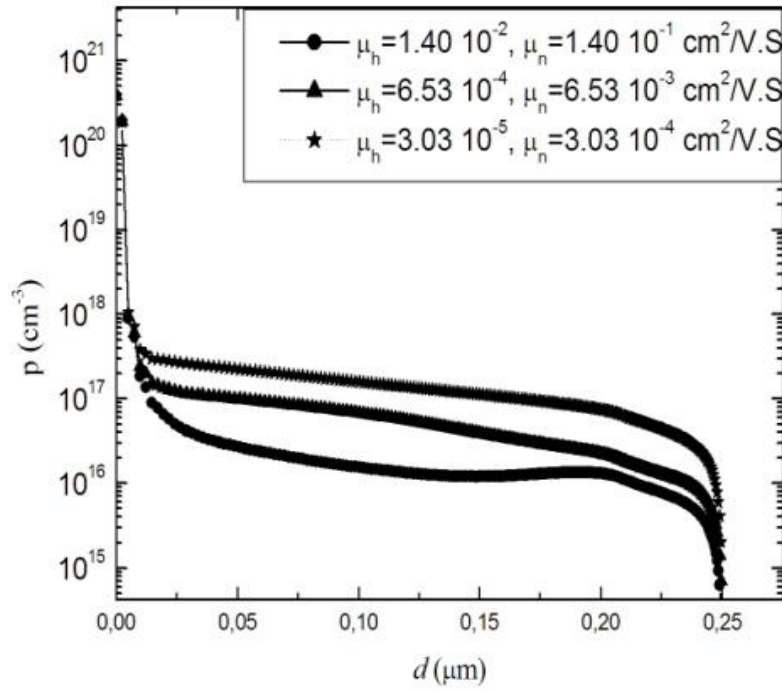


Figure 4.24: Profile des concentrations des trous fonction des mobilités.

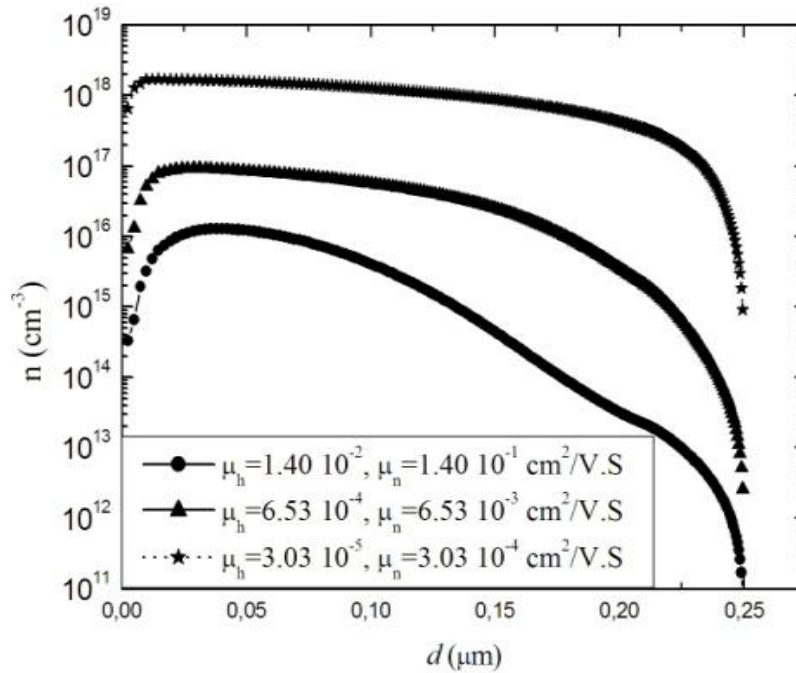


Figure 4.25: profile de taux de Recombinaison non-radiative en fonction des mobilités.

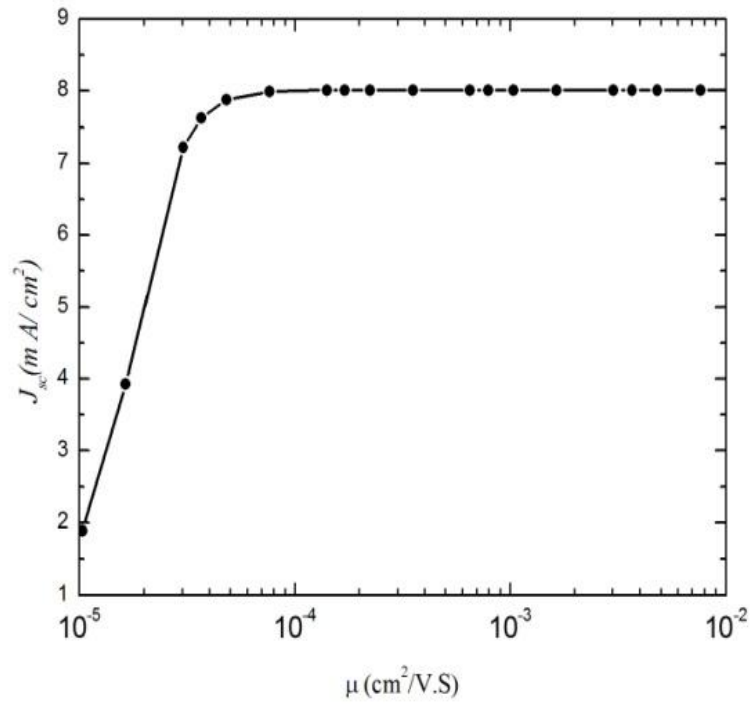


Figure 4.26: le courant de court circuit en fonction des mobilités.

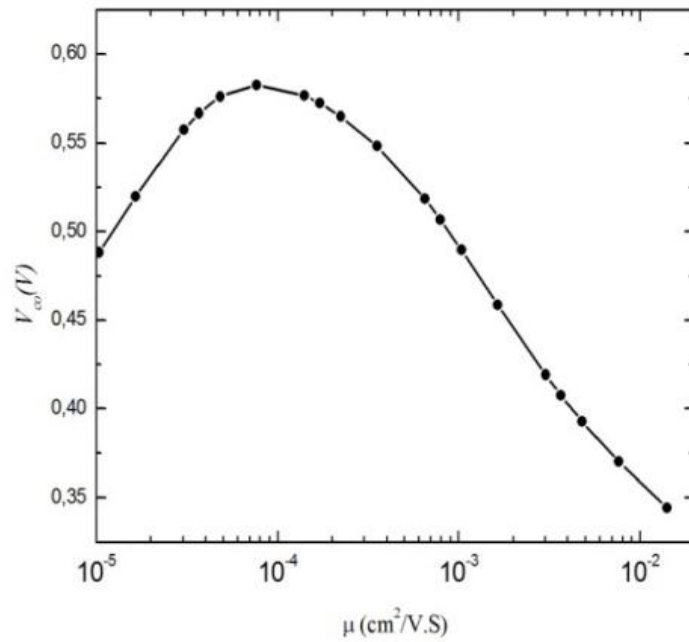


Figure 4.27: le courant de court circuit en fonction des mobilités.

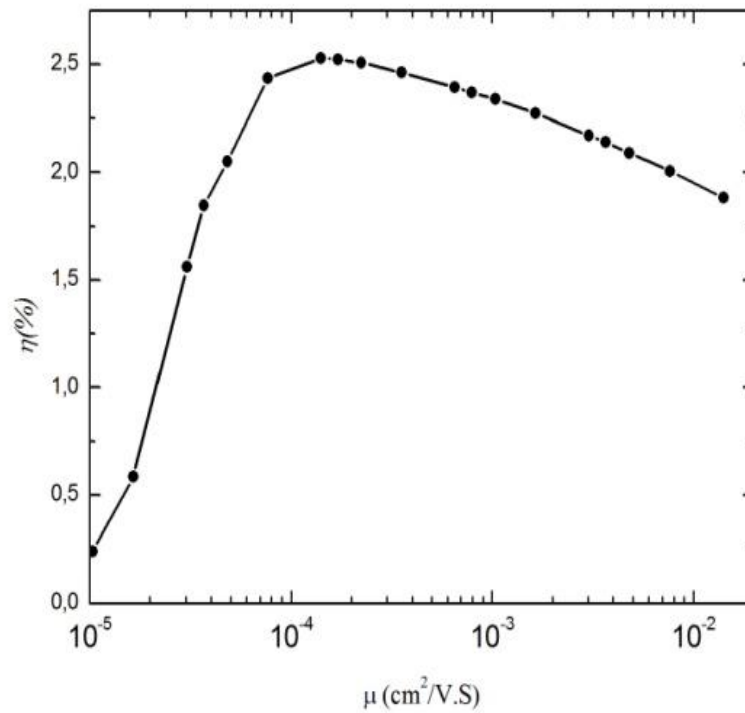


Figure 4.28: le rendement en fonction des mobilités.

4.8. Effet de la température :

Pour cette étude, nous avons utilisé le modèle de base et on fait varier Les principaux paramètres qui changent avec la température tels que l'énergie de gap décrite par l'équation (4.16), les densités des Etats effectives (N_c, N_v) calculés en proportion de $T^{3/2}$ et finalement la mobilité du porteur de charge déterminé par l'équation (4.14).

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2a}{\left[\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1 \right]} \quad (4.16)$$

Où $E_g(0)$ est l'énergie de la bande interdite à 0K, a est la force de l'interaction exciton-phonon, Θ est la température moyenne des phonons.

Nous avons fait varier la température entre 100K et 400K. Avec l'augmentation de température la densité de courant de court circuit et le facteur de forme augmentent puis tendent vers des valeurs autour de 8,57 respectivement. L'augmentation se fait en fonction de l'augmentation du taux de dissociation des excitons et produit l'augmentation des concentrations des porteurs des charges libres. Parallèlement, la tension de circuit ouvert, V_{co} , diminue. Le même comportement a été rapporté dans [8]. Le rendement des cellules modélisées en fonction de température, a montré un maximum est présenté autour de 200-250 K.

La réponse spectrale pour divers températures est illustrée sur la Figure (4.31). L'effet de la température sur le rendement quantique externe (EQE) est remarquable sur toute la gamme de la longueur d'onde d'absorption de P3HT : PCBM. On observe alors, l'augmentation de (EQE) avec l'augmentation de température puis une saturation pour des températures autour de 200-250 K.

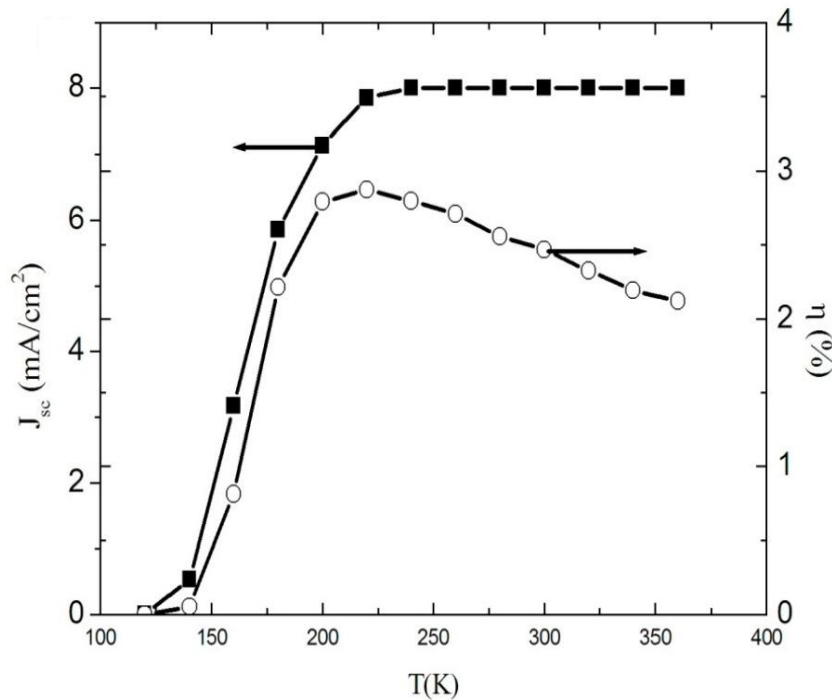


Figure .4.29: le courant de court circuit et le rendement en fonction des températures.

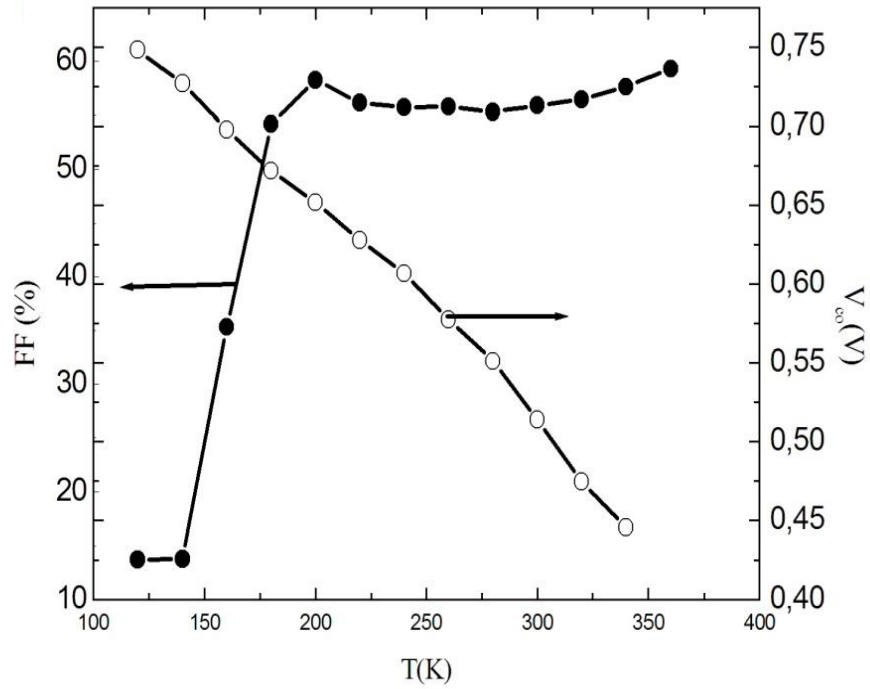


Figure 4.30: facture de forme et la tension de circuit ouvert en fonction des températures.

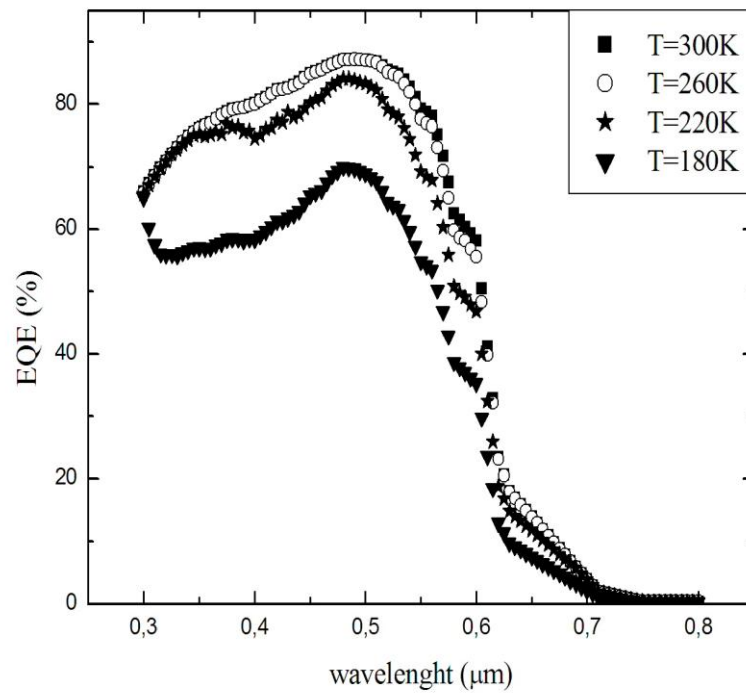


Figure 4.31: la réponse spectrale en fonction des températures.

Conclusion :

Nous avons présenté le modèle basé sur l'approche du milieu effectif et les résultats de la simulation à l'aide Atlas-Silvaco de cellule solaire organique basée sur structure hétérojonction en volume à base de P3HT : PCBM .Nous avons trouvé un bon accord des paramètres photovoltaïques avec les résultats expérimentaux. Nous avons affirmé la dégradation des performances de la cellule étudiée avec les densités des pièges, lorsqu'elles sont supérieures à 10^{16} cm^{-3} . Aussi, nous avons pris en compte la dépendance de la mobilité en fonction des pièges et des concentrations des porteurs des charges, nous avons obtenu bon rendement pour des concentrations des pièges autour de 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} avec des mobilité dans l'intervalle 10^{-3} - $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Enfin nous avons étudié l'influence de la température sur les performances de la cellule et nous avons trouvé un bon rendement pour des températures de l'ordre 220K.

Références bibliographiques

1. H. Yang, C. Gong, G. H. Guai, C. M. Li, Organic solar cells employing electrodeposited nickel oxide nanostructures as the anode buffer layer, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **101** 256-261, (2012).
2. S. Altazin, R. Clerc, R. Gwoziecki, G. Pananakakis, G. Ghibaudo, C. Serbutoviez, Analytical modeling of organic solar cells and photodiodes, *Journal of Applied Physics*. **99**, 143301 – 143304, (2011) .
3. S. B. Hacène ,T. Benouaz, Influence of charge carrier mobility and surface recombination velocity on the characteristics of P3HT:PCBM organic solar cells, *Phys. Status Solidi A*. **211**, 862 – 868, (2014).
4. T. Kirchartz, B. E. Pieters, K. Taretto, U. Rau, Electro-optical modeling of bulk heterojunction solar cells, *Journal of Applied Physics*. **104** ,094513 – 094522, (2008).
5. Mandoc, Koster, Blom, Optimum charge carrier mobility in organic solar cells, *Journal of Applied Physics*. **90**, 133504 – 133507, (2007).
6. S. Khelifi, K. Decock , J. Lauwaert, H. Vrielinck, D. Spoltore, F. Piersimoni, J. Manca, A. Belghachi, M. Burgelman, Investigation of defects by admittance spectroscopy measurements in poly (3hexylthiophene):(6,6)-phenyl C61-butyric acid methyl ester organic solar cells degraded under air exposure, *Journal of Applied Physics*. **110** ,094509 – 094518, (2011).
7. S. Khelifi, E. Voroshazi, D. Spoltore, F. Piersimoni, S. Bertho, T. Aernouts, J. Manca, J. Lauwaert, H. Vrielinck, M. Burgelman, Effect of light induced degradation on electrical transport and charge extraction in polythiophene:Fullerene (P3HT:PCBM), *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **120** ,244–252, (2014) .
8. G. G. Belmonte, Temperature dependence of open-circuit voltage in organic solar cells from generation recombination kinetic balance , *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **94** ,2166-2169, (2010).
9. E. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar, J. M. Kroon, M. M. Wienk, T. Fromherz, F. Padinger, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, Temperature dependence for the photovoltaic device parameters

- of polymer-fullerene solar cells under operating conditions, *Journal of Applied Physics*. **90** 5344 – 5350, (2001).
- 10.** E. J. Meijer, A. V. G. Mangnus, B.-H. Huisman, G. W. t Hooft, D. M. de Leeuw, T. M. Klapwijk , Photoimpedance spectroscopy of poly(3-hexyl thiophene) metal–insulator–semiconductor diodes, *Synthetic Metals*. **142** ,53–56, (2004).
 - 11.** S. Hoshino, M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, N. Takada, T. Kamata, K. Yase, Influence of moisture on device characteristics of polythiophene-based fieldeffect transistors, *Journal of Applied Physics*. **95.**, 5088–5093, (2004).
 - 12.** C. Deibel, V. Dyakonov, Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells, *Rep. Prog. Phys.* **73** ,096401 – 096440, (2010).
 - 13.** P. Blom, V. Mihailetschi, L. Koster, and D Markov, Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *Advanced Materials*. **19** ,1551 – 1566, (2007).
 - 14.** L. Koster, E. Smits, V.Mihailetschi, P. Blom, Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *Journal of Applied Physics*. **88** ,052104-052107, (2006).
 - 15.** Ling Li, G. Meller, H. Kosina, Transport energy in organic semiconductors with partially filled localized states, *Journal of Applied Physics*. **92** , 013307-013310, (2008).
 - 16.** S. D. Baranovskii, H. Cordes, and F. Hensel, G. Leising. Charge-carrier transport in disordered organic solids *Physical. Review B*. **62** ,7935-7938, (200).
 - 17.** O. Rubel, S. D. Baranovskii, P. Thomas. S. Yamasaki, Concentration dependence of the hopping mobility in disordered organic solids, *Physical. Review B*. **69** ,014206 -014211, (2004).
 - 18.** L. Koster, E. Smits, V.Mihailetschi, and P. Blom, Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *Journal of Physical Review*. **72** ,085205-085214, (2005).

- 19.** S. Guha, J. D. Rice, Y. T. Yau, C. M. Martin, M. Chandrasekhar, H. R. Chandrasekhar, R. Guentner, P. S. Freitas, U. Scherf, Temperature-dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone conformation, *Physical Review B*. **67** ,125204-125210, (2003).
- 20.** E .Häusermann. Knapp, M. Moos, N. Reinke, T. Flatz, B. Ruhstaller, Coupled optoelectronic simulation of organic bulk-heterojunction solar cells: Parameter extraction and sensitivity analysis, *Journal of Applied Physics*. **106** ,104507 – 104516, (2009).

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette thèse concernant généralement la problématique en termes de la stabilité et la dégradation des cellules solaires organiques de type hétérojonction en volume à base de P3HT : PCBM.

Dans une première partie, nous avons définis les notions de base sur les propriétés générales des matériaux organiques, nous avons rappelons les structures et le principe de fonctionnement des cellules solaires organiques.

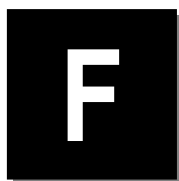
Dans une seconde partie, nous avons cités les différents modèles utilisés dans la modélisation des structures de hétérojonction en volume à base des matériaux organiques et aussi plusieurs aspects spécifiques ont été présentés à la méthodologie de programmation a l'aide ATLAS Silvaco.

En ce qui concernant les facteurs qui jouent un rôle sur la dégradation des cellules solaires organiques, nous nous intéressons aux principaux paramètres influençant les performances des cellules photovoltaïques organiques en général et des celles à base de réseau interpénétré en particulier, nous présentons en parallèle quelques stratégies qui ont été employées pour les améliorer.

Enfin, dans le dernier chapitre pour savoir quell est le paramètre le plus impacte sur le rendement, nous décrivons les simulations des cellules photovoltaïques à base de P3HT : PCBM. Afin de modéliser une cellule la plus réaliste possible, nous avons introduit une densité des défauts dans la couche active et aussi nous avons changés les paramètres un par un et en fixant les autres , nous avons trouvés bonne performance pour des concentrations des pièges autour de 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} avec des mobilité dans l'intervalle 10^{-3} - 10^{-4} $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Enfin nous avons étudiés l'influence de la température sur les performances de la cellule, nous avons trouvés bon rendement pour des températures de l'ordre 220K.

Pour conclure, ce travail de thèse s'inscrit dans les différentes étapes du développement d'une cellule solaire organique hétérojonction en volume, du matériau et composant et l'importance de l'optimisation des paramètres. Comme perspectives, nous suggérons d'étudier les paramètres aux niveaux de surface comme par exemple :

- L'influence de la vitesse de recombinaison en surface majoritaires et minoritaires.
- L'influence du travail de sortie à l'anode et la cathode sur les performances des cellules solaires organiques.



LISTES DES FIGURES

Figure 1.1	petites molécules utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques.	10
Figure 1.2	Les polymères conjugués et leurs dérivées utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques.	12
Figure 1.3	Recouvrement des orbitales 2pz dans la molécule de polyéthylène.	14
Figure 1.4	Configuration électronique de l'état fondamental et de l'état excité et de la fonction d'onde des orbitales HOMO et LUMO de la molécule d'éthylène.	14
Figure 1.5	Diagrammes des bandes d'énergie des polymères conjugués et des accepteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques.	15
Figure 1.6	Structure chimique du poly(3,4- et hylenedioxythiophene) (PEDOT).	17
Figure 1.7	Schéma d'un empilement constituant une cellule organique.	18
Figure 1.8	Structures schématiques des différents types de cellules photovoltaïques organiques.	19
Figure 1.9	Structures d'une hétérojonction de volume (mélange interpénétré).	20
Figure 1.10	Diagramme de bande d'une cellule : ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM Al (dopé par LiF).	21
Figure 1.11	Schéma du fonctionnement général d'une cellule solaire organique.	23
Figure 1.12	Représentation du spectre solaire AM 1,5. Le spectre AM 1,5 global inclut le spectre direct et la lumière diffusée.	24
Figure 1.13	Caractéristique courant tension (I-V) d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous éclairage.	26
Figure 1.14	Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.	27
Figure 2.1	phénomène de conduction par sauts.	33
Figure 2.2	Transport intramoléculaire et intermoléculaire	33
Figure 2.3	Mécanisme de dissociation d'un exciton selon la théorie d'Onsager-Braun	25
Figure 2.4	Schéma énergétique d'un contact ohmique entre un métal et un semi-conducteur de type p(a) avant contact. (b) après contact	39
Figure 2.5	Entrées et sorties d'Atlas	41
Figure 2.6	Groupes de commande d'atlas et déclarations primaires	42
Figure 2.7	Régions avec les matériaux définis	43
Figure 2.8	Les électrodes dans une cellule solaire	44
Figure 2.9	Schéma Atlas dopage, exemple de profile non uniforme	44
Figure 2.10	Exemple de Tonyplot courbe IV	47
Figure 3.1	rendement photovoltaïques en fonction de la taille de la paire électron-trou	55
Figure 3.2	rendement photovoltaïques en fonction de la fréquence de retour dans l'état fondamental	55
Figure 3.3	Paramètres photovoltaïques en fonction des concentrations des pièges	56
Figure 3.4	Schéma moléculaire(a), Diagramme énergétique(b) d'un polaron sur une chaîne de poly-para-phénylène	58
Figure 3.5	le taux de génération et recombinaison dans la couche active dopé $N_p=10^{24}$ (a) et non dopé(b)	60

Figure 3.6	Rendement en fonction de concentration de dopage	60
Figure 3.7	Rendement en fonction de mobilités dans la couche active de P3HT : PCBM d=150 nm	61
Figure 3.8	la mobilité en fonction de concentration de dopage.	64
Figure 3.9	la tension de circuit ouvert(V_{co}) en fonction de température pour différents intensités	65
Figure 4.1	le coefficient d'absorption en fonction de l'longueur d'onde de matériau P3HT : PCBM	76
Figure 4.2	l'indice de réfraction en fonction de l'longueur d'onde de matériau P3HT : PCBM	76
Figure 4.3	structure de la cellule solaire organique à base de matériau P3HT : PCBM	77
Figure 4.4	profile du champ électrique à travers la structure	77
Figure 4.5	Profile de dopage à travers la structure	78
Figure 4.6	caractéristique courant-tension, de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM	79
Figure 4.7	la puissance de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM	79
Figure 4.8	la réponse spectrale de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM	80
Figure 4.9	le courant de court circuit en fonction des concentrations des pièges	81
Figure 4.10	La tension de circuit ouvert en fonction des concentrations des pièges	81
Figure 4.11	le facteur de forme en fonction des concentrations des pièges	82
Figure 4.12	le rendement en fonction des concentrations des pièges	82
Figure 4.13	le courant de court circuit en fonction des mobilités	84
Figure 4.14	La tension de circuit ouvert en fonction des mobilités	84
Figure 4.15	le facteur de forme en fonction des mobilités	85
Figure 4.16	le rendement en fonction des mobilités	85
Figure 4.17	la mobilité en fonction des concentrations des pièges	88
Figure 4.18	la mobilité en fonction des températures	88
Figure 4.19	Profile des concentrations des trous en fonction des pièges	90
Figure 4.20	profile de taux de Recombinaison non-radiative en fonction des pièges	90
Figure 4.21	le courant de court circuit en fonction des concentrations des pièges	91
Figure 4.22	La tension de circuit ouvert en fonction des concentrations des	91
Figure 4.23	le rendement en fonction des concentrations des pièges	92
Figure 4.24	Profile des concentrations des trous fonction des mobilités	94
Figure 4.25	profile de taux de Recombinaison non-radiative en	94
Figure 4.26	le courant de court circuit en fonction des mobilités	95
Figure 4.27	le courant de court circuit en fonction des mobilités	95
Figure 4.28	le rendement en fonction des mobilités	96
Figure 4.29	le courant de court circuit et le rendement en fonction des températures	97
Figure 4.30	facture de forme et la tension de circuit ouvert en fonction des températures	98
Figure 4.30	la réponse spectrale en fonction des températures	98



LISTES DES TABLEAUX

Tableaux.1.1	Energies de liaison des excitons dans quelques matériaux organiques et inorganiques	17
Tableaux.3.1	Nature des impuretés et concentration caractéristique dans un semi-conducteur minéral et organique	59
Tableaux.4.1	Les paramètres utilisés dans la simulation à $T = 300K$	75
Tableaux.4.2	Comparaison des résultats de simulation avec les résultats expérimentaux	78



Liste des Symboles et Abréviation

$E(X)$	Champ Electrique.
E_g	La bande interdite.
E_c	La bande de conduction.
E_v	La bande de valence.
ϕ	Potentiel électrostatique.
ϕ_0	Flux des photons incident.
α	le coefficient d'absorption.
λ	Longueur d'onde.
n, p	Concentration des électrons et des trous
n_0, p_0	Concentration des électrons et des trous à l'équilibre.
J_n	densités du courant des électrons
J_p	densités du courant des trous.
$J(V)$	caractéristique courant-tension.
I_{sc}	le courant de court-circuit
V_{oc}	La tension de circuit ouvert
FF	le facteur de forme
η	le rendement de conversion
EQE	Le rendement quantique externe.
$N_A^- N_D^-$	les densités ionisés accepteurs et donneurs.
k_f	le taux de décroissance des excitons.
k_{diss}	le taux de dissociation des excitons pour les porteurs de charge libre.
G	le taux de photo-génération des excitons.
T	Température de la cellule.
P3HT :PCBM	le poly (3-hexylthiophène) et (1-(3 méthoxycarbonyl)-propyl-1-1-phényl-(6,6) C61
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Abstract

In this work, The effects of trapping and temperature have been investigated in P3HT: PCBM bulk organic solar cells. We used the simulator tool SILVACO to model the current-voltage and the external quantum efficiency (EQE). We showed that good agreement with data measurements of solar cells parameters. The charge carrier mobility for electrons and holes has been varied taking into account the dependence of mobility with trapping concentration and temperature. We found that the highest efficiency is achieved with density of trapping that did not exceed 10^{-15} – 10^{-16} cm⁻³. The recombination process described by Sah-Shockley statistics caused by higher trapping concentrations limit the performance of the solar cell, where as low concentrations trapping increase charge carriers mobility than increase Langevin Bimolecular recombination leading to a reduction of the open-circuit voltage and the efficiency. A maximum efficiency values found in range 220–250 K du to the increase of short circuit current and The decrease of open circuit voltage with the increase in temperature.

Keywords: Trapping, Temperature, P3HT: PCBM, Silvaco, (J-V)

Résumé

Dans ce travail, L'effet du piégeage et de la température ont été étudiés sur une cellule solaire organique a base de P3HT: PCBM. Nous avons utilisé l'outil de simulation SILVACO pour modéliser le courant-tension et l'efficacité quantique externe (EQE). Nous avons montré bonne concordance avec les mesures expérimentaux. La mobilité des porteurs de charge pour les électrons et les trous a été variée en tenant compte la dépendance de la mobilité avec la concentration de piège et la température. Nous avons trouvé que le bon rendement est atteint avec la densité de piège ne dépasse pas 10^{-15} - 10^{-16} cm⁻³. Le processus de recombinaison décrit par la statistique de Shahley-Shah, provoqué par des concentrations de piégeage plus élevées limite les performances de la cellule solaire, tandis que des faibles concentrations des pièges augmentent la mobilité des porteurs de charge que l'augmentation de la recombinaison bimoléculaire de Langevin conduisant à une réduction de la tension en circuit ouvert et de l'efficacité. Les valeurs maximales de rendement trouvé entre 220 et 250 K en raison de l'augmentation du courant de court-circuit et de la diminution de la tension en circuit ouvert avec l'augmentation de la température.

Mots clés : pièges, température, P3HT: PCBM.Silvaco, (J-V)

ملخص

العمل المقدم في هذه الاطروحة يهدف الى دراسة تأثير بعض العوامل منها الشوائب، المنشطات، ألتنقل ودرجة الحرارة على خلية شمسية عضوية ذات شبه مركب الهجين.(P3HT: PCBM). لنمذجة ومحاكات خصائص الخلية استعملنا برنامج SILVACO، والنتائج المتحصل عليها برهنت توافق جيد مع النتائج التجريبية. ولتدقيق النموذج اخذنا في اعتبار تأثير شوائب ودرجة الحرارة على سرعة التنقل. واستخلصنا ان المردود يكون في اعلا نسبة حيث يكون تركيز الشوائب في المجال 10^{-15} - 10^{-16} cm⁻³. وهذا ما يفسر ان سرعة التركيب تكون ذات نسبة عالية متناسبتا مع التركيز الاعلى للشوائب من جهة ومن جهة اخرى النسب العالية للتنقل تؤثر على سرعة التركيب للونجفين. زيادتا على ذلك يكون مردود في اعلى نسبة في مجال درجة الحرارة 220 و 250 كلفان وهذا يسببه صعود الحالة الكهربائية ونقصان الجهد الكهربائي مع صعود درجة الحرارة.

مفاتيح الكلمات : الشوائب، الحرارة، P3HT: PCBM.Silvaco, (J-V)