



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES

THESE

Pour obtenir le Diplôme de
Doctorat en Sciences Physiques

Option : Physique Electronique et Modélisation

Par

Mme Boukli Hacène (née Benyelles) Souhila

**Modélisation et simulation des cellules solaires à base de P3HT : PCBM
(effet de la mobilité et la vitesse de recombinaison en surface)**

Devant le jury

Président

Merad Abdelkrim

Professeur à l'Université de Tlemcen

Directeur de Thèse

Benouaz Tayeb

Professeur à l'Université de Tlemcen

Examineurs

Belghachi Abderahmane

Professeur à l'Université de Béchar

Helmaoui Abderrachid

Professeur à l'Université de Béchar

Lasri Boumediène

Professeur à l'Université de Saida

Invitée

Dr. Khelifi Samira

Université de Gand – Belgique

DEDICACES

A

Mes très chers parents

Mon cher mari

Mes filles "Rania, Manilla et Chaïmaa,

Mes beaux parents,

Mon frère et mes sœurs,

Toute ma famille et belle-famille,

Mes fidèles amies,

et mes très chers amis,

et tous ceux qui me sont chers.

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science

et à tous ceux qui utilisent la science pour le bien et la

prospérité de l'humanité

A tous ceux qui militent pour une humanité solidaire et prospère.

Souhila Benyelles

Remerciements

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire d'Automatique de l'Université Abou Bekr Belkaïd Tlemcen (LAT), sous la direction du Professeur Tayeb BENOUAZ. Je tiens à lui exprimer particulièrement ma gratitude, il a guidé mes travaux avec beaucoup de patience tout le long de la préparation de cette thèse.

Qu'il veut bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour la clarté de son enseignement, les conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude au Dr. Khelifi Samira pour sa participation à l'élaboration de cette thèse et pour ses conseils précieux et ses discussions.

Je tiens à remercier le Pr. M. Burgelman de nous avoir fourni le logiciel de simulation des cellules solaires à couches minces SCAPS.

Je remercie vivement,

Monsieur le Professeur A. Merad, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Je remercie vivement,

Monsieur Belghachi Abderahmane, Professeur à L'université de Béchar

Monsieur Helmaoui Abderrachid, Professeur à L'université de Béchar

Monsieur Lasri Boumediène, Professeur à l'université de Saida

Pour l'honneur qu'ils me font d'examiner ces travaux.

A tous les membres du laboratoire.

A tous ceux qui m'ont aidé, par une grande collaboration ou par une tendre parole.

*Mille Merci,
Souhila*

Liste des symboles et abréviations

$E(x)$	Champ électrique.
E_g	Largeur de la bande interdite (gap).
E_c	Bande de conduction.
E_v	Bande de valence.
$W(x)$	Potentiel électrostatique.
W_0	Flux de photons incident.
$\rho(x)$	Densité de charges électriques.
ρ_t	Densité de charges des défauts.
α	Constante d'absorption.
λ	Longueur d'onde du spectre.
$G(x, x')$	Taux de génération des paires électron-trous.
n, p	Concentration des électrons et des trous respectivement.
n_0, p_0	Concentration des électrons et des trous à l'équilibre respectivement.
n_i	Concentration intrinsèque.
J_n, J_p	Densité de courant des électrons et des trous respectivement.
$J(V)$	Caractéristique courant-tension.
J_S	Courant d'obscurité.
J_L	Courant sous éclairage.
J_{sc}	Courant de court circuit.
V_{oc}	Tension de circuit ouvert.
FF	Facteur de forme.
	Rendement de conversion.
EQE	Rendement quantique externe.
N_D^+, N_A^-	Densité du donneur et accepteur ionisés respectivement.
N_c, N_v	Densité effective d'états à la bande de conduction (valence).
ϕ_n, ϕ_p	Fonctions de travail des électrodes anode et cathode.

n, p	Durée de vie des électrons et des trous respectivement.
μ_n, μ_p	Mobilité des électrons et des trous respectivement.
D_n, D_p	Constante de diffusion des électrons et des trous respectivement.
R_n, R_p	Taux de recombinaison des électrons et des trous respectivement.
T	Température de la cellule
S_{Maj}, S_{Min}	Vitesse de recombinaison en surface des porteurs majoritaires et minoritaires
ϵ_0, ϵ_r	Permittivité du vide et permittivité relative respectivement.
	Affinité électronique du mélange.
k	Coefficient de recombinaison bimoléculaire (Langevin)
d	Épaisseur de la couche active de la cellule.
OSCs	Cellules solaires organiques.
BHJs	Cellules solaire hétérojonction en vrac.
SCAPS	Solar Cell Capacitance Simulator.
P3HT	poly (3-hexylthiophene).
PCBM	phenyl-C61-butyric acid methyl ester.
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital.
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

Sommaire

Sommaire

Introduction Générale

0.1 Note historique.....	1
0.2 Position du problème.....	4
0.3 Contribution.....	5

I Généralité sur les semi-conducteurs organiques

I.1 Introduction.....	7
I.2 Qu'est ce que c'est un semi-conducteur organique.....	7
I.3 Les différents types de matériaux organiques semi-conducteurs.....	7
I.3.1 Pigments.....	8
I.3.2 Colorants.....	9
I.3.3 Polymères.....	9
I.3.4 Cristaux liquides.....	10
I.4 Structures énergétiques dans les semi-conducteurs organiques.....	10
I.5 Caractère semi-conducteurs des matériaux organiques.....	11
I.6 Applications.....	12
I.6.1 Les OLEDs (Diodes Electroluminescentes Organiques).....	12
I.6.2 Les transistors organiques à effet de champ (OFETs).....	13
I.6.3 Les cellules photovoltaïques organiques (PVOs).....	13
• L'effet photovoltaïque.....	13
• Génération des porteurs dans les matériaux organiques.....	15
• Caractéristiques des cellules photovoltaïques.....	15
• Structure des cellules photovoltaïques organiques.....	19
I.6.4 Contact Métal/ Semi-conducteur organique.....	25
I.7 Cellule PV organique en réseau interpénétré.....	27
I.7.1 Polymère conjugué.....	27
I.7.2 Petites molécules.....	28
I.7.3 Composite polymère conjugué-fullerène.....	29
I.7.4 Photoexcitation dans les matériaux photovoltaïques.....	30
I.7.5 Transport de charges.....	34
• Notion du polaron.....	34
• Processus de dopage des polymères.....	37
• Notion de mobilité des charges électriques.....	38
I.7.6 Recombinaison et pièges.....	40
I.8 Conclusion.....	42

II Choix du modèle pour la résolution du problème

II.1 Introduction.....	43
II.2 Problématique.....	44
II.3 Modélisation des cellules photovoltaïques nanostructurées (organiques).....	44
II.3.1 La cellule unitaire.....	45
II.3.1.1 Simplification de la structure complexe.....	45
II.3.1.2 cellule solaire unitaire à bande plate.....	47

II.3.1.3 Diagramme de bandes d'énergie d'une cellule solaire à bande plate.....	48
II.3.2 Modèle de réseau (NM).....	51
II.3.3 Modèle du milieu effectif (EMM).....	54
II.3.4 Equivalence et comparaison entre le modèle de réseau (NM) et le modèle du milieu effectif (EMM).....	56
II.4 Modélisation du transport des charges dans les cellules solaires organiques.....	57
II.4.1 Modèle théorique de Drift-diffusion (équations semi-conductrices).....	58
II.4.2 Modèle du désordre Gaussien.....	62
II.5 Conclusion.....	62
III Résolution du problème et résultats obtenus	
III.1 Introduction.....	63
III.2 Modèle numérique et simulation des cellules solaires.....	64
III.3 Etude numérique des paramètres.....	66
III.4 Résultats obtenus.....	67
III.4.1 Variation du photocourant en fonction de l'épaisseur de la couche active d'une cellule constituée par un mélange interpénétré P3HT : PCBM.....	67
III.4.2 Caractéristique J(V) de la cellule P3HT:PCBM sous obscurité et sous éclairage.....	70
III.4.3 Rendement quantique.....	71
III.4.4 Variation de l'épaisseur de la couche active de la cellule.....	72
III.4.5 Variation de la mobilité des porteurs de charges.....	74
III.4.6 Variation de la vitesse de recombinaison en surface.....	77
III.4.7 Variation de la mobilité des porteurs de charges et la vitesse de recombinaison en surface simultanément	83
III.5 Conclusion.....	84
IV Conclusion générale	86
Références Bibliographiques	90

Introduction Générale

0.1 Introduction.

0.1.1 Note historique.

Depuis la révolution industrielle du 18^{ème} siècle, la consommation mondiale d'énergie n'a cessé de croître exponentiellement en parallèle avec le développement des technologies.

Actuellement, sa production provient majoritairement des années 1970, et surtout après les crises successives du pétrole avec un prix du baril qui a été multiplié par trois, les efforts ont été doublés pour développer de nouvelles sources d'approvisionnement. Tout d'abord la fission nucléaire qui a été identifiée comme une source d'énergie alternative.

Cependant, l'accident de Three Mile Island en 1979 aux Etats-Unis puis la catastrophe de Tchernobyl en Ukraine, ont montré les risques à grande échelle et à long terme courus par l'humanité. Il s'en est suivi un intérêt majeur pour le développement de sources d'énergies renouvelables non polluantes et sans risques majeurs.

Le terme « Ressources d'énergie renouvelables » peut être utilisé lorsqu'une ressource énergétique se régénère naturellement à une vitesse comparable avec celle de son utilisation.

Le soleil, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau, les marées ou encore la croissance des végétaux sont aussi des sources d'énergies renouvelables.

Les énergies pétrolières et nucléaires n'appartiennent pas à cette classe puisque la réserve mondiale en pétrole et en uranium est limitée. En 1975, K.W.Ford avait reporté que l'énergie du rayonnement solaire à la surface de la terre était 10^4 fois plus grande de la demande d'énergie mondiale [1,2].

La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière directe ou indirecte. L'utilisation des cellules photovoltaïques (PV) pour obtenir cette conversion est une voie prometteuse pour exploiter cette source d'énergie durable.

La découverte de l'effet photovoltaïque (PV) est communément attribuée à Becquerel 1839 qui découvrit un photo-courant lorsque des électrodes de platine, recouvertes avec du bromure d'argent ou du chlorure d'argent, étaient illuminées dans une solution aqueuse. De manière plus rigoureuse, c'est un effet photo-électrochimique [3]. Smith et Adam firent les premiers états de photoconductivité respectivement en 1873 et 1876 dans le sélénium [4,5].

L'anthracène fut le premier composé organique où la photoconductivité a été observée en 1906 par Pochettino [6,7]. Début des années 60, il a été découvert que des petites molécules, tel le bleu de méthylène, ont un comportement de semi-conducteurs [8]. De là on passe vers une date clé 1963, Pope *et al.* [9] ont pu démontrer l'électroluminescence dans des monocristaux d'anthracène. Ces monocristaux de 10 à 20 μm d'épaisseur sont pris en sandwich entre deux électrodes qui imposent une différence de potentiel de plus de 400 V. Avec une tension électrique aussi grande, il n'était pas question d'imaginer une quelconque utilité à ce phénomène. La fabrication de films plus minces (0.6 μm) d'anthracène par sublimation sous vide a permis d'avoir une luminescence visible à la lumière du jour avec seulement quelques dizaines de volts de potentiel appliqué [10]. Cependant il a fallu une dizaine d'années pour que C. W. Tang [11] en 1986, chercheur d'Estman Kodak, obtient la première cellule photovoltaïque organique de rendement égal à 1%, l'idée de Tang fut d'utiliser une hétérojonction organique composée de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et d'un dérivé du pérylène. Aujourd'hui, cette découverte est considérée comme la naissance de l'électronique organique. Quelques années plus tard (1991), Hiramoto conçoit la première structure interpénétrée à base de petites molécules par co-évaporation, ensuite en 1993, Sariciftci réalise la première hétérojonction polymère/ C_{60} et Yu réalise la première hétérojonction dans le volume polymère/ C_{60} (1994) [12].

En 1995, les travaux sur la solubilisation du C_{60} aboutissent à l'utilisation du 6, 6-phenyl C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM) dans des mélanges interpénétrés déposés à la tournette. Cette découverte permet d'atteindre un rendement de conversion photoélectrique de 1.45% [13] avec un mélange interpénétré de MEH-PPV:PCBM. A partir de cette date, les cellules à base de mélange interpénétré de type polymère conjugué : PCBM cohabitent avec les cellules bicouches.

En 2001, les chercheurs de Linz obtiennent un rendement de conversion photoélectrique de 2.5% [14] avec une cellule photovoltaïque composée d'un mélange interpénétré de MDMO-PPV et PCBM.

En 2003, [19] les chercheurs de Linz montrent que le rendement de cellules composées d'un mélange interpénétré de poly (3-hexyl-thiophene) (P3HT) et de PCBM dépasse les rendements des cellules composées d'un dérivé de polyphenyl-vinylène et de PCBM. Dès lors l'utilisation du P3HT en tant que polymère conjugué donneur dans les mélanges interpénétrés va se généraliser dans la communauté sur les cellules photovoltaïques organiques.

La principale technique de contrôle de la morphologie des mélanges interpénétrés repose sur l'application d'un recuit thermique [15, 16] qui permet d'obtenir une séparation de phases à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Cette séparation de phases mène à la création de chemins de percolation des charges électriques qui sont à l'origine de l'amélioration des propriétés électriques.

En utilisant de nouveaux matériaux organiques, produisant des mobilités des porteurs de charges avantageuses vérifiant des rendements de conversion de 6% [17]. Récemment de nouveaux résultats sont présentés pour les cellules solaires organiques avec des rendements de conversion de plus de 10% [18]. Ces recherches montrent l'importance de désigner le semi-conducteur organique optimisé pour les applications des cellules solaires organiques en utilisant des modèles et des simulations numériques

Dans les cellules solaires organiques à base du matériau (P3HT : PCBM), des rendements de conversion de 3,5 à 5 % ont été rapportés [19, 20].

Dans toutes ces applications, il est essentiel de comprendre et déduire les lois qui déterminent le transport des charges et l'émission de lumière dans ces matériaux.

En 2005, L. J. A. Koster et E. C. P. Smits ont développé un modèle numérique Drift-diffusion (système d'équations de transport des électrons et des trous) pour décrire les caractéristiques courant-tension d'une BHJ (Bulk HeteroJunction) polymère:fullerène [21] OC₁C₁₀-PPV/PCBM. Ce modèle a été aussi utilisé en 2007, par Florent Monestier *et al.* pour modéliser les courbes J-V et le transport de charges dans les cellules solaires à base de P3HT:PCBM en étudiant l'influence de l'épaisseur du mélange sur la densité du courant et en comparaison avec l'expérimental [22, 23]. Pour optimiser et étudier la relation entre la performance du dispositif de la cellule et ses paramètres tels que l'épaisseur de la couche active et la taille du domaine (la distance entre la phase du matériau donneur et accepteur dans le réseau interpénétré) un modèle de Drift-diffusion à deux dimensions a été utilisé [24]. Le modèle mathématique (Drift-diffusion) et la simulation numérique ont été utilisés pour modéliser le passage photo courant dans les OSCs en utilisant la méthode de Newton-Raphson [25]. En 2012, M. Casalegno *et al.* ont utilisé la méthode KMC (Kinetic Monte Carlo) pour simuler les caractéristiques J-V de la cellule solaire P3HT : PCBM [26].

Récemment, l'effet de la mobilité des porteurs de charge et la recombinaison en surface sur les performances des cellules solaires organiques (OSCs) a été étudié et discuté par la simulation

numérique à l'aide du modèle du milieu effectif [27-29]. Il a été montré que la mobilité des porteurs de charge et la vitesse de recombinaison en surface des porteurs minoritaires et majoritaires au contact sont des paramètres importants pour les performances des OSCs.

0.1.2 Position du problème.

L'utilisation des semi-conducteurs organiques pour la fabrication des cellules solaires est d'avantage d'actualité. Beaucoup de recherches et résultats ont montré [27-32] que le rendement peut être amélioré pour diverses techniques. Le principe de conversion des cellules photovoltaïques organiques fait intervenir plusieurs étapes spécifiques comme l'absorption des photons, la génération, la diffusion, la dissociation des excitons et le transport des charges. La compréhension de ces étapes est un élément essentiel pour le développement des cellules photovoltaïques organiques. C'est dans la poursuite de cet objectif que les travaux décrits dans ce mémoire de thèse ont été réalisés.

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de la mobilité des porteurs de charges et de la vitesse de recombinaison en surface dans les cellules solaires organiques à base de mélange poly (3-hexylthiophene) (P3HT) et phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM).

Le modèle du milieu effectif (EMM) [33,34] est utilisé, la nanostructure est représentée par une seule couche semi-conductrice.

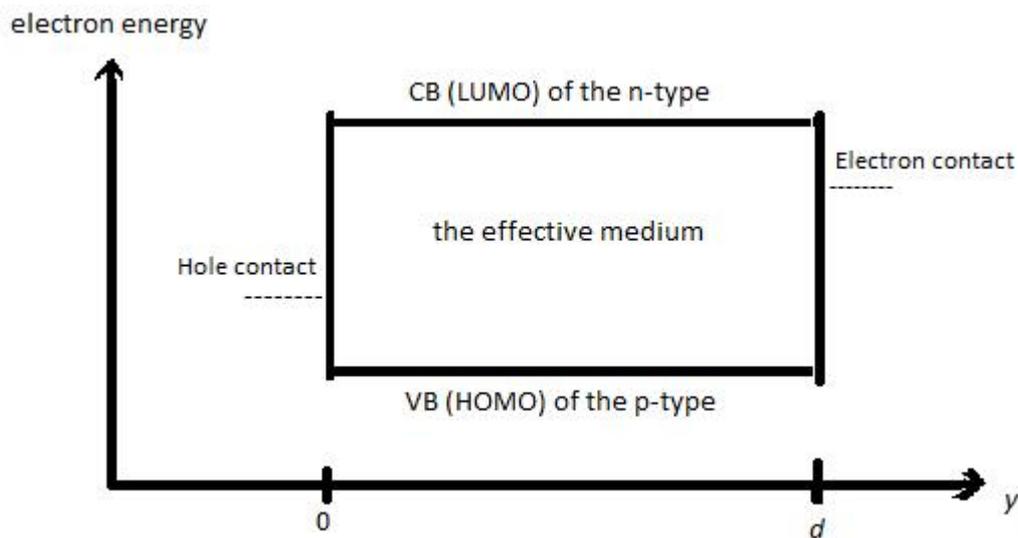


Schéma de la nanostructure p-n représenté par le modèle du milieu effectif (EMM)

Dans ce travail, contrairement aux modèles étudiés précédemment, nous supposons que le mélange est légèrement dopé de type-p, et que la bande interdite contient des défauts accepteurs situés près du niveau HOMO.

0.1.3 Contribution.

Le point de départ réel de cette thèse a coïncidé avec une visite du Docteur S.Khelifi du Laboratoire « Electronics and Information Systems (ELIS), University of Gent, Pietersnieuwstraat 41, B-9000 Belgique ». Sa participation à l'élaboration de cette thèse est indéniable.

Le travail présenté ici, se veut une contribution à l' « Influence de la mobilité des porteurs de charge et la vitesse de recombinaison en surface sur les caractéristiques de la cellule solaire organique P3HT:PCBM »

Après avoir utilisé le modèle du milieu effectif, on a introduit cette configuration dans un simulateur de cellules solaires « SCAPS » (Solar Cell Capacitance Simulator) [35], développé à l'Université de Gand.

En fait les travaux présentés ici, se répartissent comme suit :

Dans le premier chapitre qui porte sur des généralités sur les semi-conducteurs organiques, nous présenterons les matériaux composites polymères et leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique ensuite nous présenterons les paramètres électriques des cellules photovoltaïques et les différentes structures. Nous présentons plus particulièrement les notions de conjugaison, de dopage, de recombinaison et le principe de conduction dans les matériaux à base de polymère.

Au deuxième chapitre, nous exposerons les différentes théories et les modèles qui décrivent les propriétés électriques et le transport de charges dans les matériaux composites à base de polymère, ainsi nous présenterons le modèle choisi pour notre travail.

Le troisième chapitre présente la résolution du problème où nous cherchons à étudier l'effet de la mobilité des porteurs de charges et de la vitesse de recombinaison en surface sur les performances de la cellule solaire. Pour cela on a utilisé le modèle du milieu effectif (EMM), qui a été proposé dans la littérature et qui a été présenté dans la partie (II.3.3), la nanostructure p-n est représentée par une seule couche semi-conductrice. En introduisant cette

configuration dans un simulateur de cellule solaire « SCAPS », un ensemble de paramètres a été construit qui simule les caractéristiques de la cellule P3HT:PCBM

Enfin une conclusion et des perspectives terminent cette thèse.

Chapitre I

Généralités sur les semi-conducteurs
organiques

I. Généralités sur les semi-conducteurs organiques

I.1 Introduction :

Depuis quelques années, les cellules photovoltaïques à base des matériaux organiques sont développées dans le but de remplacer les cellules inorganiques. Pour améliorer les performances des cellules organiques de nombreux types de matériaux organiques et différentes architectures ont été développées.

Dans cette partie, nous faisons un classement des matériaux organiques, puis nous exposons leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique ensuite nous présentons les paramètres électriques des cellules photovoltaïques et les différentes structures. Nous finissons ce chapitre par une description de la cellule photovoltaïque en réseau interpénétré polymère-fullerène.

I.2 Qu'est ce que c'est un semi-conducteur organique ?

Un semi-conducteur organique est un composé organique sous la forme d'un cristal ou d'un polymère, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques, ces propriétés sont la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'une bande interdite. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique ou électronique des plastiques. Par organique on entend que les molécules utilisées sont à base de carbone, comme les molécules à la base de la vie.

I.3 Les différents types des matériaux organiques semi-conducteurs :

Les matériaux organiques semi-conducteurs peuvent être classés en trois catégories selon leurs propriétés mécaniques :

Solubles, insolubles et cristaux liquides qui sont classés à leurs tours en oligomères (molécules avec une structure qui se répète régulièrement et constituée que quelques unités) ou en monomères (molécules avec une structure constituée d'une seule unité) ou en polymères (molécules qui ont plus de 10 unités) [36].

Les oligomères et les monomères absorbent de la lumière visible, ceux sont des chromophores, soit ils sont des colorants (solubles) soit des pigments (insolubles). Ce classement est montré sur la figure ci-dessous :

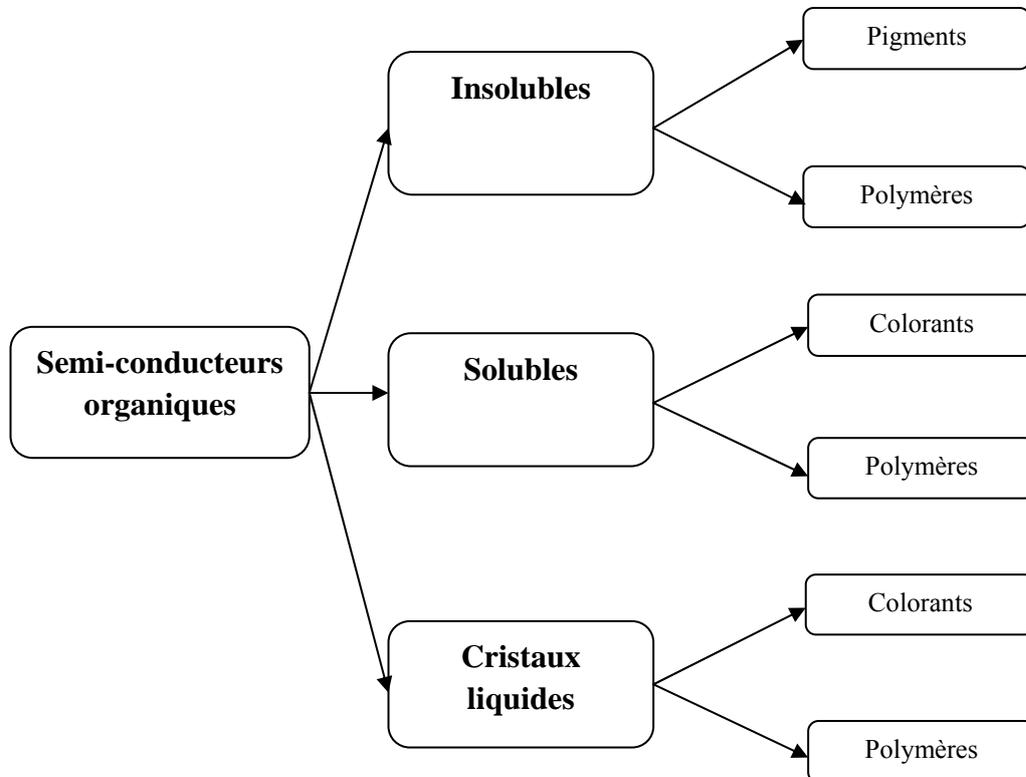
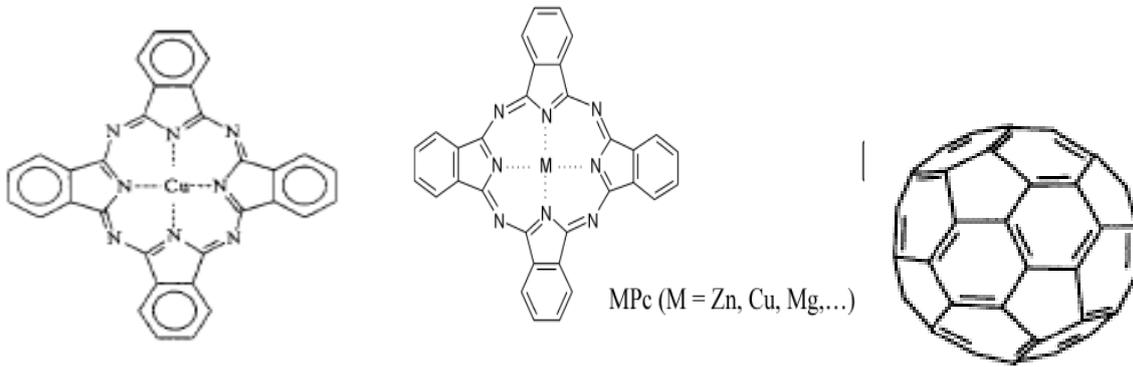


Figure I-1: Différents types des semi-conducteurs organiques [36].

I.3.a Pigments :

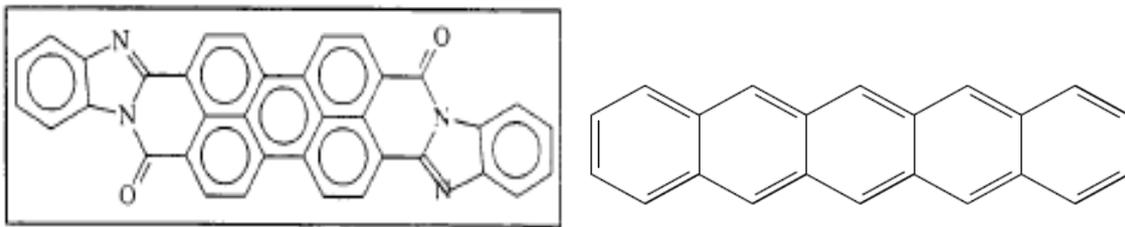
Parmi ces pigments, on peut citer le pérylène, le phthalocyanine, fullerène (C_{60}) et le pentacène qui sont utilisés dans le domaine du photovoltaïque. Mais dans l'industrie, la fabrication des cellules solaires organiques à base de ces pigments nécessite une technique très compliquée (méthode d'évaporation sous vide). Alors ces pigments peuvent être synthétisés par l'ajout des solubles adaptés aux chaînes de molécules (colorants).



Phthalocyanine de cuivre

Phthalocyanine

Fullerène C₆₀



PV (dérivé du pérylène)

Pentacène

Figure I-2: Différents pigments utilisés dans les cellules solaires organiques [36].

I.3.b Colorants :

Comme les dérivées de fullerène soluble tel que le PCBM peuvent être synthétisés et utilisées dans les cellules solaires organiques obtenues par Spin-on (tournette).

I.3.c Polymères :

Selon leur structure moléculaire et leur composition chimique, ils peuvent être : solubles, insolubles ou des cristaux liquides, ils sont utilisés aussi dans les cellules solaires organiques comme donneur ou accepteur d'électrons.

I.3.d Cristaux liquides :

Ces matériaux présentent des propriétés situées entre celles des liquides et celles des solides, c'est pourquoi on peut les considérer comme étant des solides cristallins qui présentent des propriétés mécaniques semblables à celles des liquides, c'est-à-dire qu'elles sont molles.

Pour la nouvelle technologie, ces matériaux sont plus avantageux pour les cellules solaires organiques à cause de leur mobilité de charge suffisamment grande et une importante longueur de diffusion des excitons.

I.4 Structure énergétique dans les semi-conducteurs organiques :

La structure énergétique des orbitales moléculaires dans les semi-conducteurs organiques est montrée sur la figure suivante. Dans une molécule dans l'état fondamental, les orbitales moléculaires de plus basse énergie sont remplies avec deux électrons de spins opposés tandis que les orbitales moléculaires de plus haute énergie sont vides. Un électron excédentaire sur la molécule occupe l'orbitale moléculaire vide la plus basse (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Lorsque un électron manque à l'orbitale moléculaire pleine la plus haute en énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) la charge nette de la molécule est positive et on parle de trou sur la molécule.

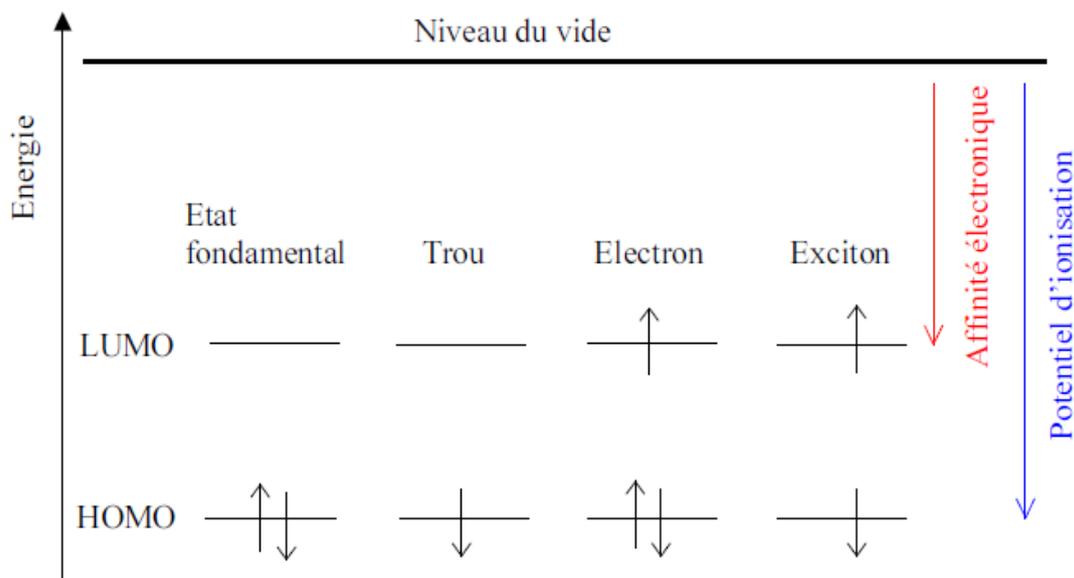


Figure I-3: Représentation simplifiée des niveaux LUMO et HOMO d'une molécule dans l'état fondamental d'un trou, d'un électron et d'un exciton [37].

I.5 Caractère semi-conducteur des matériaux organiques :

Dans un matériau organique, le caractère semi-conducteur est dû à la présence d'un système conjugué, c'est-à-dire à l'alternance des liaisons simples et doubles. La différence de longueur des liaisons permet d'envisager deux formes résonnantes énergétiquement équivalentes :

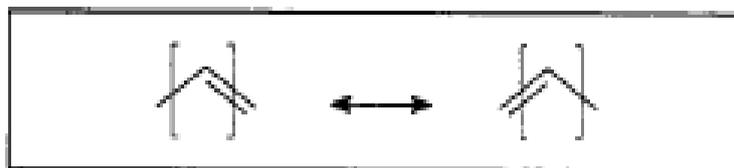


Figure I-4: Forme résonnante d'un système conjugué [38].

Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à un orbitale moléculaire. Celle-ci peut avoir deux niveaux d'énergie distincts. Pour la liaison π , la plus basse énergie π est dite liante, elle permet la formation d'une bande de valence appelée conventionnellement par HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Alors que la plus haute énergie π^* est dite anti-liante qui permet la création d'une bande de conduction appelée aussi LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction est notée E_g et appelée « gap » [38].

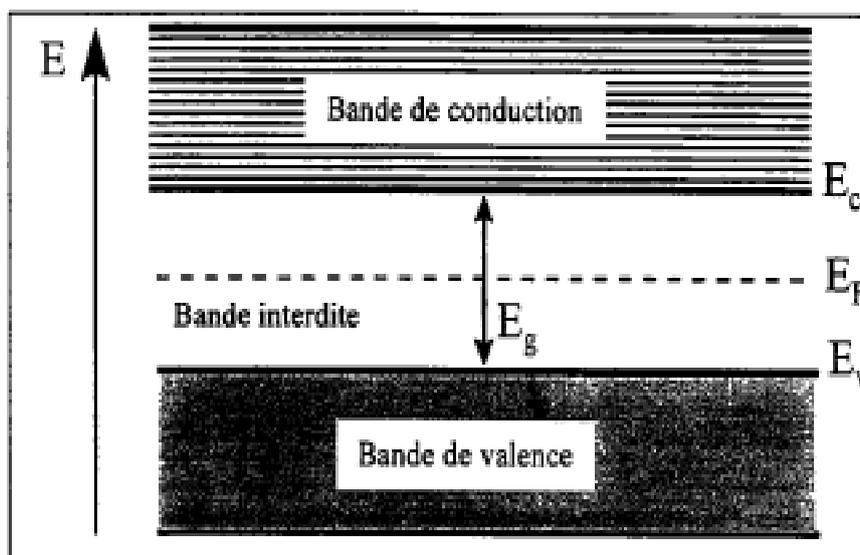


Figure I-5: Structure de bandes d'énergie simplifiée dans un matériau semi-conducteur [38].

I.6 Applications :

L'utilisation des semi-conducteurs organiques trouve bon nombre d'applications telles que les diodes électroluminescentes (OLEDs), les transistors à effet de champs (OFETs) et les cellules photovoltaïques (PVOs).

I.6.1 Les OLEDs (Diodes Electroluminescentes organiques) :

Une OLED est constituée de deux couches de matériaux organiques, un transporteur d'électron (ETM: Electron Transport Material), et un transporteur de trous (HTM: Hole Transport Material). On distingue des diodes à base de matériaux organiques à petites molécules comme l'Alq₃ fabriqués par évaporation, et celles à base de matériaux polymère fabriqués à partir d'une solution. En appliquant une tension entre les deux électrodes, des électrons sont injectés de la cathode vers le LUMO de l'ETM et des trous de l'anode vers l'HOMO du HTM. A cause de la très faible mobilité des électrons (trous) dans HTM (ETM) et de la différence entre les niveaux énergétiques moléculaires, une barrière d'énergie se forme à l'interface entre les deux semi-conducteurs organiques. Les électrons se trouvent bloqués d'un côté et les trous de l'autre. Par conséquent un champ électrique intense se crée et les recombinaisons électrons-trou (exciton), suivies par l'émission de photons, se trouvent favorisées. Le fait que les recombinaisons se passent à l'interface entre les couches organiques, loin des électrodes métalliques, augmente les performances de l'OLED. En effet les électrodes métalliques peuvent causer des recombinaisons non-radiatives des paires électron-trou (excitons). Pour la facilité de fabrication (évaporation du dépôt à partir d'une solution) les diodes organiques promettent une réduction importante du coût. De plus ces processus de fabrication rendent possible l'utilisation de supports flexibles, un moyen pour réaliser des écrans d'affichage complètement souples.

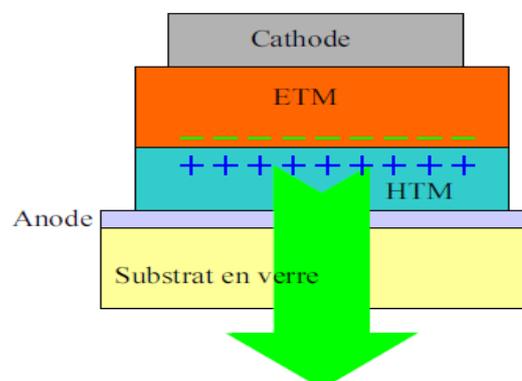


Figure I-6 : Diodes organiques électroluminescentes (OLED) [37].

I.6.2 Les transistors organiques à effet de champ (OFETs) :

Une deuxième application des systèmes conjugués est la réalisation de transistors à effet de champ qui alimente chaque diode ou pixel. Le schéma de la Fig I-7 [37] montre la géométrie du transistor à effet de champ. Un isolant diélectrique (qui peut être un oxyde ou un polymère) est contacté par une électrode (grille) d'un côté. De l'autre côté on dépose le semi-conducteur organique (un polymère comme PPV ou un cristal organique comme le pentacène). Au dessus de ce dernier on dépose des contacts en métal (Drain et source). La tension de grille V_G polarise le diélectrique et, du coup, des charges apparaissent à l'interface entre le semi-conducteur et l'isolant. On dit qu'il ya formation d'un canal. L'application d'une tension électrique entre le drain et la source fait drainer les charges et un courant I_{DS} modulable par la tension de grille circulera dans le circuit extérieur.

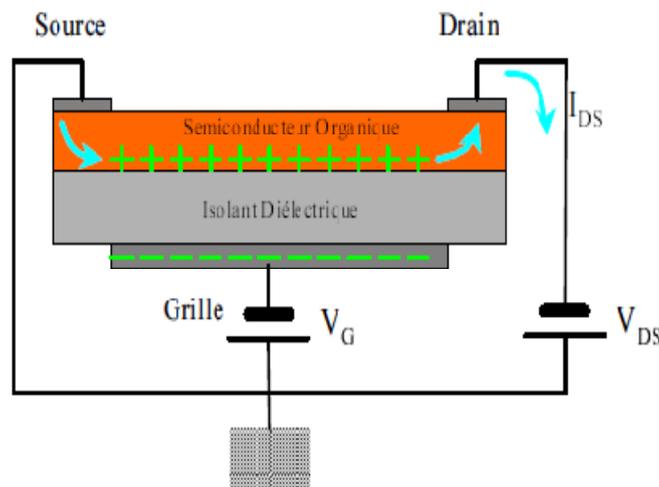
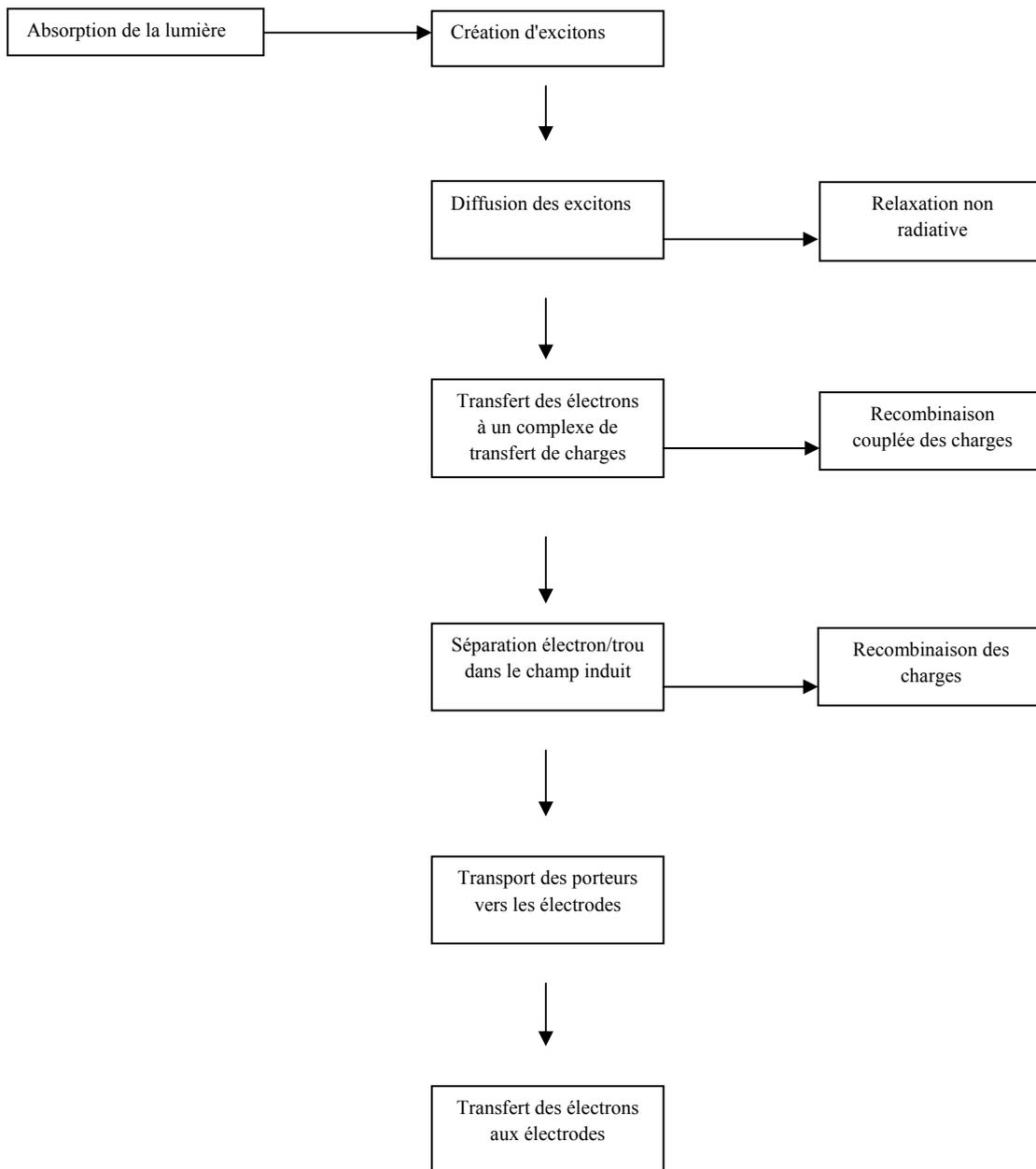


Figure I-7 : Transistor organique à effet de champ (OFET) [37].

I.6.3 Cellules photovoltaïques organiques (PVOs) :

3.1 L'effet photovoltaïque :

La conversion photovoltaïque se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continue directement utilisable, et cet effet est le résultat d'une succession de processus que l'on peut décrire le diagramme suivant [38]:



$$\text{Energie lumineuse incidente} = \text{Energie électrique} + \text{Chaleur}$$

Figure I-8 : Principaux mécanismes lors de l'effet photovoltaïque d'après Chamberlain 1983

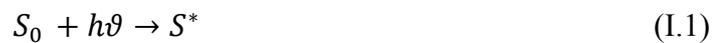
[38]

3.2 Génération des porteurs dans les matériaux organiques :

Le processus de photogénération des porteurs de charges dans les matériaux organiques est souvent attribué à la dissociation des excitons (molécules à l'état excité) en présence d'un champ électrique interne généré par une interface, une impureté ou des défauts [39].

- Absorption des photons incidents et génération d'exciton :

L'absorption de la lumière entraîne la création des excitons fortement liés qui sont formés d'une paire électron-trou liée par attraction électrostatique et cela suivant la relation :



Où S_0 et S^* sont respectivement les états fondamental et excité de la molécule

- Diffusion et dissociation des excitons :

Ces excitons diffusent par saut d'une molécule à une autre vers un contact, une interface ou une impureté notée M alors ils vont se dissocier s'ils sont à une distance $< L_{\text{Dex}}$ (longueur de diffusion des excitons) :



- Transport et collection de charges :

Le transport et collection de charge vers les électrodes (électrons sur la cathode et les trous sur l'anode) est contrôlé par la mobilité des porteurs de charges dans les couches organiques.

3.3 Caractéristiques des cellules photovoltaïques :

3.3. a. Rayonnement solaire :

Pour étudier les cellules photovoltaïques, il est nécessaire de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu au sol (Fig. I-9). Ce spectre est modifié par l'atmosphère à travers

- ♦ 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.

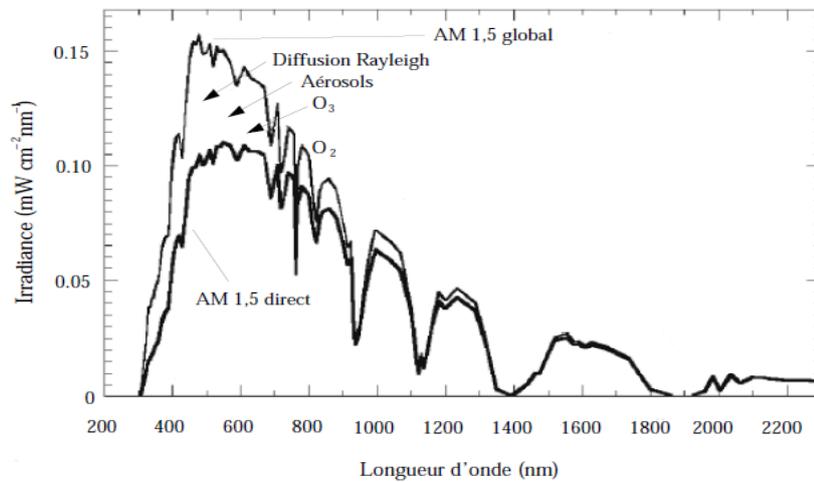


Figure I-9 : Représentation du spectre solaire AM 1.5. Le spectre AM 1.5 global inclut le spectre direct et la lumière diffusée [40].

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.

$$AM \sim \frac{1}{\sin \theta} \quad (\text{I.3})$$

θ représente l'angle entre la position du soleil et l'horizon.

Le spectre AM0 correspond à une masse d'air nulle pour un rayonnement arrivant au dessus de la couche atmosphérique à incidence normale. AM1 pour un soleil à l'aplomb et AM1.5 pour un rayonnement solaire arrivant à 48° sur la surface de la terre et qui est la masse standard utilisée pour tester les cellules solaire qui correspond à un éclairement de $100\text{mW}/\text{cm}^2$.

3.3. b. 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 d , traversé par un flux énergétique monochromatique ϕ_0 . Le flux énergétique traversant une épaisseur x du film organique est donné par la loi de Beer-Lambert [40]:

$$\phi(x) = \phi_0 \times \exp(-\alpha x) \quad (\text{I.4})$$

α est le coefficient d'absorption du matériau, exprimé généralement en cm^{-1} . On désigne la densité optique DO par la valeur $\log(\phi_0/\phi)$.

Pour un matériau organique solide, elle est donnée donc par la relation :

$$DO = 0.43 \times \alpha \times e \quad (\text{I.5})$$

Pour un matériau organique en solution, par la relation :

$$DO = c \times \epsilon \times l \quad (\text{I.6})$$

ϵ est le coefficient d'absorption molaire exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, l est l'épaisseur de la cuve contenant la solution exprimé en cm et c est la concentration du matériau dissout exprimée en mol.L^{-1} .

La transmission T exprimée en général en pourcentage, est définie par la relation :

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} = \exp(-DO) \quad (\text{I.7})$$

3.3. c. Caractéristique courant-tension :

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres, extraites de la caractéristique courant-tension (Fig. I-10).

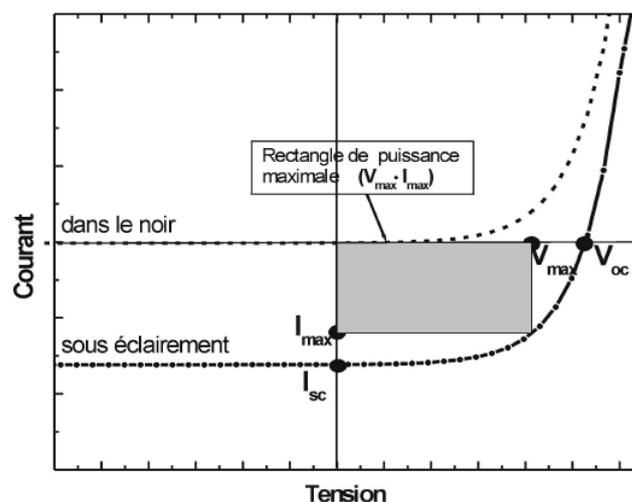


Figure I-10 : Caractéristique courant-tension (I-V) d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous éclairage [40].

Les paramètres des cellules PV (I_{sc} , V_{oc} , FF et η) extraites des caractéristiques courant-tension, permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

- 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'éclairement et dépend principalement de la mobilité des porteurs des charges.
- Tension à circuit ouvert, V_{oc} exprimé en volts, est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule. Elle dépend de la différence des travaux de sortie des électrodes et aussi de la différence entre le niveau LUMO de l'accepteur et le niveau HOMO du donneur. Elle varie peu avec l'éclairement.
- Les valeurs V_{max} et I_{max} sont définies de telle sorte que le produit $|V_{max} \cdot I_{max}|$ soit maximal (Fig. I-10). Ce produit correspond à la puissance maximale P_{max} pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque.
- 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 de court-circuit :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = V_{max} \cdot \frac{I_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (I.8)$$

- Le taux de redressement dans l'obscurité (R) est le rapport des photocourants aux tensions $+V_0$ et $-V_0$.
- Résistance série (R_s) est l'inverse de la pente de la courbe courant-tension au point ($V > V_{oc}, 0$).
- Résistance Shunt (R_{sh}) est l'inverse de la pente de la courbe courant-tension au point ($0, I_{sc}$).
- Rendement de conversion η exprimé en pourcentage, est le rapport de la puissance maximale délivrée par la cellule PV et la puissance lumineuse incidente :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = FF \cdot V_{oc} \cdot \frac{I_{sc}}{P_{inc}} \quad (I.9)$$

- Rendement quantique externe EQE est le rendement d'électrons générés par photon incident

$$EQE = \frac{h \cdot c}{e} \cdot \frac{I_{sc}}{G \cdot \lambda} = 1.24 \times \frac{I_{sc}}{G \cdot \lambda} \quad (I.10)$$

J_{sc} est la densité de courant de court-circuit ($A.cm^{-2}$), G est l'éclairement reçu par l'échantillon ($W.cm^{-2}$), λ est la longueur d'onde monochromatique (nm), h est la constante de Planck (J.s), c est la vitesse de la lumière ($\mu m.s^{-1}$) et e est la charge électronique (c).

3.4 Structure des cellules photovoltaïques organiques:

Afin d'améliorer la conversion photons-charges, différentes structures ont été développées dans le passé. En effet la génération des porteurs de charges ne dépend pas uniquement de l'absorption mais aussi des mécanismes responsables de la dissociation d'excitons.

a. Structure Schottky ou monocouche :

Elle consiste en un film organique déposé entre deux électrodes métalliques (Fig. I-11). L'oxyde d'indium et d'étain noté ITO (Indium Tin Oxyde) est utilisé pour l'anode et un métal avec un travail de sortie plus faible que l'ITO tel que l'Al, Ca ou Mg pour la cathode. Le choix des métaux est déterminé pour réaliser un contact ohmique d'un côté du matériau organique et rectifiant de l'autre côté. Alors, le champ électrique généré à l'interface bloquante, forme une barrière de potentiel. Cette barrière est responsable de la dissociation des excitons.

Le processus dans les structures monocouches peut être décrit par le modèle métal-isolant-métal « MIM » utilisé dans l'étude des dispositifs photovoltaïques inorganiques mais puisque les polymères utilisés dans les cellules solaires organiques sont des semi-conducteurs, ce modèle ne peut pas donner un aperçu détaillé sur le fonctionnement du dispositif. Pour le modèle de Schottky une barrière d'énergie se développe qui s'appelle « barrière de Schottky ». Si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation, or la longueur de diffusion excitonique est faible.

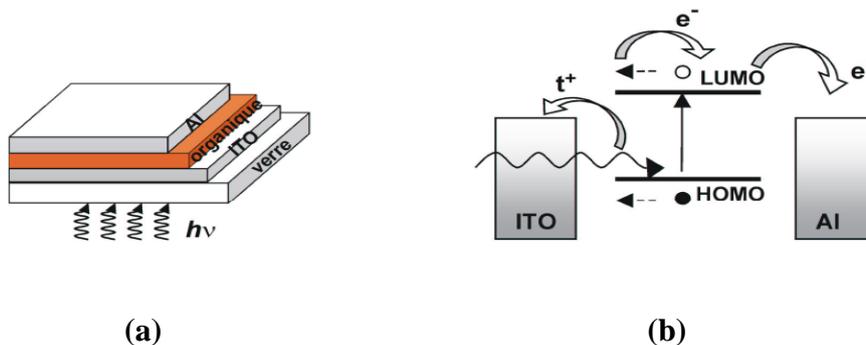


Figure I-11 : a) Structure d'une cellule de type Schottky; b) Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al [40].

b. Structure hétérojonction (P/N) ou bicouche :

Elle est composée de deux matériaux de nature différente (donneur et accepteur d'électrons) mis en sandwich entre deux électrodes (Fig. I-12). Les interfaces donneur/anode (ITO et accepteur/cathode (Al) sont ohmiques. Dans ce cas, la zone active pour la conversion photovoltaïque se trouve à l'interface entre le donneur et l'accepteur.

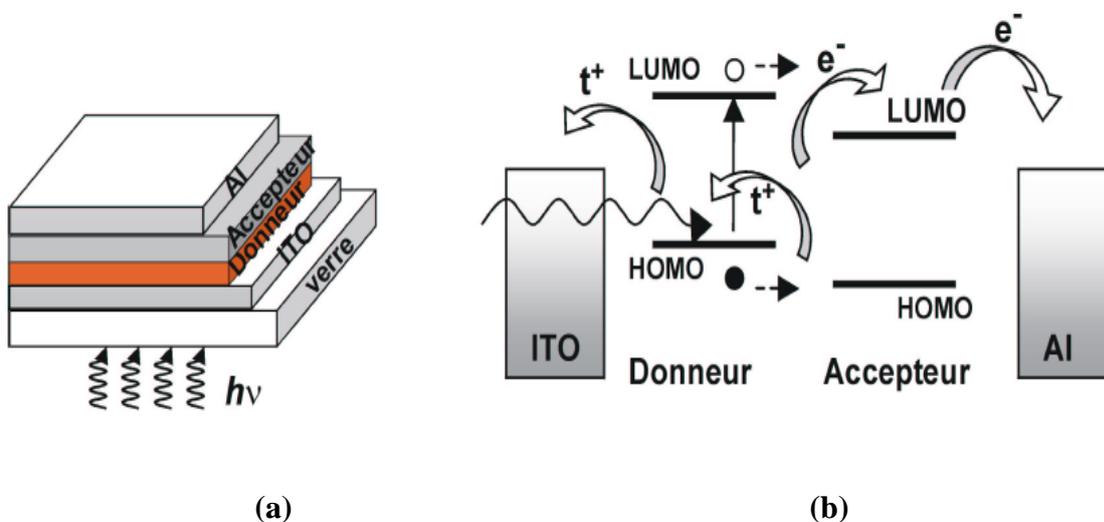


Figure I-12 : a) Structure d'une cellule hétérojonction; b) Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/Accepteur/Al [40].

Le champ électrique créé à cette interface est dû à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Il permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons par l'accepteur vers la cathode et les trous par le donneur vers l'anode (Fig. I-12).

Processus de génération du photocourant dans une hétérojonction :

Dans le cas d'une cellule PV formée par la jonction de deux matériaux organiques (hétérojonction) où les matériaux donneur et accepteur développent une interface susceptible de séparer les charges.

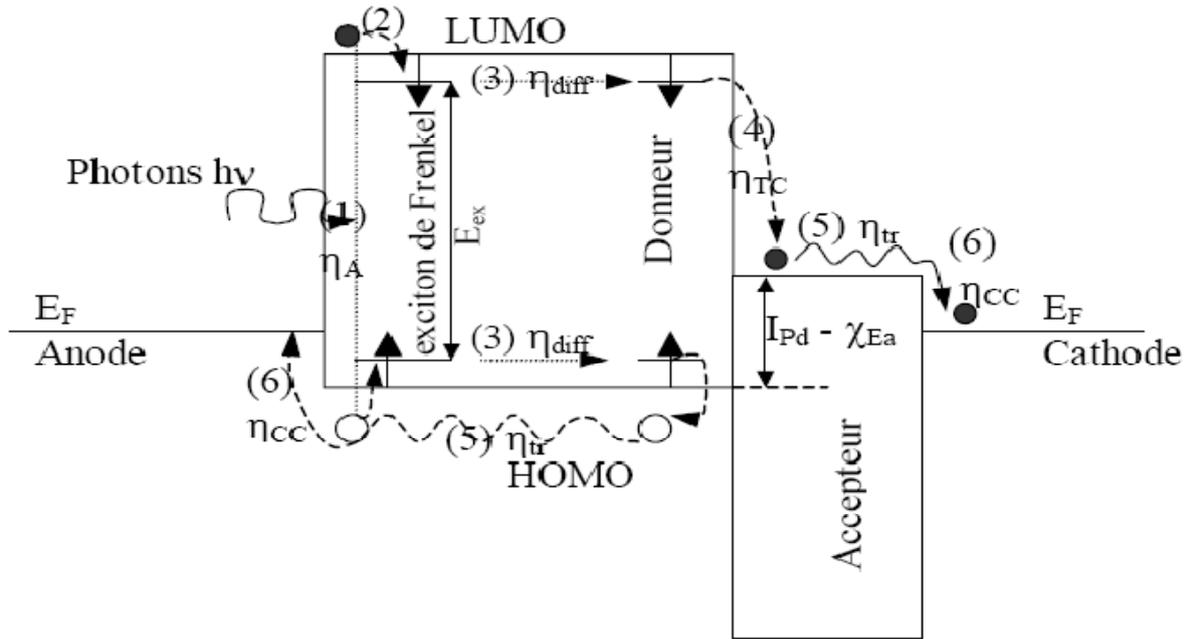


Figure I-13 : Mécanismes de la génération de photoporteurs dans une hétérojonction organique [41]

Cette figure présente les diverses étapes de la conversion photovoltaïque dans les cellules organiques qui font intervenir plusieurs rendements (η) qui sont :

- 1) Absorption photonique (η_A) qui dépend de la valeur du coefficient d'absorption optique et de l'épaisseur du matériau de type p.
- 2) Génération des excitons paire électron-trou par photoexcitation qui sont liés par les états excités (E_{ex}).
- 3) Diffusion de l'exciton (η_{diff}) à travers le donneur aussi longtemps que les processus de recombinaison de la paire électron-trou n'entravent pas sa diffusion. $\eta_{diff} < 1$ à cause des diverses recombinaisons.
- 4) Séparation des charges (dissociation de l'exciton, η_{TC}) si la durée de vie de l'excitation est suffisante pour que l'exciton rencontre un champ interne, il apparaît une séparation du trou et de l'électron. Le champ interne peut être créé à l'interface donneur-accepteur. Pour cela la condition à remplir est la suivante : $E_{ex} > I_{pd} - \chi_{Ea}$.

Où E_{ex} est l'énergie de liaison de l'exciton

I_{pd} est l'énergie d'ionisation du donneur

χ_{Ea} est l'affinité électronique de l'accepteur

- 5) Transport des charges vers les électrodes (η_{tr}). Ce transport s'opère par le mécanisme classique de saut dans les matériaux organiques. Les pièges peuvent évidemment réduire la mobilité des charges.
- 6) Collecte des charges aux électrodes η_{CC} . Pour une collecte efficace il faut que :

$$(E_F)_{cathode} < (E_{LUMO})_{Accepteur}$$
 Et $(E_F)_{anode} > (E_{HOMO})_{Donneur}$

Limite des hétérojonctions vers les réseaux interpénétrés :

Les systèmes hétérojonctions présentent des limites de performance car l'effet photovoltaïque n'est alimenté que par les photons absorbés dans les minces volumes autour de l'interface D-A et en utilisant des polymères présentant un haut niveau de pureté qui permet des longueurs de diffusion des excitons plus importantes.

c. Structure réseau interpénétré ou hétérojonction en volume:

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 eu l'idée de mélanger deux semi-conducteurs pour augmenter le nombre d'interfaces [23, 40]. 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 (D) et un accepteur (A). Puis le mélange est déposé par spin coating ou par coévaporation entre deux électrodes (Fig. I-14). La couche produite est composée d'un mélange de nanophases de type p et n réparties aléatoirement dans le volume de la couche.

Le principal avantage de cette structure est que le mélange de D et A permet de réduire les problèmes de pertes par recombinaison des excitons photogénérés.

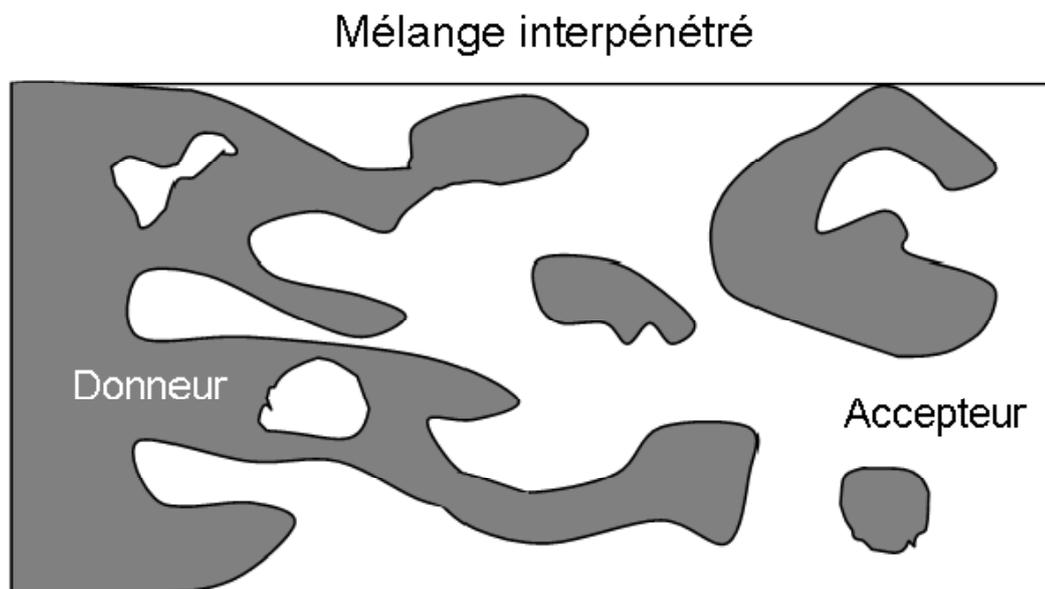


Figure I-14 : Structure d'une cellule en réseau interpénétré [23]

Ainsi, le mélange interpénétré idéal est composé de domaines de 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 photogénérés 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 (Fig. I-15) présente le diagramme de bandes de la cellule : ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM /LiF/ Al. Les énergies des orbitales HOMO et LUMO du P3HT et du PCBM [23]. Les travaux de sortie de l'anode (W_a) et de la cathode (W_c) sont indiqués. 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 de potentiel à l'interface électrode / couche organique sont faibles. De plus la relation $E_{exc} > E_{TC} = I_{PD} - \chi_A$ est vérifiée, ce qui garantit la possibilité du transfert de charges à l'interface donneur / accepteur. Où E_{exc} est l'énergie de liaison de l'exciton, I_{PD} est l'énergie d'ionisation du donneur, χ_A est l'affinité électronique de l'accepteur et E_{TC} est l'énergie de transfert de charge.

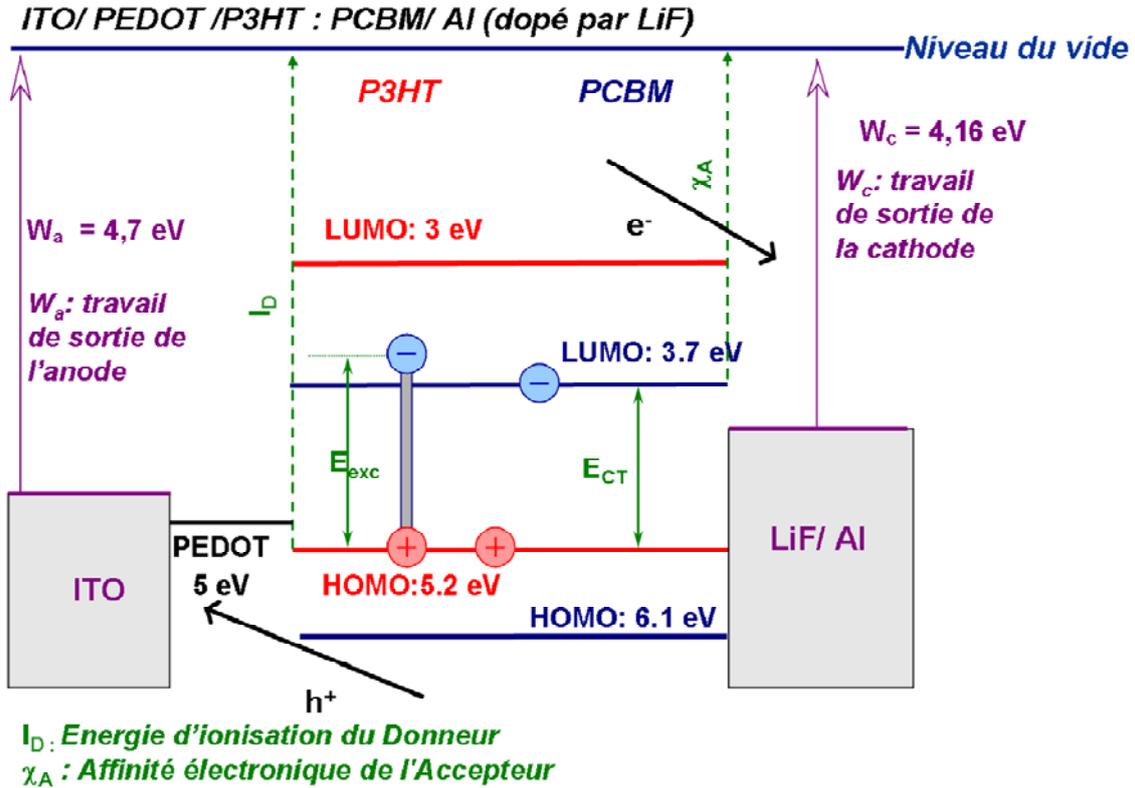


Figure I-15 : Diagramme de bande d'une cellule : ITO / PEDOT / P3HT:PCBM / Al (dopé par LiF) [23].

On considère que le transport de 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 de nanomètres ($L < 2 L_{diff}$) implique que la longueur des chemins de percolation sera du même ordre de grandeur. La morphologie des mélanges interpénétrés doit donc être parfaitement maîtrisée, si l'on veut éviter les recombinaisons de charges suite à la rupture d'un chemin de percolation [37, 38]. Cependant, même si l'efficacité du transport de charges est moins élevée que dans les hétérojonctions bicouches le rendement des cellules composées d'un mélange interpénétré reste tout de même meilleur.

En conclusion, les conditions de dissociation des excitons et de transport de charges dans les mélanges interpénétrés imposent des dimensions particulières sur la morphologie des couches. La largeur des domaines de phases de type p ou n ne doit pas dépasser $2L_{diff}$ et des chemins de percolation doivent relier les domaines de phases aux électrodes. Au final, la morphologie des couches de mélange interpénétré va dépendre essentiellement des conditions expérimentales comme la nature du solvant, la proportion massique entre les deux matériaux de type n et p et la température du recuit.

I.6.4 Contact Métal/ Semi-conducteur organique

Nous allons représenter le diagramme des bandes d'énergie selon la nature des contacts entre les semi-conducteurs organiques et le métal. Chaque potentiel d'énergie sera défini par rapport au niveau du vide. Le travail de sortie du métal (W_m en eV) correspond à l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi.

L'interaction chimique entre les deux matériaux, le déplacement du niveau de Fermi causé par la présence des niveaux intermédiaires d'énergie peuvent créer un dipôle à l'interface entre un métal et un semi-conducteur organique. Dans le cas de la réaction chimique entre un métal et un semi-conducteur le transfert de charges à travers l'interface ou la formation de liaisons chimiques sera à l'origine de la création d'un dipôle. Pour simplifier les représentations, nous nous plaçons dans la limite de Schottky-Mott qui considère que les niveaux d'énergie du vide sont alignés à l'interface.

Comme les semi-conducteurs organiques de type-p sont les plus courants nous présenterons uniquement les diagrammes de bande d'énergie entre un métal et un semi-conducteur de type-p. Nous considérerons donc un métal dont le travail de sortie est W_m et un semi-conducteur de type-p défini par le plus bas niveau d'énergie de la bande de valence (E_v), le plus haut niveau d'énergie de la bande de conduction (E_c), la largeur de bande interdite E_g qui est l'écart entre les niveaux d'énergies E_v et E_c . Les niveaux de Fermi du semi-conducteur et du métal seront respectivement notés $E_{f,sc}$ et $E_{f,m}$. La nature du contact sera définie selon la valeur de $E_{f,sc}$ par rapport à W_m [35]. On distinguera deux cas [23] :

-Contact ohmique entre un métal et un semi-conducteur organique de type-p si $W_m > E_{f,sc}$

Lorsque les deux matériaux seront mis en contact les électrons du semi-conducteur de plus haute énergie se déplacent vers le métal et il y aura donc transfert des électrons du semi-conducteur vers le métal. Une accumulation de charges positives va apparaître dans le semi-conducteur ce qui va faire baisser le niveau E_v et provoquer l'alignement de W_m et E_v .

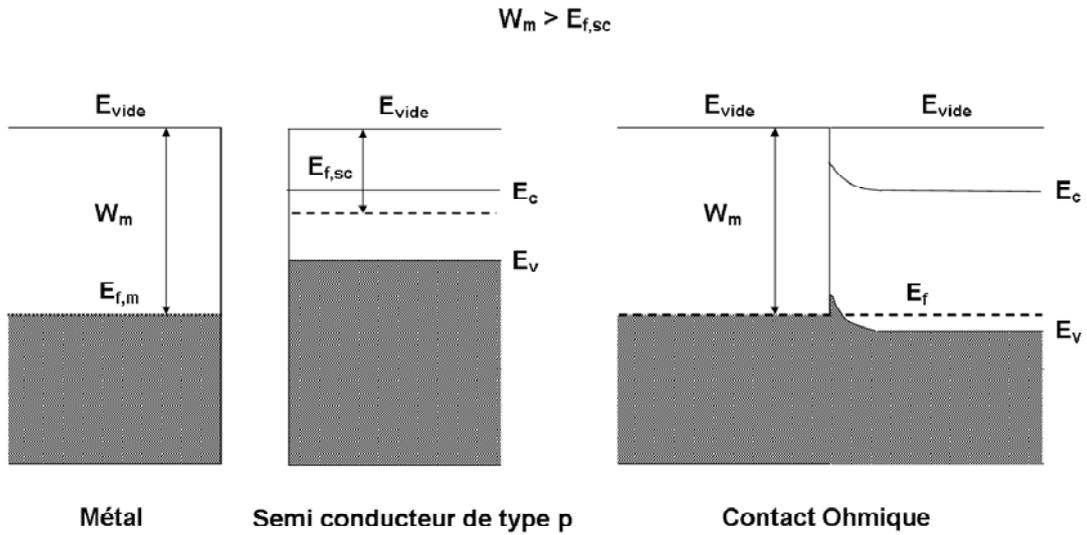


Figure 1.16: Diagramme de bande d'une interface métal/ semi-conducteur formant un contact ohmique [23].

- Contact Schottky d'un métal et d'un semi-conducteur organique de type-p si $W_m < E_{f,sc}$

La configuration d'énergie la plus basse est atteinte par transfert d'énergie des électrons lors du passage du plus haut niveau d'énergie de la bande de conduction du métal vers le niveau E_v du semi-conducteur. A l'équilibre thermodynamique on a une charge globale positive dans le métal et une charge globale négative dans le semi-conducteur organique ce qui crée un dipôle à l'interface. Le mouvement de diffusion s'arrête lorsque le dipôle créé compense le courant de diffusion des charges électriques.

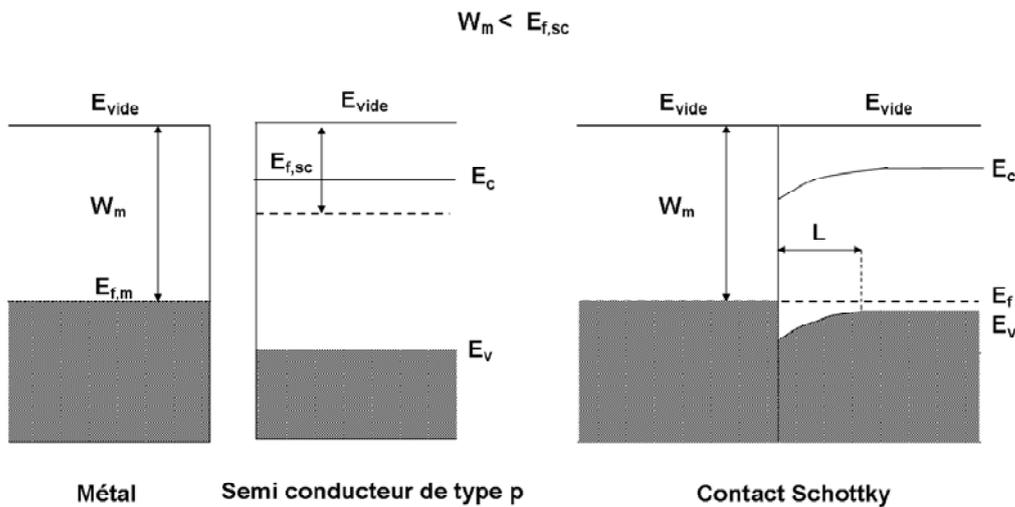


Figure 1.17: Diagramme de bande d'une interface métal/ semi-conducteur formant un contact Schottky [23].

I.7 Cellule PV organique en réseau interpénétré:

I.7.1 Polymères conjugués:

Les atomes de carbone constituent l'essentiel du squelette des polymères. Par définition, un polymère est une macromolécule dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'entités élémentaires (les monomères).

La majorité des polymères conjugués sont des donneurs d'électrons. Dans la famille des polymères conjugués, on distingue trois familles principales (Fig. I-18).

- ♦ Les poly (p-phenylene vinylene) (PPV) dont les dérivés les plus connus sont le poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) et le poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1-4-phenylene vinylene] (MDMO-PPV).
- ♦ Les polythiophènes (PT) résultant de la polymérisation des thiophènes et qui sont des hétérocycles de soufre. Les dérivés les plus connus sont le poly(3-hexylthiophene) (P3HT) et le poly(α -sexithiophene).
- ♦ Les polyfluorènes parmi lesquels le poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,8,7,8-dithienyl-2,8,18,38-benzothiadiazole)] (PFDTBT) est un dérivé.

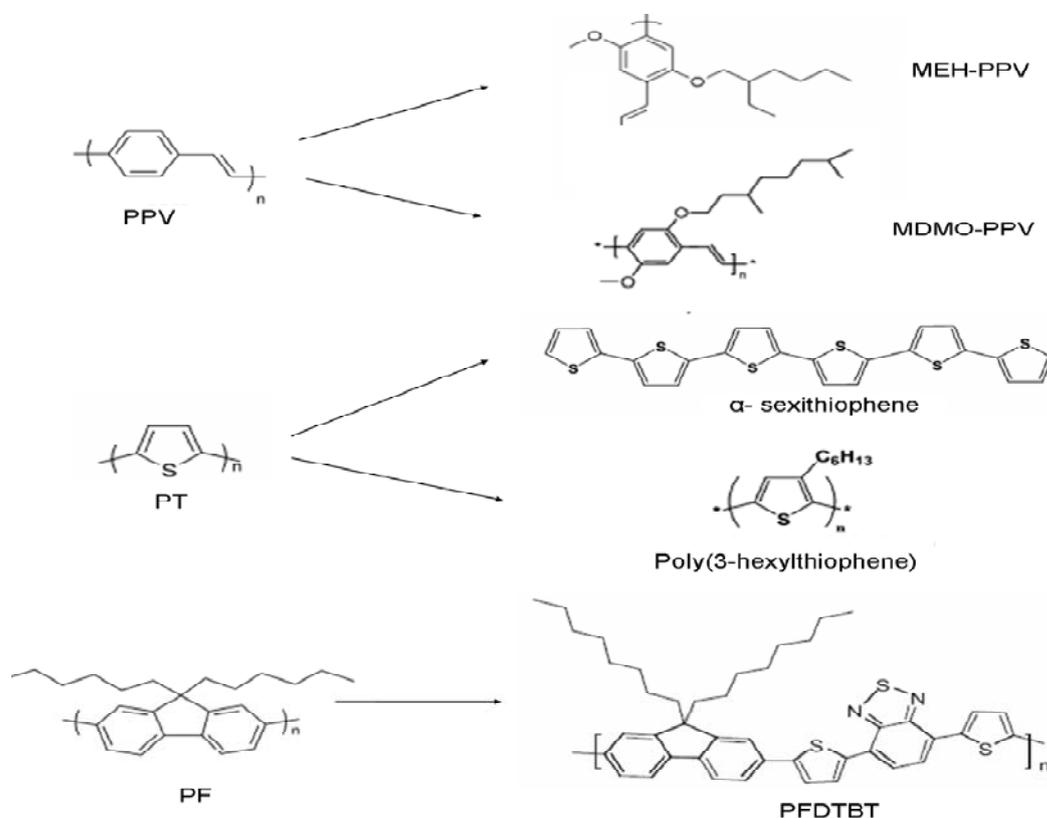


Figure I-18 : Exemples de polymères conjugués utilisés dans les cellules PV organiques [23].

I.7.2 Petites molécules:

Les petites molécules se caractérisent par leur faible masse moléculaire qui ne dépasse pas quelques milliers d'unités de masse atomique. Les petites molécules sont généralement déposées par évaporation thermique.

Il existe peu de matériaux accepteurs d'électrons utilisables dans les cellules photovoltaïques organiques. Cela s'explique par le fait que ces matériaux contribuent à la fois à la dissociation des excitons et au transport des charges électriques. Les semi-conducteurs accepteurs d'électrons doivent posséder à la fois :

- ✓ Une mobilité des électrons élevée.
- ✓ Une affinité électronique (χ_A) plus élevée que celle du semi-conducteur donneur :
$$\chi_{\text{accepteur}} > \chi_{\text{donneur}}$$
- ✓ Une affinité électronique (χ_A) très proche du travail de sortie de la cathode (W_{cathode}) :
$$\chi_A \approx W_{\text{cathode}}$$

Les matériaux qui répondent à ces critères sont les suivants :

- ♦ La molécule C60 appelée fullerène qui est composée de 60 atomes de carbone et dont la forme sphérique est proche de celle d'un ballon de football. Le C60 a été découvert par H. Kroto, R. Smalley et R. Curl, pour cela ils ont eu le prix Nobel de Chimie en 1996.
- ♦ Le PCBM qui est un dérivé du fullerène dont la structure chimique a été modifiée pour le rendre soluble.

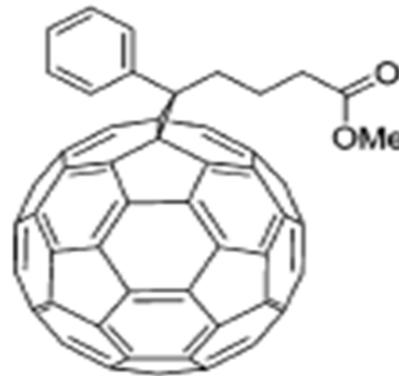
Ces deux matériaux accepteurs d'électrons sont les plus utilisés en électronique organique. Comme il y a aussi des petites molécules donneuses d'électrons par exemple le pentacène (P5) et le phtalocyanines de métal (MPC).

La structure moléculaire des petites molécules les plus utilisées dans les cellules photovoltaïques est donnée en (Fig. I-19).

Molécules accepteuses d'électrons (type n) :

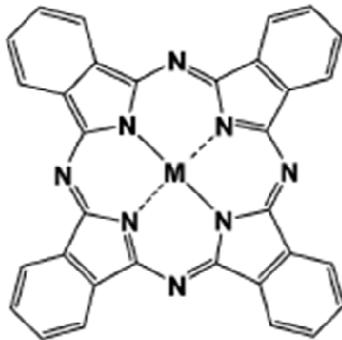


C60

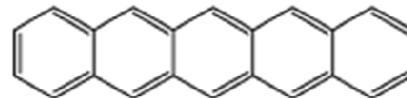


PCBM

Molécules donneuses d'électrons (type p) :



Phtalocyanine de métal



Pentacène

Figure I-19 : Exemples de petites molécules utilisés dans les cellules PV organiques [23].

I.7.3 Composite polymère conjugué-fullerène:

Depuis quelques années, un nouveau concept fondé sur l'utilisation d'un film mince composé d'un mélange de polymère conjugué (donneur) et de fullerène (accepteur), appelé réseau interpénétré a été développé et a permis d'optimiser significativement les performances des cellules PV [40].

Le mécanisme de génération du photocourant dans ces cellules peut être décrit comme suit:

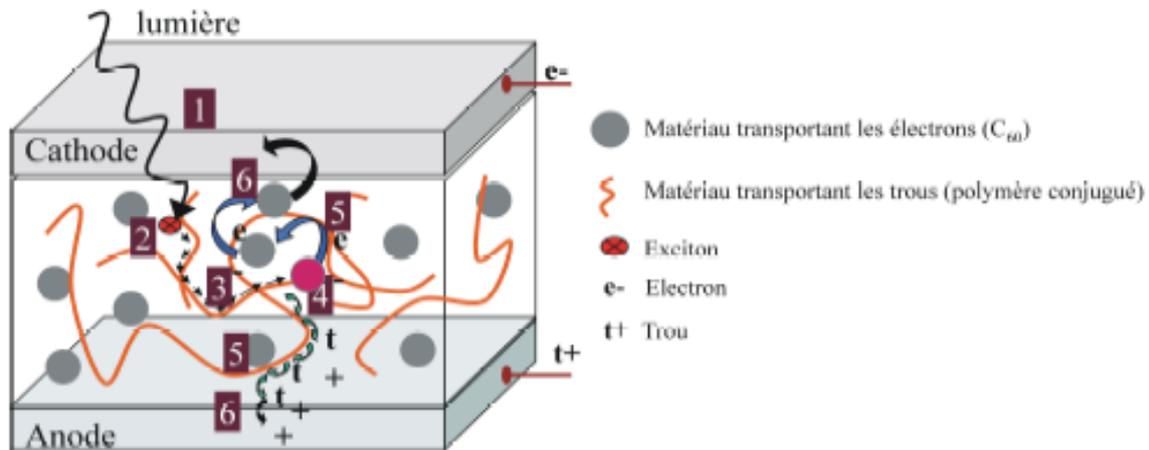


Figure I-20 : Schématisation du fonctionnement de composite polymère conjugué-fulllerène [40]

- 1) Absorption de photons
- 2) Création d'excitons (transition d' e^- entre les bandes π et π^*)
- 3) Déplacement de l'exciton le long de la chaîne polymérique
- 4) Dissociation de l'exciton à l'interface Donneur-Accepteur
- 5) Transport de charges libres (électron par A et polaron par D)
- 6) collection des charges (e^- sur la cathode et t^+ sur l'anode)

I.7.4 photoexcitation dans les matériaux photovoltaïques:

4.1 Bandes d'énergie :

Les polymères semi-conducteurs sont des polymères "conjugués", dans leur liaison entre atomes, seuls les électrons de l'unique orbitale s et des trois orbitales p ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) interviennent.

Prenons l'exemple de la molécule de l'éthylène (Fig. I.21) constitué de deux atomes de carbone et de quatre atomes d'hydrogène. Quand on associe deux atomes de carbone leurs orbitales atomiques se recouvrent et forment des orbitales moléculaires, ce phénomène s'appelle l'hybridation de ces orbitales, i.e. le regroupement en des niveaux énergétiques identiques de l'orbitale s et de une, deux ou trois des orbitales p pour former des liaisons triples, doubles ou simples.

De plus les polymères conjugués possèdent un nuage d'électrons délocalisés et répartis le long de sa chaîne carbonée.

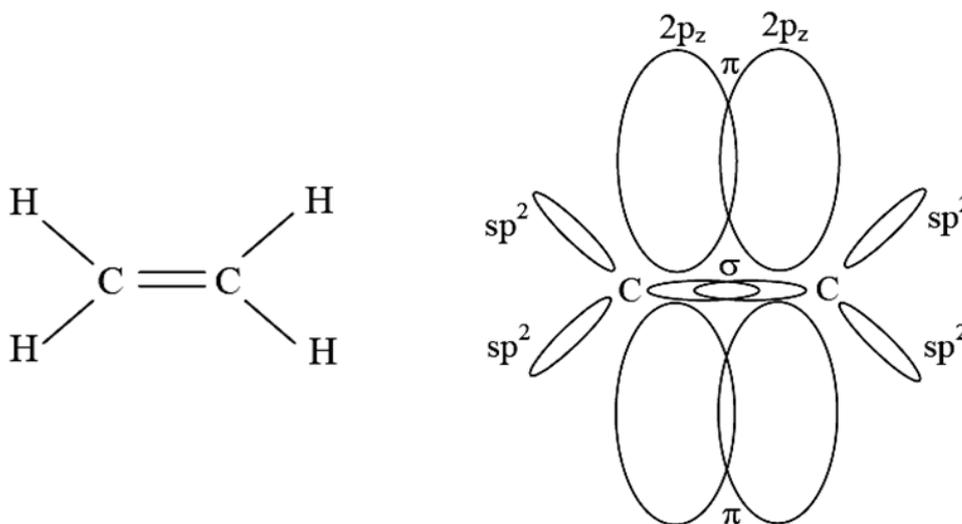


Figure I-21 : Recouvrement des orbitales 2pz dans la molécule de polyéthylène [23]

Les polymères conjugués sont formés d'une chaîne principale comportant une alternance de simples (généralement σ) et doubles liaisons (σ et π). De plus la liaison σ est une liaison entre deux atomes par recouvrement axial d'orbitales et il ne peut exister qu'une seule liaison σ entre deux atomes, c'est une liaison chimique covalente très forte. Alors que la liaison π est une liaison chimique covalente créée entre deux atomes par recouvrement d'orbitale latéral. Les électrons de la liaison π sont beaucoup moins localisés que les électrons liés à la liaison σ . La molécule ainsi constituée possède donc un nuage d'électrons délocalisés et répartis le long de sa chaîne carbonée.

Par conséquent, les polymères organiques conjugués présentent un caractère semi-conducteur, associé à cette délocalisation électronique de leur système conjugué le long de la chaîne polymérique.

D'un point de vue énergétique l'assemblage d'atomes se traduit par la formation de bandes d'énergie correspondant à des orbitales moléculaires liantes (σ et π) et antiliantes (σ^* et π^*), l'interaction entre les électrons ouvre un gap entre la bande de valence (π liante) qui correspond à la plus haute bande d'énergie occupée (HOMO) et la bande de conduction (π^* antiliante) qui correspond à la plus basse vacante (LUMO). Le gap entre l'énergie de la HOMO et celui de la LUMO correspond à la largeur de la bande interdite. Le gap E_g est de 2-3eV pour les polymères conjugués.

La figure (I-22) compare les niveaux des orbitales de la LUMO et HOMO des principaux matériaux organiques conjugués utilisés dans les cellules photovoltaïques.

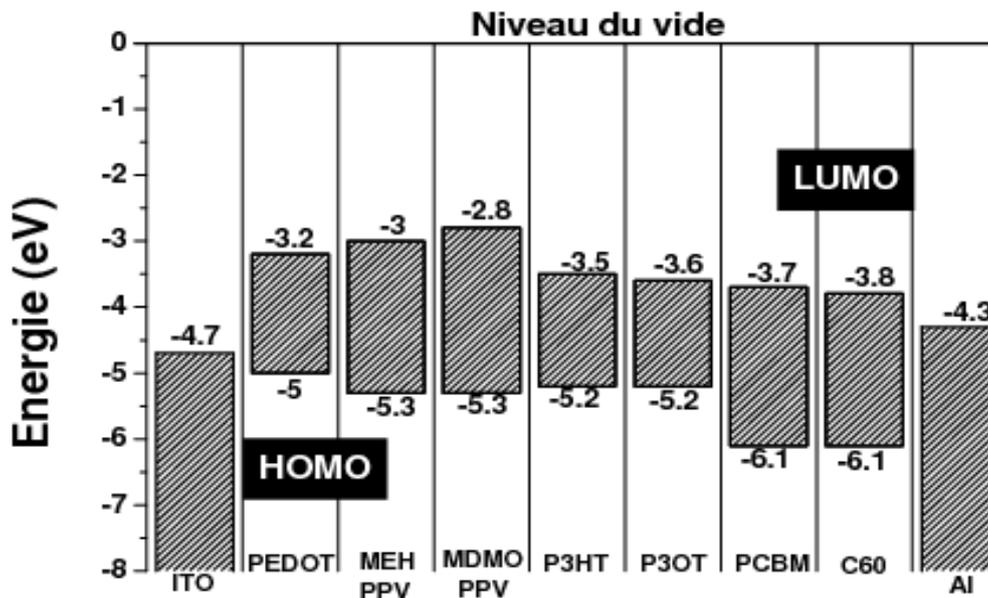


Figure I-22 : Diagrammes des bandes d'énergie des polymères conjugués et des accepteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques [23, 42]

4.2 Notions d'excitons :

Les matériaux organiques conjugués peuvent être considérés comme des semi-conducteurs à bande interdite large. La particularité des semi-conducteurs organiques est que la force d'attraction de Coulomb entre deux charges électriques q_1 et q_2 est donnée par la relation :

$$\vec{F}_{coulomb} = \frac{q_2 q_1 \vec{r}}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3} \quad (I.11)$$

Or dans les semi-conducteurs organiques la valeur de la constante diélectrique ϵ est faible ce qui implique que la force d'attraction de Coulomb entre deux charges électriques est élevée. L'excitation du polymère conjugué résultant de l'absorption d'un photon incident conduit à la création d'une paire électron-trou fortement liée appelée exciton.

Il existe deux types d'excitons :

- les excitons de G. H. Wannier qui font référence à une paire électron-trou liée par une interaction faible
- les excitons de Frenkel qui font référence à une paire électron-trou fortement liée

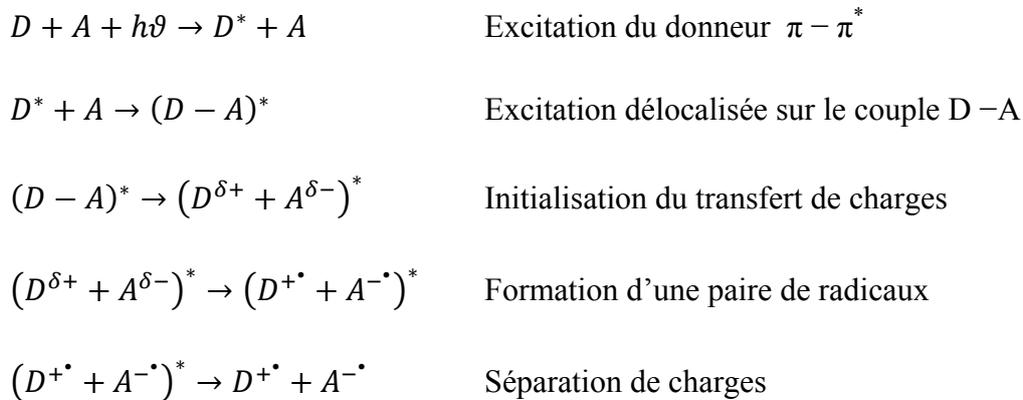
On considère que dans les matériaux organiques les excitons sont de la forme des excitons de Frenkel [43].

4.3 Dissociation des excitons par transfert de charges :

La dissociation des excitons à l'interface entre le polymère et le fullerène résulte d'un transfert de charges entre ces deux espèces.

Le rendement quantique de séparation des charges photogénérées entre le donneur (D) et l'accepteur (A) est proche de l'unité car le temps de transfert de charge dans ces systèmes est 1000 fois plus rapide que celui d'une recombinaison radiative ou non radiative.

Le transfert d' e^- s'effectue selon la chaîne de réactions suivantes [37]:



Le transfert d'électron peut s'effectuer seulement si:

$$I_D^* - \chi_{Ea} - U_c \leq 0 \quad (I.12)$$

I_D^* est le potentiel d'ionisation de l'état excité du donneur, χ_{Ea} est l'affinité électronique de l'accepteur et U_c est l'énergie coulombienne des radicaux séparés.

Le transfert de trous du fullerène photoexcité au polymère suit les mêmes étapes.

I.7.5 Transport de charges :

Les polymères conjugués diffèrent des matériaux classiques par la nature des porteurs de charges, qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés dans les bandes de semi-conducteurs mais des défauts chargés auto-localisés (polarons et bipolarons). Ces états localisés ont une densité importante et contribuent à la conduction. Cette particularité a une conséquence directe sur les mécanismes de transport, donc la conduction va procéder par sauts « hopping » des porteurs de charges d'un état localisé à un autre plutôt que par propagation cohérente des électrons et des trous dans le réseau cristallin.

Notion du polaron

Dans cette partie nous allons présenter la formation des polarons qui assure le transport de charges dans les semi-conducteurs organiques non dopés. Après la photoexcitation, l'exciton produit peut se désexciter soit par photoluminescence soit par transfert de charge vers la chaîne voisine ou vers le segment voisin de la chaîne conjuguée. Le transfert de charge entraîne une réorganisation de la structure du polymère et la création d'un défaut appelé polaron qui va modifier la structure des bandes d'énergie.

Dans le cas du transfert de charge à la suite de la création d'un exciton, il y aura formation d'une paire de polarons constituée d'un polaron positif et d'un polaron négatif [44] qui correspondent à la formation de charges localisées sur quelques chaînes de polymère ou sur quelques segments conjugués voisins. Cette paire de polarons issue du même exciton est appelée paire géminée. La force d'interaction de la paire de polarons s'étend généralement sur quelques unités seulement. Par exemple la réorganisation de la structure du polythiophène suite à la formation d'un exciton et d'un polaron positif et négatif est présentée sur la Figure I-23.

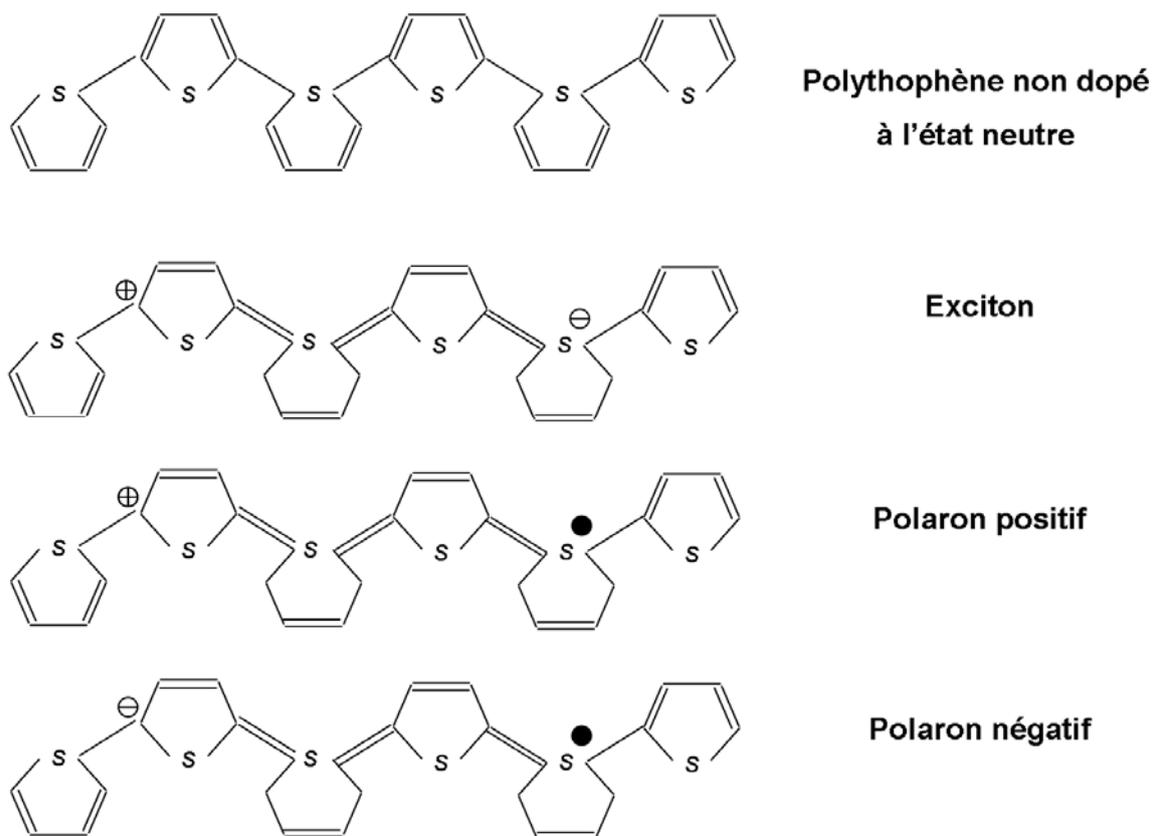


Figure I-23: Formation d'un polaron positif et négatif dans un polythiophène [23]

Après dissociation de l'exciton et formation de la paire de polarons, les charges électriques doivent traverser les couches photoactives pour être collectées aux électrodes. Le transport électronique dans les semi-conducteurs organiques est assuré par le saut des polarons. Le modèle de transport par déplacement des électrons libres de la bande de conduction entre des états délocalisés applicable aux semi-conducteurs inorganiques n'est plus valide. Cette conduction le long de la chaîne de polymère se fait principalement grâce aux liaisons π et la conduction entre différentes chaînes de polymère par le recouvrement des orbitales p_z de plusieurs chaînes voisines. Les électrons participants aux liaisons π présents entre les atomes de carbone de la chaîne carbonée se déplacent à l'intérieur du nuage d'électrons issu des liaisons π et confère aux polymères conjugués leurs propriétés conductrices à l'inverse des électrons de valence participants aux liaisons σ qui assurent la rigidité de la chaîne de polymère.

Les polarons dans les matériaux organiques, sont localisés sur la chaîne. Ainsi, le transport de ces charges se fait par sauts successifs entre états localisés. Ce processus de transport est

complexe et constitue l'explication de la mobilité plus faible des matériaux organiques comparés aux semi-conducteurs classiques. On peut distinguer deux types de conduction [42].

La conduction le long de la chaîne conjuguée est dite **conduction intra-chaîne**. Si la conjugaison des électrons π est suffisamment étendue, alors la mobilité des porteurs est grande. Cependant, l'existence quasi systématique de défauts structuraux entraîne une rupture de la conjugaison et la mobilité peut être considérablement réduite. La longueur de conjugaison le long d'une chaîne de polymère n'est pas suffisante pour assurer elle seule le transport des charges le long d'une chaîne dans un film de polymère. Par conséquent, la conductivité électrique nécessite la contribution d'un transport entre les chaînes de polymère dite **conduction inter-chaîne**. Le transport inter-chaîne est issu du chevauchement des orbitales p_z de deux chaînes voisines, offrant la possibilité aux charges de passer d'une chaîne à une autre. Ce type de sauts (hopping) demande une énergie d'activation plus importante. La conduction inter-chaîne n'est donc possible que si la structure du polymère permet un bon empilement. Or, les polymères ne sont jamais à l'état cristallin et les valeurs de mobilité atteintes pour les polymères sont encore loin de celles des semi-conducteurs inorganiques.

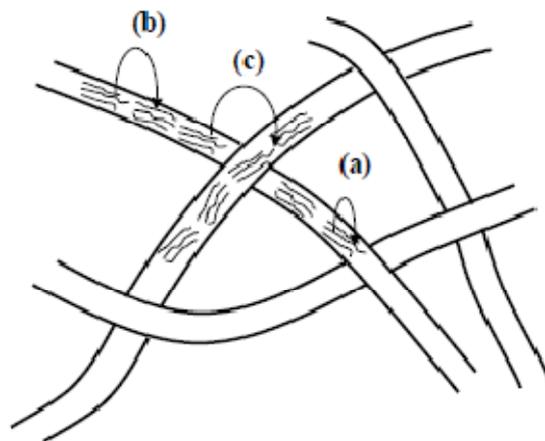


Figure I-25: Schéma décrivant l'effet de la structure du polymère conducteur sur la conduction électrique, (a) conduction intra-chaîne (b) conduction inter-chaînes (c) conduction inter-fibres [42].

Malgré tout, les matériaux organiques peuvent avoir une insuffisance pour être conducteurs ou semi-conducteurs, c'est pour cela on peut les doper avec des métaux pour augmenter leur conductivité.

Processus de dopage des polymères

Le dopage des polymères conducteurs relève d'un processus différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. Les impuretés dopantes appelées dopants ou contre ions, sont introduites à proximité des chaînes de polymères et non insérées dans le réseau cristallin comme pour les semi-conducteurs classiques (figure I-24).

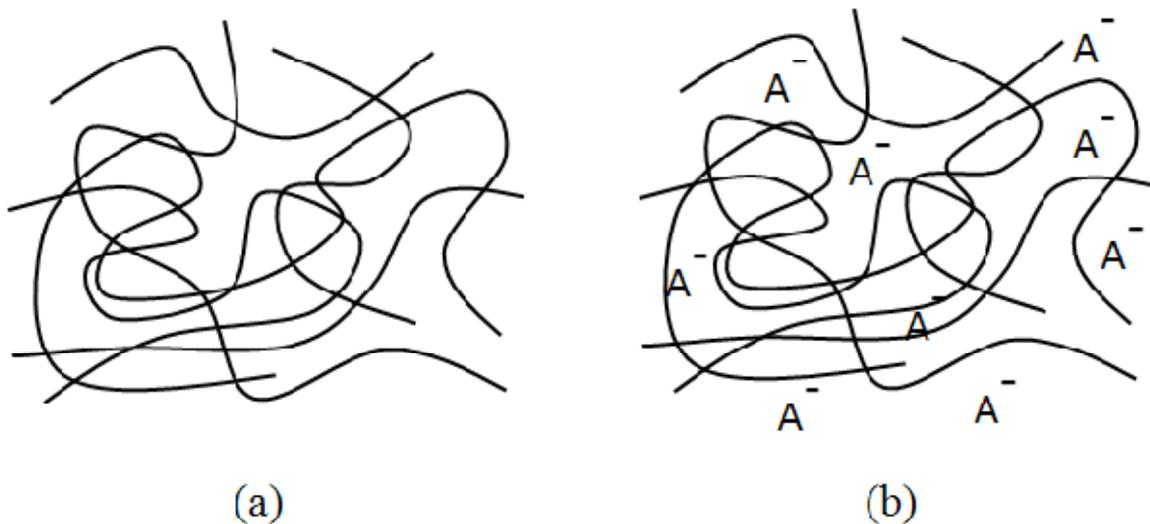


Figure I-24 : Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé (b) polymère conjugué dopé (A^- : contre ion) [42].

Les valeurs de dopage des polymères conducteurs peuvent aller jusqu'à une impureté dopante pour 3 unités monomères. Un tel dopage permet d'augmenter considérablement la conductivité pour atteindre des valeurs comparables à celles des métaux.

L'augmentation du taux de dopage peut donner lieu à une transition métal isolant. [45] Le processus de dopage des polymères conducteurs est réversible puisque les impuretés dopantes ne sont pas liées à la chaîne. Ceci peut conduire à un dé-dopage du polymère et réduire la stabilité de la conductivité dans le temps.

Le dopage de type-n a lieu lorsque les impuretés dopantes sont donneuses d'électrons comme les contre-ions de Li^+ , Na^+ , K^+ . Le dopage est de type-p pour les halogènes (I_2 , Br_2) ou les sels des métaux de transition ($FeCl_3$). Les polymères dopés p sont généralement plus stables à l'air que ceux dont le dopage est de type-n [46, 47].

Le dopage de type-n qui consiste à obtenir un excès d'électrons est bien moins courant que le dopage de type-p ; en effet, l'atmosphère terrestre est riche en oxygène et se présente comme un environnement oxydant. Un polymère dopé de type-n réagit alors avec l'oxygène de l'air et perd les électrons en excès, redevenant neutre. Ainsi, le dopage de type-n implique que le polymère soit maintenu dans un gaz inerte (le plus souvent l'argon).

Il existe différentes méthodes de dopage : le dopage chimique, le dopage électrochimique ou encore le dopage par implantation ionique. Le Dopage chimique peut se faire en phase gazeuse, les agents dopants et le polymère sont alors introduits dans une enceinte sous vide primaire. Ce type de dopage est difficilement contrôlable.

Notion de mobilité des charges électriques

L'arrangement des chaînes de polymères est souvent mal contrôlé lorsque les couches sont obtenues par des techniques de dépôt "bas coût" comme le spin coating. De plus, les couches de polymères conjugués sont composées en majorité de phases amorphes. Il en résulte que les propriétés extrinsèques des semi-conducteurs organiques déposés par spin coating telles que la cristallinité et la morphologie sont moins bonnes que dans les semi-conducteurs inorganiques. Les propriétés électriques des semi-conducteurs organiques dépendent essentiellement de la mobilité des charges électriques. La mobilité des charges électriques (μ) est la vitesse de déplacement des porteurs de charges en présence d'un champ électrique. Cette mobilité est liée à la conductivité par la relation $\sigma = ne\mu$ où n est la densité de porteurs de charges et e est la charge des porteurs. Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la mobilité des charges électriques dans les semi-conducteurs organiques:

- Les mesures par temps de vol consistent à photogénérer des charges électriques en appliquant une impulsion laser très courte de quelques nanosecondes sur la face avant d'une cellule photovoltaïque (coté anode transparente) et de mesurer le temps mis par les charges pour traverser la couche de polymère sous l'application d'une polarisation externe [48]. La mobilité mesurée est égale à $\frac{d^2}{V_a t_{tr}}$ où V_a est la polarisation appliquée (V), d est l'épaisseur du film et t_{tr} est le temps de traversée des charges électriques. L'inconvénient principal de cette méthode de mesure est la nécessité d'utiliser des épaisseurs plus élevées que les épaisseurs des couches utilisées dans les

cellules photovoltaïques car le temps de traversée des charges électriques doit être beaucoup plus long que la durée de vie des charges.

- La mesure CEPV (Carrier Extraction by Pulsed Voltage) [49] est réalisée dans les mêmes conditions que la mesure par temps de vol. La particularité de cette méthode est l'application d'un délai très court entre l'impulsion laser et la polarisation externe. Ce délai permet de faire varier le temps entre la photogénération des charges et la mesure du photocourant sous polarisation externe et laisse libre les porteurs de charges de se relaxer avant leur extraction.
- La méthode SCLC (Space Charge Limited Current) qui consiste à ajuster, dans la zone de transport de charges limitée par la charge d'espace (SCLC), la courbe $J(V)$ modélisée avec l'équation de Mott et Gurney (I.13) avec la courbe expérimentale.

$$J = \frac{9\epsilon\epsilon_0 \mu_p}{8L^3} V_a^3 \quad (\text{I.13})$$

Avec V_a la polarisation appliquée et ϵ_0 et ϵ qui sont respectivement la permittivité du vide et du semi-conducteur organique. La mobilité dépend de la morphologie des couches et de la présence de défauts structuraux ou d'impuretés. La mobilité des porteurs de charges est plus faible dans les longues chaînes de polymères que dans les petites molécules. Par exemple la mobilité des électrons dans le PCBM est de $3.10^{-7} m^2.V^{-1}.s^{-1}$ et celle des trous dans le P3HT est de $2.10^{-8} m^2.V^{-1}.s^{-1}$ [22]. La faible valeur des mobilités des charges électriques dans les matériaux organiques limite l'épaisseur des couches organiques à une centaine de nanomètres environ.

Le rendement de conversion externe de la cellule (η_{QE}) est limité par les recombinaisons de charges électriques. La recombinaison des charges électriques dans les matériaux organiques est à l'origine de nombreuses études [21, 50, 51, 52]. Aujourd'hui deux types de mécanismes de recombinaisons ont été identifiés dans les couches organiques. On distingue la recombinaison entre charges issues du même exciton, c'est à dire la recombinaison des charges géminées et la recombinaison des charges non géminées qui concerne tous les autres cas (comme la recombinaison entre un électron et un trou lors de l'étape de transport des charges électriques jusqu'aux électrodes). La nature des recombinaisons des charges, géminée ou non géminée, dans les couches organiques est encore le sujet de nombreux débats.

L'étude des phénomènes de transport dans les polymères est toujours une source de travaux importants. Il n'existe pas à ce jour de théories générales sur les propriétés de conduction dans les polymères conducteurs mais on peut essayer de dégager un certain nombre d'éléments essentiels à la compréhension des phénomènes de transport dans les polymères.

Le transport des charges est caractérisé par la valeur de la mobilité μ définie par le rapport entre la vitesse moyenne des charges et le champ électrique appliqué.

Dans les réseaux interpénétrés, la mobilité des porteurs de charges est affectée par la densité de pièges ou de défauts dans les matériaux et par la taille des domaines formés par le donneur et l'accepteur, la mobilité des trous dans les polymères conjugués est généralement plus faible que celle des électrons dans les fullerènes.

Les conditions de dissociation des excitons et de transport de charges dans les mélanges interpénétrés imposent $L < 2 L_{diff}$ et des chemins de percolation doivent relier les domaines de phases aux Électrodes

La morphologie des couches de mélange interpénétré va dépendre essentiellement des conditions expérimentales comme la nature du solvant, la proportion massique entre les deux matériaux de type n et p et la température du recuit.

I.7.6 Recombinaison et pièges :

Plusieurs processus entrent en compétition avec la formation des porteurs de charges et contribuent ainsi à la diminution du photocourant. Certains processus peuvent se produire juste après la photoexcitation tels que la photoluminescence ou la recombinaison bimoléculaire (un électron d'un exciton se recombine avec un trou appartenant à un autre exciton...) alors que d'autres peuvent se produire pendant le transport de charges (pièges et SCLC (Space Charge Limited Current)) [40].

Piégeage :

L'origine des pièges dans les polymères peut être attribuée aux impuretés, aux défauts sur la chaîne polymère ou à la présence de l'oxygène. Dans le PPV, la réaction de l'oxygène avec le groupe vinylène 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 entraîne une dissociation inefficace de l'exciton [40]. 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 donc d'augmenter le nombre de 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.

Recombinaison en surface:

Les défauts ou les impuretés à l'intérieur ou à la surface du semi-conducteur provoquent la recombinaison. Etant donné que la surface de la cellule solaire constitue une sévère perturbation du réseau cristallin, les surfaces de la cellule solaire sont un site de recombinaison particulièrement élevé. Le taux de recombinaison élevé dans le voisinage d'une surface vide cette région de porteurs minoritaires. Une région localisée de faible concentration des porteurs provoque les porteurs à circuler dans les environs de cette région, les régions de concentration élevés. Par conséquent, le taux de recombinaison en surface est limité par la vitesse à laquelle les porteurs minoritaires se déplacent vers la surface. Un paramètre appelé " vitesse de recombinaison en surface ", en unités de cm/s, est utilisé pour spécifier la recombinaison à la surface. Dans une surface sans recombinaison, la circulation des porteurs vers la surface est égale à zéro, et par conséquent la vitesse de recombinaison en surface est égale à zéro. Dans une surface avec une recombinaison infiniment rapide, le mouvement des porteurs vers cette surface est limitée par la vitesse maximale qu'ils peuvent atteindre, et pour la plupart des semi-conducteurs est de l'ordre de 1×10^7 cm / sec.

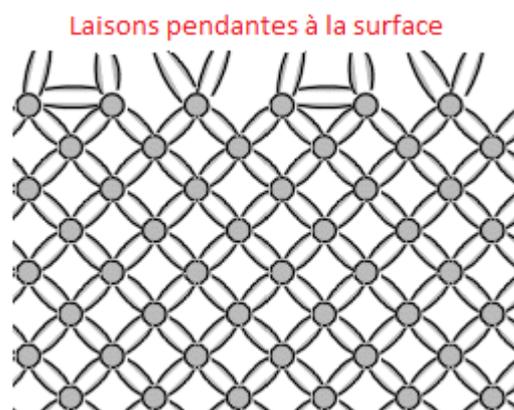


Figure I-26 : Les liaisons pendantes à la surface du semi-conducteur entraînent un taux élevé de recombinaison locale [87].

Les défauts à une surface de semi-conducteur sont provoqués par l'interruption de la périodicité du réseau cristallin, ce qui provoque des liaisons pendantes sur la surface du semi-conducteur. La réduction du nombre de liaisons pendantes, et par conséquent une recombinaison en surface, est obtenue par la croissance d'une couche sur le dessus de la surface du semi-conducteur, qui lie une partie de ces liaisons pendantes. Cette réduction des liaisons pendantes est connue comme passivation de la surface.

I.8 Conclusion:

La conversion de photons en charges électriques est réalisée au cours de plusieurs étapes qui ont chacune un rôle déterminant dans l'efficacité finale de conversion photoélectrique de la cellule. La compréhension du mécanisme de chaque étape est essentielle pour décrire le principe de conversion photoélectrique globale de cellules photovoltaïques organiques.

Les mécanismes de transport de charges ainsi que les modèles choisis pour la résolution du problème seront traités dans le chapitre suivant.

Chapitre II

Choix du modèle pour la résolution du
problème

II. Choix du modèle pour la résolution du problème

II.1 Introduction :

L'étude des phénomènes de transport dans les polymères est toujours une source de travaux importants. Il n'existe pas à ce jour de théories générales sur les propriétés de conduction dans les polymères conducteurs mais on peut essayer de dégager un certain nombre d'éléments essentiels à la compréhension des phénomènes de transport dans les polymères.

La modélisation des cellules solaires nano-structurées n'est pas facile, et ce pour trois raisons : (i) La géométrie de la nanostructure est très compliquée. (ii) L'ampleur des phénomènes essentiels qui se produisent est très faible : les distances typiques pour les phénomènes dans une cellule solaire organique ne sont que de quelques nm. (iii) Dans les cellules solaires organiques le processus moléculaire d'excitation, injection, transfert de charge et de recombinaison dépassent le cadre de la physique des semi-conducteurs solides classiques.

En dépit de ces difficultés, nous croyons que les principes sur lesquels le logiciel de simulation existant est basé restent valables, puisque ces principes sont basés sur des lois physiques universelles : un champ électrique est causée par une charge électrique (l'équation de Poisson, lois de conservation et les lois de continuité) c'est ce qu'on appelle les «équations semi-conductrices», mais leur validité est universelle. Ce qui n'est pas universel, et même spécifiques à chaque cellule, sont des relations correctes pour la charge, la recombinaison, le courant... (C'est ce qu'on appelle les équations constitutives) et de trouver les valeurs des paramètres fiables pour la description de la cellule.

Dans ce chapitre, nous exposons notre problématique, puis nous présentons des différents modèles utilisés pour modéliser la caractéristique courant-tension $J(V)$ des cellules solaires nano-structurées et explorer le transport des porteurs de charges dans ces dispositifs. Nous souhaitons que le modèle choisi nous mène aux relations entre les propriétés des matériaux et les caractéristiques électriques de la cellule. L'objectif important est d'étudier l'effet de la mobilité des porteurs de charges et la vitesse de recombinaison en surface des porteurs majoritaires et minoritaires sur les performances et les caractéristiques principales de la cellule photovoltaïque, la tension en circuit-ouvert V_{oc} , le courant de court-circuit J_{sc} , le

facteur de forme FF et bien sûr l'efficacité . En outre, par ces modèles, nous voulons comprendre les processus physiques internes qui se produisent dans les cellules et comprendre les causes des problèmes et, si possible, fournir des lignes directrices pour améliorer l'efficacité des cellules solaires.

II.2 Problématique :

L'utilisation des semi-conducteurs organiques pour la fabrication des cellules solaires est d'avantage d'actualité. Beaucoup de recherches et résultats ont montré [27-32] que le rendement peut être amélioré par diverses techniques. Le principe de conversion des cellules photovoltaïques organiques fait intervenir plusieurs étapes spécifiques comme l'absorption des photons, la génération, la diffusion, la dissociation des excitons et le transport des charges. La compréhension de ces étapes est un élément essentiel pour le développement des cellules photovoltaïques organiques. C'est dans la poursuite de cet objectif que les travaux décrits dans ce mémoire de thèse ont été réalisés.

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de la mobilité des porteurs de charges et de la vitesse de recombinaison en surface dans les cellules solaires organiques à base de mélange poly (3-hexylthiophene) (P3HT) et phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM). Dans ce qui suit nous allons présenter divers modèles qui pourront nous aider à résoudre notre problème.

II.3 Modélisation des cellules photovoltaïques nano-structurées (organiques)

Les phénomènes les plus importants d'une cellule solaire nano-structurée auront lieu sur une échelle microscopique (ou même nanoscopique), à la limite entre le matériau de type-n et de type-p. un photon est absorbé et donne lieu à une paire électron-trou (e-h) (avec ou sans la formation d'un exciton comme une étape intermédiaire).

L'environnement microscopique dans lequel ces processus se déroulent est appelé "cellule unitaire". Pour la cellule solaire macroscopique, nous considérons une séquence de plusieurs cellules unitaires, cette séquence constitue deux réseaux distincts, l'un pour les électrons et l'autre pour les trous.

Ces modèles sont applicables à un large éventail de cellules solaires nano-structurées. Nous décrivons d'abord la cellule unitaire à l'échelle microscopique. Ensuite nous décrivons deux

modèles qui utilisent cette cellule unitaire sur une échelle macroscopique : le modèle de réseau (NM) et le modèle du milieu effectif (EMM) que nous avons choisi pour notre travail ainsi que le modèle théorique (Drift-diffusion) qui est basé sur des lois physiques universelles dont les principes sur lesquels le logiciel de simulation existant est basé.

II.3.1 La cellule unitaire:

II.3.1.1 Simplification de la structure complexe:

Une cellule solaire nano-structurée (par exemple une cellule solaire hétérojonction en vrac organique) est un enchevêtrement compliqué à travers le mélange de la matière de type-p et de type-n (voir chapitre I). Ces deux matières sont reliées électriquement à leur propre réseau qui est en contact avec une électrode, et s'étend sur presque toute la cellule.

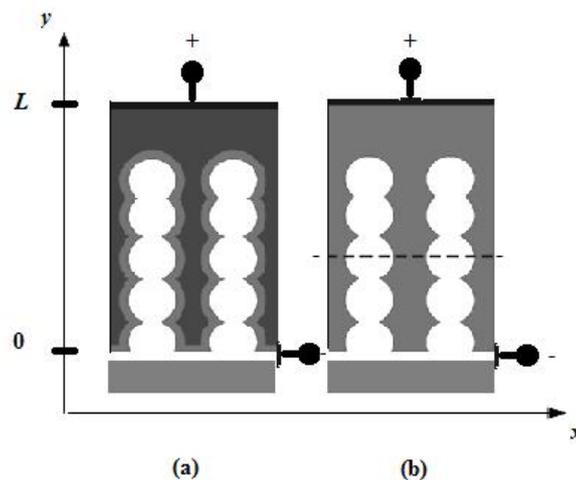


Figure II-1: Simplification de la structure complexe d'une cellule solaire nano-structurée. (a) Cellule solaire à colorant ; (b) Cellule solaire à l'état solide ou cellule à hétérojonction en vrac organique. Le long de la ligne pointillée, il y a un ordre périodique nanométrique de matériau de type-n (en blanc) et de type-p (en gris) [53].

Si nous voulons une telle modélisation de la structure complexe, nous devons d'abord faire quelques simplifications. Nous simplifions le réseau interpénétré n-p (voir Figure I-14), par la géométrie de la Figure II-1. Dans une cellule solaire sensibilisée par un colorant ("dye sensitized solar cell" DSSC) l'électrolyte conducteur est un contact presque parfait avec les grains colorant de TiO_2 individuels. Ainsi, l'idéalisation de l'ordre aléatoire des grains de TiO_2 conduit à la structure de la Figure II-1 (a). Pour les cellules solides à base de TiO_2 , nous

utilisons la structure de la Figure II-1 (b), car il n'y a pas d'absorbeur séparé (colorant). De plus, la géométrie des cellules à hétérojonction en vrac organiques peut être simplifiée par la structure de la Figure II-1 (b). Le long de la ligne pointillée de la Figure II-1 (b), il y a dans cette simplification un ordre périodique nanométrique de matériau du type-n et de type-p.

La morphologie le long de la ligne brisée de la Figure II-1 peut être simplifiée davantage comme le montre la Figure II-2. En raison de la périodicité de la structure, nous pouvons définir la cellule unitaire entre les lignes pointillées dans la Figure II-2. Sur ces lignes des conditions aux limites de type Neumann s'appliquent pour le potentiel électrostatique $\Phi(x)$, soit $\frac{d\Phi}{dx} = 0$ à $x = 0$, et aucun courant ne circule à travers ces lignes dans la direction x . En outre, la densité de charge $\rho(x)$ et le potentiel électrostatique $\Phi(x)$ d'un tel agencement périodique d'un matériau de type-p et n sont indiqués dans la Figure II-2, dans des conditions d'équilibre, i.e. aucune tension appliquée $V = 0$ V, et dans l'obscurité. Le diagramme de bande d'énergie est obtenue en reflétant le diagramme de $\Phi(x)$ et le déplacement vers le bas dans un matériau d'une énergie E_c et $+E_g$, où χ l'affinité électronique et E_g la largeur de la bande interdite du matériau:

$$E_c(x) = -q\Phi(x) - \chi(x) \quad (\text{II.1})$$

$$E_v(x) = -q\Phi(x) - \chi(x) - E_g(x) \quad (\text{II.2})$$

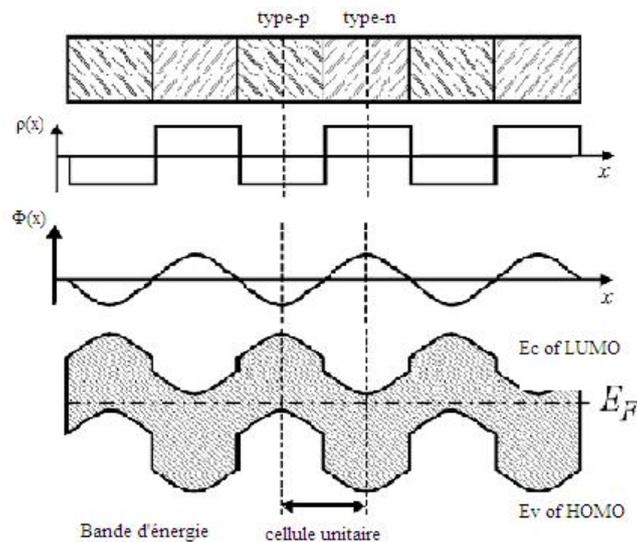


Figure II-2: L'arrangement périodique d'un matériau de type-n et p.

La cellule unitaire est représentée par les lignes en pointillés. La densité de charge $\rho(x)$, le potentiel électrostatique $\Phi(x)$, et le diagramme de bande d'équilibre sont indiquées [53].

Comme mentionné dans le chapitre I, dans les structures organiques la bande de conduction E_c doit être remplacé par le niveau d'énergie LUMO et la bande de valence E_v par le niveau d'énergie HOMO.

II.3.1.2 Cellule solaire unitaire à bande plate :

La première étape de la modélisation macroscopique d'une cellule solaire est de calculer les caractéristiques $J(V)$ d'une cellule unitaire. Sur le plan analytique, ce n'est pas facile, parce que, en raison des dimensions réduites, les concepts classiques photovoltaïques ne s'appliquent pas aux (par exemple, le concept de la couche d'ozone, une région quasi-neutre, la diffusion des minoritaires, ...). Aussi les calculs numériques sont problématiques pour les simulateurs solaires comme SCAPS [32] et le PC-1D [54], car il n'existe pas de conditions aux limites de type Neumann qui sont mises en œuvre. Nous pouvons, cependant, utiliser un rapprochement facile, basé sur le fait qu'il n'y a presque pas de chute de potentiel électrostatique entre la cellule unitaire qui est le suivant: la cellule unitaire est essentiellement une cellule à bande plate «flat-band cell» [55].

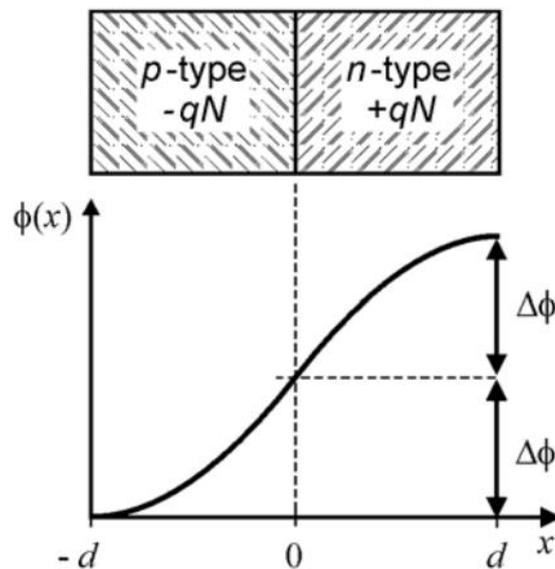


Figure II-3: Une cellule unitaire avec des conditions aux limites périodiques ($\phi = 0$ / $x = 0$ à $x = \pm d$), et une chute de potentiel électrostatique $\Delta\phi$ de chaque côté. La zone-p ($-d < x < 0$) a une densité de charge $-qN$. La zone-n ($0 < x < d$) a une densité de charge $+qN$.

Tout d'abord, nous faisons cette affirmation en considérant une cellule unitaire ayant une densité de charge $-qN$ dans la partie de type-p et $+qN$ dans la partie de type-n de la cellule unitaire symétrique (Figure II.3). Lorsque $x = 0$ à $x = -d$ et $x = d$, alors la chute de potentiel sur chaque partie est donné par:

$$\Delta\Phi = \frac{qNd^2}{2\epsilon_s\epsilon_0} \quad (\text{II.3})$$

Avec ϵ_s la permittivité relative de ces deux matériaux. La Figure II.4 montre la relation entre la densité de porteurs de charge N et l'épaisseur d pour $\epsilon_s = 3$ fixe. La chute de potentiel à travers la cellule unitaire peut être négligée lorsqu'elle est plus petite que la tension thermique, $< kT/q$, et les bandes d'énergie sont sensiblement planes dans la direction x . Toutes les cellules unitaires avec les valeurs (N, d) dans la zone ombrée de la Figure II.4 peuvent donc être considérées comme des cellules à bandes plates. La plupart des cellules solaires nanostructurées sont situés dans la zone ombrée.

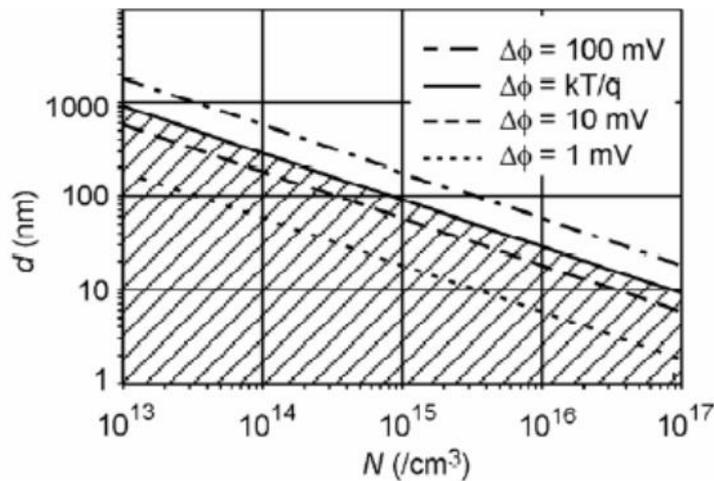


Figure II-4: La relation entre la densité de porteurs de charge N et l'épaisseur d d'une chute de potentiel $\Delta\phi$, calculés avec l'Eq. (II.3), et $\epsilon_s = 3$. Toutes les cellules unitaires avec les valeurs (N, d) dans la zone ombrée, en dessous du seuil $\Delta\phi = kT/q$, peut être considéré comme des cellules solaires à bandes plates [53].

II.3.1.3 Diagramme de bandes d'énergie d'une cellule solaire à bande plate :

Le diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à bande plate peut être construit comme indiqué dans la Figure II.5. En utilisant un absorbeur très mince sur un grain de type-p

TiO₂, mais les mêmes principes s'appliquent à toutes les cellules solaires nano-structurées, comme la cellule solaire organique.

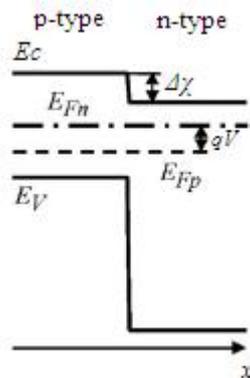


Figure II-5: L'approximation de bande plate d'une cellule unitaire nano-structurée dans une structure périodique de la zone-n et la zone-p.

Dans cette approximation de cellule à bandes plates, la bande de conduction et de valence sont plates. Il n'y a qu'une seule discontinuité au niveau de la jonction, imposée par la différence de l'affinité électronique et de la bande interdite E_g entre les deux matériaux: cela résulte de Eq. (II.1). On prend l'affinité électronique $\chi = \chi_{n\text{-type}} - \chi_{p\text{-type}}$, qui est applicable pour le p-type et le n-type. Dans la littérature les valeurs données pour χ jusqu'à 0,7 eV [50]. Également, à la fois les niveaux de Fermi (ou des potentiels électrochimiques) E_{Fn} et E_{Fp} sont plates, puisqu'on a supposé qu'il n'y a pas un courant qui circule dans la direction x dans la cellule à bandes plates unidimensionnel, à l'exception du courant à travers la jonction J_d . Ce courant est causé par la différence qV_d entre les niveaux de Fermi, avec V_d «la tension appliquée» dans la cellule unitaire.

On utilise une nouvelle simplification et on suppose que le p-type est un matériau présentant seuls les trous, et que par conséquent la concentration d'électrons peut être négligée en toutes circonstances. De manière analogue, nous considérons que le n-type est un matériau présentant seuls les électrons, et que la concentration des trous peut toujours être négligée. Pour le n-type est justifiée par la grande bande interdite $E_g > 3$ eV. Dans les matériaux organiques photovoltaïques, dont la plupart des polymères et des fullerènes, cette hypothèse est justifiée puisque la plupart des matériaux sont conducteurs d'électrons ou des trous. Cette dernière simplification implique que la position de $E_{Fn}(\text{p-type})$ et $E_{Fp}(\text{n-type})$ est sans importance, nous devons connaître seulement $E_{Fp}(\text{p-type})$ et $E_{Fn}(\text{n-type})$. Nous savons déjà que:

$$E_{Fn}(n \text{ type}) - E_{Fp}(p \text{ type}) = qV \quad (\text{II.4})$$

Afin de déterminer une position pertinente des deux niveaux de Fermi, nous exprimons que la charge totale doit être nulle dans la cellule unitaire d'une structure périodique.

Nous illustrons cela dans le cas le plus simple, où les deux couches ont la même épaisseur ($d^{n\text{-type}} = d^{p\text{-type}}$), et dans lequel la densité effective d'états est la même pour les deux matériaux, et pour les deux porteurs de charge ($N_V^{n\text{-type}} = N_C^{n\text{-type}} = N_V^{p\text{-type}} = N_C^{p\text{-type}}$). Une formulation générale n'est pas un problème, mais ne contribue guère quelque chose de nouveau.

Dans une cellule $pn+$ (avec $N_D^{n\text{-type}} \gg N_A^{p\text{-type}}$), les trous peuvent être négligés dans le n-type, ainsi que les électrons et les trous dans le p-type. La condition de neutralité est alors:

$$\begin{aligned} N_A^{p \text{ type}} + n^{p \text{ type}} - p^{p \text{ type}} &= N_D^{n \text{ type}} - n^{n \text{ type}} + p^{n \text{ type}} \\ N_A^{p \text{ type}} &\approx N_D^{n \text{ type}} - n^{n \text{ type}} \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

$$E_C(n \text{ type}) - E_{Fn}(n \text{ type}) = kT \ln \left(\frac{N_C^{n \text{ type}}}{N_D^{n \text{ type}}} \right)$$

Dans une cellule $p^+ n$ (avec $N_A^{p\text{-type}} \gg N_D^{n\text{-type}}$), les électrons peuvent être négligés dans le p-type, ainsi que les électrons et les trous dans le n-type. La condition de neutralité est alors:

$$\begin{aligned} N_A^{p \text{ type}} + n^{p \text{ type}} - p^{p \text{ type}} &= N_D^{n \text{ type}} - n^{n \text{ type}} + p^{n \text{ type}} \\ N_A^{p \text{ type}} - p^{p \text{ type}} &\approx 0 \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

$$E_{Fp}(p \text{ type}) - E_V(p \text{ type}) = kT \ln \left(\frac{N_V^{p \text{ type}}}{N_A^{p \text{ type}}} \right)$$

Avec N_A est la densité effective d'état de l'accepteur, N_D la densité effective d'état du donneur, N_C celle de la bande de conduction, N_V celle de la bande de valence.

Les simulations montrent que les règles de base dans les équations (II-5) et (II-6) restent valables dans l'éclairage: la cellule unitaire reste une cellule à bandes plates, i.e. le potentiel électrostatique et la bande de conduction reste constants sur la position x de la cellule.

La position des niveaux de Fermi des minoritaires (E_{Fn} à la région- p et E_{Fp} à la région- n), cependant, elle est déterminée par l'intensité de l'éclairage et la tension V_d appliquée.

II.3.2 Modèle de réseau (NM) :

Dans le modèle de réseau (NM) [56], nous découplons les effets à l'échelle microscopique (nm) et macroscopique (μm).

A l'échelle microscopique, on simplifie la géométrie tridimensionnelle complexe des deux réseaux interpénétrés par l'exécution d'un agencement quasi-périodique d'un semi-conducteur de type- n et un semi-conducteur de type- p , qui constitue la «cellule unitaire». Nous avons montré avant, en raison des conditions aux limites périodiques, que les cellules unitaires nanométriques à champ libre sont appelées cellules à bande plate : l'écart total de la bande interdite peut être complètement négligé [57, 58] ; la bande de conduction et la bande de valence sont plates, ainsi que les deux niveaux de Fermi (ou potentiels électrochimiques) E_{Fn} et E_{Fp} .

A l'échelle macroscopique, nous simplifions les deux réseaux interpénétrés à un réseau électrique. Dans une vraie cellule solaire nano-structurée à l'état solide, un réseau tridimensionnel de type- n est en contact électrique avec une électrode. Le réseau de type- p forme un réseau complémentaire qui établit un contact de l'électrode opposée. Pour garder le modèle gérable, nous simplifions les deux réseaux à une dimension. Nous obtenons le réseau illustré dans la Figure II.6. Chaque diode de la ligne représente une cellule unitaire à bandes plates périodique que nous venons de décrire. Les résistances représentent la percolation dans le p -réseau (en haut) et dans le n -réseau (en bas). Deux diodes de contact décrivent des barrières de Schottky possibles au niveau des électrodes. Les contacts pour les porteurs de charge majoritaires sont décrits par une résistance de contact en parallèle avec une diode de barrières de Schottky. Les minoritaires, qui entrent en contact avec l'électrode, sont présentés par une résistance de shunt (Figure II.6). De cette façon, nous avons créé un modèle physique avec le NM pour une petite cellule unitaire (échelle nanométrique) et un modèle de réseau phénoménologique de la géométrie de la structure tridimensionnelle complexe (échelle macroscopique).

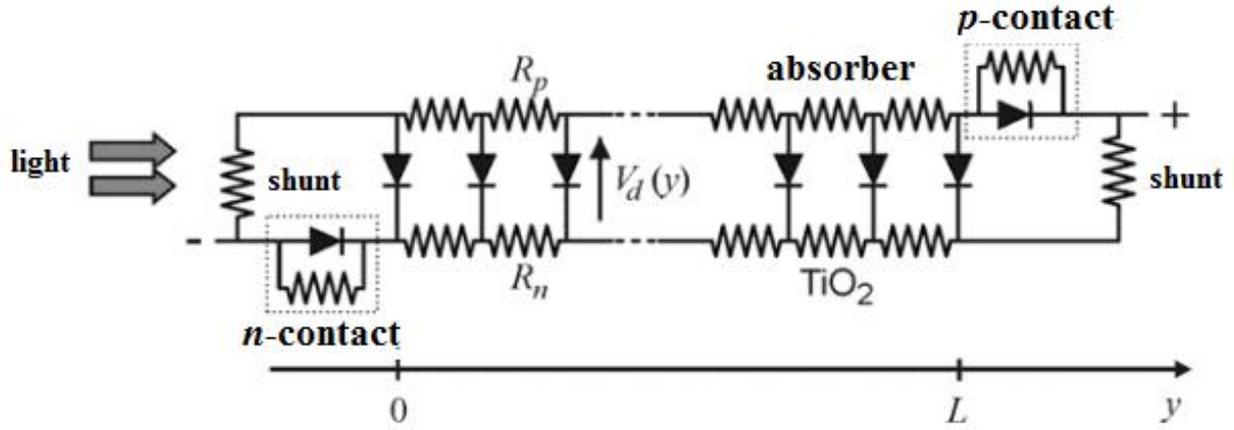


Figure II-6: Un réseau unidimensionnel de cellules unitaires, représenté par les diodes, est utilisé pour simuler une cellule solaire nano-structurée macroscopique.

Les tensions des nœuds du réseau électrique supérieure dans la Figure II.6 représentent les niveaux de Fermi E_{Fp} (ou potentiels électrochimiques) dans la région p de la cellule unitaire. Les tensions des nœuds dans le réseau inférieur représentent les niveaux de Fermi E_{Fn} de la région n de la cellule unitaire. Nous appliquons l'équation (II.4) à n'importe quelle position y du réseau: la tension $V_d(y)$ local sur une diode de réseau à la position y est:

$$V_d(y) = \frac{1}{q} \left(E_{Fn}^{n\ type(TiO_2)} - E_{Fp}^{p\ type(abs)} \right) |_{cellule\ unitaire\ à\ la\ position\ y} \quad (II.7)$$

La tension des nœuds dans la branche n est en fait égal à $V_n(y) = -E_{Fn}^{n\ type}(y)/q$, et la tension des nœuds dans la branche p est égal à $V_p(y) = -E_{Fp}^{p\ type}(y)/q$. Le signe négatif et le facteur $1/q$ sont nécessaires parce que E_F représente l'état d'énergie des électrons, et non pas un potentiel électrique.

Les résistances constantes représentent le transport par la dérive et la diffusion, puisque la chute de tension $V_d(y_1) - V_d(y_2)$ dans le réseau représente un gradient de niveau de Fermi dans la situation physique. Les courants limités par le transport de charge d'espace nécessiterait un ajustement des lois $I-V$ pour les résistances, i.e. $I \sim V^2 / d^3$, où d est la longueur de la résistance.

Dans la description du réseau, toutes les autres quantités physiques telles que le potentiel électrostatique ϕ , les concentrations des électrons et des trous n et p dans la cellule unitaire et les densité de courant des électrons et des trous sont perdus et inclus dans la loi courant-tension des diodes et des résistances. En outre, l'étape intermédiaire dans les cellules solaires organiques, dans laquelle les excitons sont créés et dissocié, a été perdue.

Lorsque les diodes de Shockley idéales sont utilisés dans le NM, le courant de la diode sous illumination est donnée par:

$$J_d = J_S(y) \left[\exp\left(\frac{qV_d(y)}{kT}\right) - 1 \right] - J_L(y) \quad (\text{II.8})$$

Où J_S est le courant d'obscurité et J_L est le courant sous éclairage. Le courant sous illumination dépend de la position parce que nous supposons que l'absorption de la lumière diminue à mesure que $\exp(-\alpha y)$, où y est la distance au plan d'incidence de lumière et α le coefficient d'absorption. Le premier terme de l'équation (II.8) se rapporte à la recombinaison $U(y)$, la seconde à la génération $G(y)$ des paires électron-trou. Compte tenu du fait que :

$$n(y) \cdot p(y) = n_i^2 \cdot \exp\left(\frac{E_{Fn}(y) - E_{Fp}(y)}{kT}\right) \quad (\text{II.9})$$

Le terme de recombinaison dans l'équation (II.8) ne représente que des mécanismes de recombinaison physiques qui sont proportionnels au $pn - n_i^2$ (avec n_i la densité de porteur intrinsèque). Cela signifie que la recombinaison radiative ou seulement directe, est correctement représenté dans ce modèle décrite par :

$$U_{rad} = \alpha(pn - n_i^2) \quad (\text{II.10})$$

La loi de diode simple par exemple ne représente pas de recombinaison Auger, car elle est décrite par :

$$U_{Aug} = C_n n^2 p + C_p n p^2 \quad (\text{II.11})$$

Avec C_n et C_p des constantes. Dans les cellules solaires au silicium le mécanisme dominant est la recombinaison de Shockley-Read-Hall (recombinaison via les centres de pièges ou les niveaux de défauts) est donné par:

$$U_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{c_p(n + n_t) + c_n(p + p_t)} \quad (\text{II.12})$$

Avec c_n et c_p des constantes ; n_t et p_t sont les concentrations d'électrons et de trous, si le niveau de Fermi serait situé à la position des niveaux de défauts E_t . De ce fait, il devient clair que les diodes de Shockley idéales peuvent représenter ce genre de recombinaison, mais seulement si $n_t \gg n$ et $p_t \gg p$ qui est le cas si les centres de pièges sont à proximité de la bande de valence ou à la bande de conduction. En raison de la présence suspectée de nombreuses défaillances des interfaces de cellules nano-structurées, En raison de l'abondance supposée de centres de pièges aux interfaces des cellules solaires nano-structurées, également la recombinaison d'interface est représenté par des diodes Shockley idéales, car alors, en général, l'expression compliquée pour la recombinaison d'interface elle-même simplifie l'expression de la recombinaison SRH connue Eq. (II.12). D'autres mécanismes de recombinaison spécifiques exigent les lois de diodes plus élaborées.

Les cellules solaires sont éclairés le long d'un côté, ce qui veut dire que, plus la lumière pénètre dans la cellule, le moins de courant et de tension générée par les cellules unitaires. L'avant des cellules unitaires (la plus exposée) génèrent plus de puissance que l'arrière, les cellules unitaires moins exposés. Idéalement, tous les flux des cellules unitaires sont additionnés pour obtenir le flux lumineux total. Cependant, les tensions en circuit ouvert ne sont pas ajoutées, mais sont plutôt moyenne. C'est une différence essentielle avec la cellule solaire classique.

II.3.3 Modèle du milieu effectif (EMM):

Les théories des milieux effectifs sont des modèles physiques permettant d'estimer les propriétés effectives (i.e. macroscopiques) d'un milieu en fonction des propriétés locales de chaque constituant, et d'un certain nombre d'informations sur la microstructure telle la concentration de chaque phase. Les premières théories remontent au XIXe siècle et sont dues à Mossoti, Maxwell, Poisson ou encore Lorentz. Le but de ces modèles est de fournir soit des bornes pour le comportement effectif du milieu à grande échelle, soit des approximations du comportement effectif. Les bornes sont optimales lorsqu'il existe une microstructure particulière qui réalise exactement le modèle physique. On évalue les "bonnes" propriétés de ces théories en les confrontant à d'autres résultats théoriques, calculs analytiques et numériques, comportement à la percolation, etc.

Des exemples de problèmes physiques sont : les problèmes de conductivité (milieux diélectriques), mécaniques, magnétiques, thermiques etc. comportant des phases de

conductivité, d'élasticité, coefficients thermiques etc. variables. Ces problèmes sont en général très difficiles à résoudre (systèmes d'équations aux dérivées partielles) et du point de vue des applications pratiques, il n'est pas nécessaire de tenir compte de l'ensemble des degrés de liberté de ces systèmes. Le problème est en général non-linéaire et anisotrope [88].

Pour les cellules solaires nano-structurées, Une autre méthode que le NM est le modèle du milieu effectif (EMM). Dans ce modèle, la nanostructure p-n est représentée par une seule couche semi-conductrice [33, 34, 56, 59] (Figure II.7), qui est ensuite utilisée comme base dans un simulateur de cellule solaire standard, telles que par exemple. SCAPS.

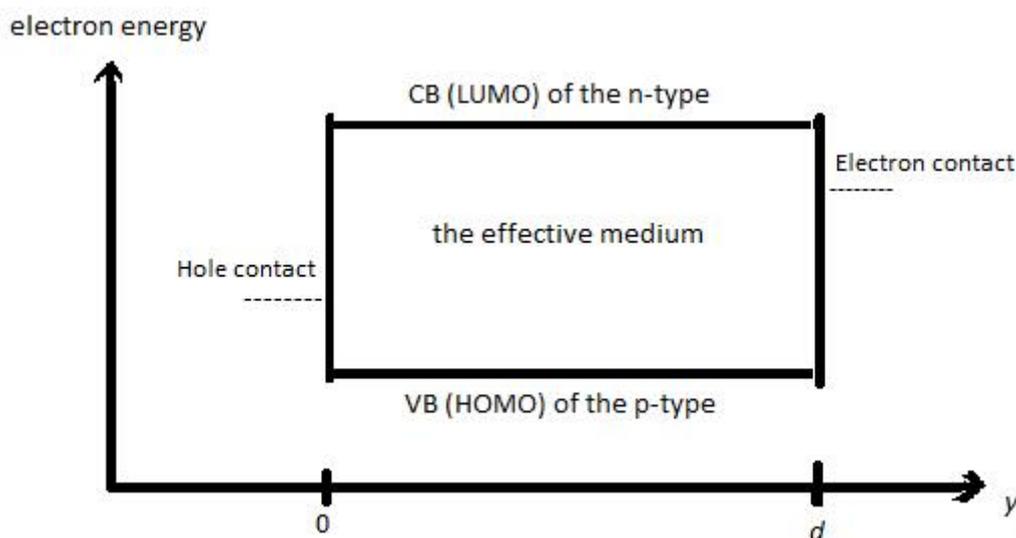


Figure II-7: Schéma du modèle du milieu effectif (EMM)

Nous considérons des contacts sélectifs, c'est à dire un contact accepte uniquement les électrons, l'autre accepte uniquement les trous, qui va créer la force motrice de la séparation des paires électron-trou. Le milieu effectif se caractérise par une "moyenne" des propriétés des matériaux n- (e.g. PCBM) et p- (e.g. P3HT).

Le milieu effectif a une bande de conduction du matériau de type-n ou LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de l'accepteur dans une cellule solaire hétérojonction en vrac, et une bande de valence du matériau du type-p ou HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du donneur dans une cellule solaire hétérojonction en vrac (Figure II.7). Dans le milieu effectif, toutes les propriétés sont liées aux porteurs de charges soit n ou p ainsi, les paramètres tels que la mobilité μ_n , l'affinité électronique, la constante de diffusion D_n et la

densité efficace des états N_c de la bande de conduction ou la LUMO sont ceux de la partie n (TiO_2 dans une cellule solaire à colorant à l'état solide ou d'un dérivé du fullerène par exemple le PCBM dans une cellule solaire organique). Tandis que les propriétés liées aux trous sont ceux de la partie p (une combinaison de colorant/électrolyte dans une cellule à colorant liquide, ou un polymère tel que les dérivés de PPV comme le MDMO-PPV, MEH-PPV et aussi le P3HT) tels que μ_p , D_p et N_v . Les propriétés liées aux non-porteurs, tels que la constante diélectrique ϵ_s et la constante d'absorption α sont influencés par les deux matériaux.

Pour calculer les caractéristiques du milieu effectif, tous les paramètres sont introduites dans un simulateur de cellule solaire tel que, par exemple SCAPS. De cette façon, on peut aussi faire différentes couches du milieu effectif dans la structure de la cellule, ou même de créer une structure échelonnée dans la direction y de la cellule solaire.

Enfin, notons que l'étape intermédiaire dans les cellules solaires organiques, dans laquelle les excitons sont créés et dissociés, a été perdue dans le milieu effectif.

II.3.4 Equivalence et comparaison entre le modèle de réseau (NM) et le modèle du milieu effectif (EMM):

La question qui se pose est de savoir comment le NM et l'EMM sont-ils liés: ils décrivent les mêmes cellules et les mêmes phénomènes?

En général, le NM est un modèle plus intuitive qui peut être traitée par des programmes de réseaux électriques, par exemple OrCAD PSPICE [60]. L'interprétation des propriétés du réseau (tension et le courant aux nœuds) cependant, peut être que partiellement donnée en termes de quantités physiques comme les niveaux de Fermi, le potentiel électrostatique ϕ et la concentration des électrons et des trous n et p dans les cellules unitaires sont perdus, et localisés dans la loi courant-tension de la diode. Il faut faire attention à rapporter correctement les paramètres de NM à une situation physique particulière.

L'EMM traitée avec un programme de simulation de cellules solaires (par exemple SCAPS) est facile à utiliser, mais nécessite certains paramètres, dont la plupart sont inconnus. Bien que l'interprétation par la suite puisse être plus simple que dans le NM, le problème est de définir les propriétés du milieu effectif correctement afin qu'il décrive la structure physique correctement. Moins de paramètres physiques sont perdus dans ce modèle que dans le NM,

mais il n'est pas toujours facile d'établir un lien entre un paramètre physique du milieu effectif et un paramètre physique de la cellule solaire nano-structurées réelle.

Certains problèmes sont plus facilement abordés par NM que par l'EMM et vice versa. Dans le NM, les programmes de réseau peuvent facilement simuler des mesures transitoires après le passage à un nouvel état (à l'heure actuelle, la simulation des phénomènes transitoires ne sont généralement pas inclus dans les simulateurs de cellules solaires classiques [61]). D'autre part, les programmes de simulation de cellules solaires utilisées dans l'EMM sont capables de simuler des mécanismes de recombinaison plus compliquées que celles représentées dans le NM.

Le NM et l'EMM sont capables de décrire la même structure physique quand ils sont mis en place correctement. Les modèles sont équivalents, mais il faut faire attention que les deux méthodes correspondent vraiment. Le courant de diode sous illumination $J_L(y)$ dans le NM peut être interprété comme la génération de porteurs dans une partie spécifique du milieu effectif. Dans les deux modèles, la génération dépend de la position y par la loi d'absorption comme $\exp(-y)$. Le courant d'obscurité de diode $J_S(y)$ dans le NM correspond à la recombinaison des porteurs à une position y dans l'EMM. Dans le NM unidimensionnelle, la résistance $R_n(y)$ (en $\Omega \cdot \text{cm}$) peut être relié à la mobilité des électrons μ_n via la résistivité $\rho_n(y) = [q \mu_n n(y)]^{-1}$ (et de même pour les $R_p(y)$).

Les deux modèles mettent en œuvre les «équations semi-conductrices» (Poisson, drift-diffusion, la génération, la recombinaison, la continuité). Dans le NM, les valeurs des résistances de réseau R_n et R_p doivent être choisis de telle sorte que l'équation de Poisson et les équations de courant sont satisfaites, les équations de continuité décrivant la génération et la recombinaison sont constituées par la loi courant-tension d'une diode. Les «équations semi-conductrices» sont automatiquement garanties quand une configuration du milieu effectif est introduite dans un programme de simulation de dispositif solaire.

II.4 Modélisation du transport des charges dans les cellules solaires organiques :

L'étude des phénomènes de transport dans les polymères est toujours une source de travaux importants. Il n'existe pas à ce jour de théories générales sur les propriétés de conduction dans les polymères conducteurs mais on peut essayer de dégager un certain nombre d'éléments essentiels à la compréhension des phénomènes de transport dans les polymères.

Comme la recombinaison des charges est l'étape la plus limitante dans les mélanges interpénétrés, la modélisation du transport de charges sera réalisée dans le cas de cellules composées de mélanges interpénétrés.

Les principes sur lesquels le logiciel de simulation existant est basé restent valables, puisque ces principes sont basés sur des lois physiques universelles: un champ électrique est causée par une charge électrique (l'équation de Poisson), les particules peuvent pénétrer dans un volume infinitésimal, elles peuvent se recombinaison dans ce volume, créés ou convertis, et l'équilibre de ces phénomènes permet de faire varier les concentrations dans le temps (lois de conservation et les lois de continuité): c'est ce qu'on appelle les «équations semi-conductrices», mais leur validité est universelle. Ce qui n'est pas universel, et même spécifiques à chaque cellule, sont des relations correctes pour la charge, la recombinaison, le courant... (C'est ce qu'on appelle les équations constitutives) et de trouver les valeurs des paramètres fiables pour la description de la cellule.

II.4.1 Modèle théorique de Drift-diffusion (équations semi-conductrices):

Le modèle du transport de charges dans les mélanges interpénétrés qui mène à la densité de courant pour les électrons (J_n) et les trous (J_p) est présenté dans la littérature par l'ensemble d'équations de conduction :

$$\begin{aligned} J_n &= J_{diff} + J_{cond} = -D_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n \frac{dW}{dx} \\ J_p &= J_{diff} + J_{cond} = -D_p \frac{dp}{dx} - \mu_p p \frac{dW}{dx} \end{aligned} \quad (II.13)$$

Avec $w(x)$ est le potentiel électrostatique, n et p les densités volumiques des électrons et des trous en m^2/Vs et μ_n et μ_p les mobilités des électrons et des trous, q est la charge élémentaire.

Le coefficient de diffusion D est défini par la relation d'Einstein: $D = \mu_{n,p} V_t$ et

$$V_t = \frac{K_B T}{q}$$

est la tension thermique.

La densité de charges à l'équilibre est calculée en résolvant l'ensemble d'équations de continuité:

$$\begin{aligned}\frac{1}{q} \frac{dJ_n(x)}{dx} &= (G - R) \\ -\frac{1}{q} \frac{dJ_p(x)}{dx} &= (G - R)\end{aligned}\tag{II.14}$$

Où J_n et J_p sont les densités de courant d'électrons et de trous, G est le taux de génération des charges électriques et R est le taux de recombinaison des charges électriques.

Ajoutant à ces équations de base l'équation de poisson:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} W(x) = -\frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(p - n - N_A^- + N_D^+ + \frac{\dots_t}{q} \right)\tag{II.15}$$

Où ϵ_0, ϵ_r est respectivement la permittivité du vide et du semi-conducteur, N_D^+, N_A^- sont les densités du donneur et accepteur ionisés, \dots_t est la densité de charge des défauts.

Nous considérons dans nos calculs que la couche active est dopée de type-p comme il a été signalé dans la plupart des matériaux organiques P3HT: PCBM [34, 62, 63], avec $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Dans ce cas, $N_D^+ = 0$ dans l'Eq. (II.15). Pour les pièges, les défauts accepteurs sont introduits dans la bande interdite de la couche active situés près du niveau HOMO avec une distribution gaussienne des états d'énergie à 100 et 50 meV.

Pour le taux de génération G , il suffit de le calculer par $G(\lambda, x)$ donné dans l'Eq. (II.16), et d'intégrer toutes les longueurs d'onde λ du spectre ainsi calculer la constante d'absorption $\alpha(\lambda)$ qui est la constante d'absorption optique est donnée par: $\alpha(\lambda) = 4 \text{ k} / \lambda$.

Le taux de génération est calculé comme suit:

$$G(\lambda, x) = w_0 \alpha(\lambda) \exp[-x \alpha(\lambda)]\tag{II.16}$$

w_0 est le flux de photons incident, à une épaisseur x , α est le coefficient d'absorption de la couche active.

Aujourd'hui deux types de mécanismes de recombinaisons ont été identifiés dans les couches organiques :

- la recombinaison quasi instantanée des charges géminées
- la recombinaison des charges non géminées

Seule la recombinaison des charges non gémée sera prise en compte. On distinguera deux types de recombinaisons de charges non gémée [23]:

- La recombinaison des charges bimoléculaire décrite par la théorie de Langevin qui est supposée être un processus de recombinaison du second ordre en fonction de la concentration d'électrons libres et des trous, qui est donnée par : [64]

$$R = k(pn - n_i^2) \quad (\text{II.17})$$

Où k est le coefficient de recombinaison de Langevin qui est défini par :

$$k = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\mu_n + \mu_p) \quad (\text{II.18})$$

n_i est la densité de porteur de charge intrinsèque, μ_n et μ_p sont respectivement les mobilités des électrons et des trous.

- La recombinaison par pièges des charges est défini en utilisant la recombinaison de Shockley-Read-Hall qui est donnée par:

$$U_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{c_p(n + n_t) + c_n(p + p_t)} \quad (\text{II.19})$$

Avec c_n et c_p des constantes ; n_t et p_t sont les concentrations d'électrons et de trous, si le niveau de Fermi serait situé à la position des niveaux de défauts E_t .

Le terme de recombinaison dans les Eq. (II.14) est supposé être la somme de la recombinaison de Langevin et le processus de recombinaison par pièges décrit par les statistiques de Sah-Shockley [65, 66].

Le modèle de Langevin a été largement utilisé pour décrire les processus de recombinaison dans des matériaux désordonnés à faible mobilité tels que les semi-conducteurs organiques [67, 68]. L'hypothèse principale en utilisant la recombinaison de type Langevin, que le libre parcours moyen des porteurs de charge (ℓ) devrait être plus petit que le rayon de coulomb (r_c), tel que : $r_c = e^2 / (4f\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$. Une hypothèse qui est valable dans les semi-conducteurs organiques désordonnés tels que P3HT: PCBM, où la distance intersites entre états localisés est ~ 1 nm et $r_c \sim 15,8$ nm.

Cependant, plusieurs travaux expérimentaux ont montré que le taux de recombinaison des charges est plus petit de trois ordres de grandeur que ce prévoyais la théorie de Langevin. Diverses explications ont été données pour expliquer la réduction de la recombinaison bimoléculaire. Il a été suggéré que la réduction pourrait être causé par la séparation des chemins d'électrons et des trous en raison de la morphologie du mélange du réseau interpénétré, où ils peuvent se recombiner uniquement à l'interface [69], par le porteur de charge le plus lent (la valeur de la mobilité plus petite), ou le gradient des concentrations de porteurs à l'intérieur de la couche active [70].

Récemment, un taux de recombinaison supérieur à deux a été rapporté dans P3HT: PCBM et a été lié à un processus de recombinaison par piège retardé [71-74].

Dans ce travail, nous allons supposer que le taux de recombinaison suit la théorie de Langevin donnée par l'Eq. (II.17).

Pour les conditions aux limites, aux interfaces (contacts), le transport au métal / semi-conducteur est décrit par l'émission thermo-ionique (Bethe theory [75]), donnée par l'Eq. (II.20) et le courant de recombinaison au niveau des contacts proposés par l'Eq. (II.21):

$$J_{Maj} = qv_{th}N_{c,v} \exp\left(-\frac{qW_B}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right) \quad (\text{II.20})$$

$N_{c,v}$ est la densité effective d'états à la bande de conduction ou de la bande de valence respectivement, v_{th} est la vitesse thermique et w_B est la hauteur de barrière au niveau du contact.

$$J_c^H = qS_c^H (H - H_0) \quad (\text{II.21})$$

Ici, les indices H dénotent le type de porteurs de charge: $H_0 = n_0$ ou p_0 en fonction du type de porteurs de charge, c dénote les porteurs majoritaire ou minoritaire (*Maj* ou *Min*), c'est-à-dire

$$J_c^H = J_{Maj}^{n,p} \text{ ou } J_{Min}^{n,p} \text{ et } S_c^H = S_{Maj}^{n,p} \text{ ou } S_{Min}^{n,p} .$$

A une dimension, l'épaisseur totale de la cellule est divisée en N intervalles et les valeurs du potentiel w_i et les concentrations n_i, p_i de chacun des intervalles constituent les $3N$ des inconnues du problème.

Dans SCAPS, un ensemble de 3N équations non linéaires, Eqs. (II.13-15) sont discrétisées selon le schéma des différences finies et résolu par le schéma d'itération Gummel [76].

II.4.2 Modèle du désordre Gaussien:

Le désordre énergétique contribue donc à l'énergie d'activation du saut moléculaire. Si cette contribution est importante par rapport à celle reliée à la formation du polaron, alors on peut supposer que le transport est déterminé en première approximation par la configuration du désordre énergétique. Le modèle du désordre Gaussien (GDM : Gaussian Disorder Model) suppose un transport par sauts intermoléculaire dans une densité d'états Gaussienne [34, 63] donnée par :

$$N_t(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\delta} \exp\left[-\frac{(E_t-E)^2}{2\delta^2}\right] \quad (\text{II.22})$$

Où N_t est la densité totale des molécules, et δ est la variance de la distribution qu'on utilise pour quantifier l'amplitude du désordre.

Le transport de charge est caractérisé par une mobilité de Pool-Frenkel observé dans les polymères :

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{\delta}{kT}\right)\right] \quad (\text{II.23})$$

II.5 Conclusion:

Dans cette partie nous avons essayé de modéliser les cellules solaires nano-structurées, ainsi que la cellule solaire organique par la cellule unitaire en décrivant deux modèles qui utilisent cette cellule unitaire: le modèle de réseau (NM) et le modèle du milieu effectif (EMM). Ensuite nous avons traité les mécanismes de transport de charges ainsi que le modèle théorique utilisé pour ça. Pour problème, le modèle du milieu effectif (EMM) [33,34] est utilisé, la nanostructure est représentée par une seule couche semi-conductrice. En introduisant cette configuration dans un simulateur de cellule solaire « SCAPS », un ensemble de paramètres a été construit qui simule les caractéristiques de la cellule P3HT:PCBM, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres (épaisseur, mobilité et vitesse de recombinaison en surface des porteurs de charge) sur les performances de la cellule solaire.

Chapitre III

Résolution du problème et résultats
obtenus

III. Résolution du problème et résultats obtenus

III.1 Introduction :

Le rendement de conversion des cellules solaires organiques est un critère clé pour l'utilisation des semi-conducteurs organiques dans des applications industrielles. Jusqu'à présent, un rendement de conversion de 10% a été atteint en améliorant les paramètres du dispositif [18].

Dans les cellules solaires organiques à base de poly (3 -hexylthiophène) (P3HT): phenyl-C61-butyrac acid methyl ester (PCBM) (P3HT : PCBM), des rendements de conversion de 3.5-5 % ont été rapportés [19, 20]. Amélioration du degré de cristallinité et la réorganisation des chaînes de polymère sont les critères clés pour atteindre une grande mobilité dans le dispositif. Récemment, l'effet de la mobilité des porteurs de charge et la recombinaison en surface sur les performances des cellules solaires organiques (OSCs) a été étudié et discuté par la simulation numérique à l'aide du modèle du milieu effectif [27-29]. Il a été montré que la mobilité des porteurs de charge et la vitesse de recombinaison en surface pour des porteurs minoritaires et majoritaires aux contacts sont des paramètres importants pour la performance des OSCs. En outre, il a été signalé dans la réf. [29] que la recombinaison en surface réduite pour les porteurs majoritaires, est responsable de l'apparition de caractéristiques courant-tension en forme de S , fréquemment observés dans les OSCs .

Dans ce chapitre, l'effet de la mobilité des porteurs de charge et de la vitesse de recombinaison en surface des porteurs minoritaires et majoritaires sera examiné avec une attention particulière donnée à OSCs à base du matériau P3HT: PCBM. Contrairement aux modèles étudiés précédemment [21, 77] où l'effet de piégeage ne jouait pas un rôle important dans les cellules solaires organiques à base de réseaux interpénétrés, nous supposons que le mélange est légèrement dopé de type-p, et que la bande interdite contient des défauts accepteurs situés près du niveau HOMO.

Pour cela nous avons utilisé le modèle du milieu effectif (EMM), qui a été proposé dans la littérature [33, 34, 56, 59] et qui a été présenté dans la partie (II.3.3), la nanostructure p-n est représentée par une seule couche semi-conductrice.

La performance du dispositif sera discutée en variant à la fois la mobilité des porteurs de charge et la vitesse de recombinaison en surface pour les porteurs majoritaires et minoritaires. Nous allons montrer que l'équilibre entre l'optimisation du transport de charge (via la mobilité des porteurs de charge) et l'extraction / injection de charges (via la recombinaison en surface) aux deux contacts (anode et cathode) doivent être pris en compte pour obtenir un rendement élevé du dispositif BHJ hétérojonction en vrac P3HT:PCBM.

Cette configuration a été introduite dans un simulateur de cellules solaires « SCAPS » (Solar Cell Capacitance Simulator) [35], qui a été développé à l'Université de Gand car il est capable de résoudre le système d'équations de base semi-conductrice, l'équation de poisson et les équations de continuité des électrons et des trous.

Tout d'abord, un ensemble de paramètres a été construit qui simule les caractéristiques de la cellule P3HT : PCBM, en variant l'épaisseur de la couche active, la mobilité des porteurs de charges et les vitesses de recombinaison en surface, nous allons étudier leur influence sur les performances de la cellule.

III.2 Modèle numérique et simulation des cellules solaires :

La simulation numérique des cellules solaires est essentielle, non seulement pour l'interprétation des mesures avancées sur les structures compliquées des cellules, mais aussi pour désigner et optimiser les structures de la cellule.

Un programme idéal de simulation des cellules solaires à couches minces doit répondre à toutes les exigences contenues dans le Tableau III.1.

A l'heure actuelle, un certain nombre de logiciels de simulation sont disponibles pour la communauté de recherche PV. Ce nombre d'outils de logiciels sont: AMPS-1D, SCAPS-1D, PC1D, Sim Windows, ASA, ADEPT-F, SC-Simul, ASPIN et AFORS-HET. Parmi les outils de simulation disponibles, SCAPS est principalement utilisé pour la modélisation des cellules solaires à base de couches minces, bien qu'au début le logiciel a été conçu pour les cellules solaires CdTe et CIGS, il a été appliqué aussi avec succès pour modéliser des cellules solaires à base d'autres matériaux, tel que GaAs, comme aussi les cellules solaires organiques tel que MEH-PPV:PCBM.

SCAPS est écrit et maintenu à l'Université de Gand. Depuis son premier développement au milieu des années 90, il a été considérablement amélioré et étendu dans les versions publiées

consécutivement. Il ya eu plusieurs version, maintenant la version 3.2.01 est disponible et toutes les exigences citées dans le Tableau 1 sont déjà incluses dans celui-ci. SCAPS a maintenant plus de 1170 utilisateurs à travers le monde, parmi lesquels des établissements de recherche et des laboratoires renommés [78].

Couches multiples

Discontinuités de bande de E_c et E_v : E_c et E_v

Largeur de bande de gap : $E_g > 2-3.7$ eV

Largeur de bande classée: $E_g(x)$, tous les autres paramètres peuvent être classés ainsi: (x) , $N_c(x)$, $N_v(x)$...

Recombinaison des charges dans les états en vrac profondes

Recombinaison des charges dans les états à l'interface profondes

Simulation des mesures non-routine: $J-V$, $C-V$, $C-f$, $QE()$...

Rapide et facile à utiliser

Tableau III-1: Questions critiques pour un programme de simulation de cellules solaires à couches minces [78].

SCAPS est capable de résoudre les équations de base de la physique des semi-conducteurs de base, l'équation de Poisson, les équations de conduction et les équations de continuité pour les électrons et les trous (Eqs. III.1-5):

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_0\epsilon_r} \left(p - n - N_A^- + N_D^+ + \frac{\rho_i}{q} \right) \quad (\text{III.1})$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = G - R \quad (\text{III.2})$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = G - R \quad (\text{III.3})$$

$$J_n = -D_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{III.4})$$

$$J_p = -D_p \frac{dp}{dx} - \mu_p p \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{III.5})$$

Où μ_n, μ_p et D_n, D_p sont les mobilités et les constantes de diffusion des électrons et des trous respectivement.

Le terme de recombinaison dans les Eqs. (III.2 et 3) a une dépendance non-linéaire sur les concentrations des porteurs n et p . Aussi le second terme (drift) dans les équations de courant (III.4 et 5) est non-linéaire, car il contient un produit de deux fonctions inconnues n (ou p) et w . Finalement les équations semi-conductrices sont non-linéaire, pour cela un ensemble de $3N$ équations non linéaires, Eqs. (III.1-5) sont résolues numériquement dans SCAPS en utilisant l'approche suivante :

- Discrétisation du dispositif : Dans une dimension, la longueur totale de la cellule L est divisée en N intervalles et les valeurs du potentiel w_i et les concentrations des électrons et des trous n_i et p_i de chaque intervalle constituent les $3N$ inconnues du problème.
- Discrétisation des équations (III.1-5) : les équations de base de chaque intervalle i conduit à $3N$ équations non-linéaires (discrétisation par la méthode des différences finies).
- Application sur les conditions de limites (contacts et interfaces).
- Résolution par itération en utilisant le schéma de Scharfetter-Gummel [76].

Dans le code de SCAPS réelle, (w_i, E_{Fni}, E_{Fpi}) sont utilisées comme des variables indépendantes à la place de (w_i, n_i, p_i) , où E_{Fni} et E_{Fpi} sont les niveaux d'énergie quasi-Fermi pour les électrons et les trous, respectivement.

III.3 Etude numérique des paramètres :

Nous avons appliqué le modèle EMM sur la cellule solaire P3HT : PCBM. Tout d'abord, un ensemble de paramètres a été construit et donné dans le tableau III.2.

Les principaux paramètres utilisés pour la simulation sont donnés dans le tableau 1. Les paramètres standard sont extraites de la littérature, tels que la constante diélectrique () [23], l'affinité électronique du mélange [79], les fonctions de travail ϕ_p et ϕ_n des électrodes cathode et anode respectivement ont été pris dans la littérature [23, 80]. Le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde a été pris à partir de la Réf. [23].

Parameter	Symbol	Value	Unit
Thickness	d	150	nm
Band gap	E_g	1.27	eV
Electron affinity	χ	3.7	eV
p -contact work function	ϕ_p	5.2	eV
n -contact work function	ϕ_n	4.3	eV
Effective density of states	N_c, N_v	2×10^{18}	cm^{-3}
Electron mobility	μ_n	10^{-3}	$\text{cm}^2/\text{V.s}$
Hole mobility	μ_p	10^{-3}	$\text{cm}^2/\text{V.s}$
Dielectric constant	ϵ	3.5	

Tableau III.2 : Paramètres utilisés pour la modélisation et la simulation de la cellule P3HT/PCBM.

Pour calculer les caractéristiques de la cellule du milieu effectif, l'ensemble de paramètres donnés dans le tableau III.2 sont insérés dans le simulateur des cellules solaires SCAPS.

III.4 Résultats obtenus :

Lors de la mesure des caractéristiques $J(V)$ des cellules photovoltaïques organiques, il est difficile de distinguer quelles sont les étapes de la conversion photovoltaïque qui limitent le rendement final. Cependant, en appliquant le modèle développé dans le chapitre II qui est inclus à son tour dans notre simulateur SCAPS, il est possible d'évaluer les paramètres clés du rendement. Delà on accède à la densité de charges électriques à l'équilibre et à la densité de courant photo-généré.

III.4.1 variation du photocourant en fonction de l'épaisseur de la couche active d'une cellule constituée par un mélange interpénétré P3HT : PCBM

On obtient, après modélisation et simulation du transport des charges, les densités de courant des trous et des électrons à l'équilibre dans une couche de mélange interpénétré de 150 nm. Les résultats sont présentés en Figure III-1.

Dans ce calcul, nous considérons que les mobilités des trous dans le P3HT et des électrons dans le PCBM sont respectivement de $2.10^{-8} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $3.10^{-7} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 300 K [22], et nous avons représenté le cas où la recombinaison des charges est bimoléculaire.

Jusqu'à maintenant, le coefficient de recombinaison bimoléculaire k n'a pas été spécifié. La recombinaison bimoléculaire dans les semi-conducteurs organiques est connu sous l'expression de Langevin, c'est à dire, le taux de recombinaison dépend de la somme des mobilités des deux porteurs. Cette expression doit être adaptée lorsqu'on l'applique à des cellules solaires organiques BHJs. Le coefficient de recombinaison de Langevin est donné par :

$$k = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\mu_n + \mu_p) \quad (\text{III.6})$$

Puisque les deux porteurs sont libres de se déplacer vers l'autre. Ainsi, si l'un des porteurs est beaucoup plus rapide que l'autre, par exemple, $\mu_n \gg \mu_p$, il est le porteur le plus rapide qui détermine le taux de recombinaison. La validité de la théorie de Langevin vers les semi-conducteurs organiques a été confirmée par les recherches sur la recombinaison électron-trou dans l'anthracène par Karl et Sommer en 1971 [81]. En outre, il a été démontré que les processus de recombinaison bimoléculaire des polymères conjugués sont correctement décrits par l'expression de Langevin.

$$R = k (pn - n_i^2) \quad (\text{III.7})$$

Cependant, la principale différence entre un semi-conducteur parfait et un mélange est que, dans ce dernier, les électrons et les trous sont confinés dans les différentes phases, et la recombinaison des électrons et des trous libres maintenant se produit à travers l'interface du matériau.

Le modèle de Langevin a été largement utilisé pour décrire les processus de recombinaison dans des matériaux désordonnés à faible mobilité tels que les semi-conducteurs organiques [67, 68]. L'hypothèse principale en utilisant la recombinaison de type Langevin, que le libre parcours moyen des porteurs de charge (ℓ) devrait être plus petit que le rayon de coulomb (r_c), tel que : $r_c = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$. Une hypothèse qui est valable dans les semi-conducteurs organiques désordonnés tels que P3HT: PCBM, où la distance intersites entre états localisés est $\sim 1 \text{ nm}$ et $r_c \sim 15,8 \text{ nm}$.

Les densités de courant présentent une dépendance linéaire de la position dans le dispositif. La seule exception à cela se trouve à proximité des contacts où les deux densités d'électrons et des trous sont élevés, en particulier près du contact supérieur ($x = 0$), et la recombinaison devient importante.

On constate, conformément aux conditions aux limites, et d'après la Figure III.1 que la densité de courant des trous (J_p) est nulle à l'interface avec la cathode et la densité de courant des électrons (J_n) est nulle à l'interface avec l'anode et que la valeur de la somme : $J_n + J_p$ est constante car :

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} + \frac{\partial J_p}{\partial x} = 0 \quad (\text{III.8})$$

De plus la variation du photocourant est monotone.

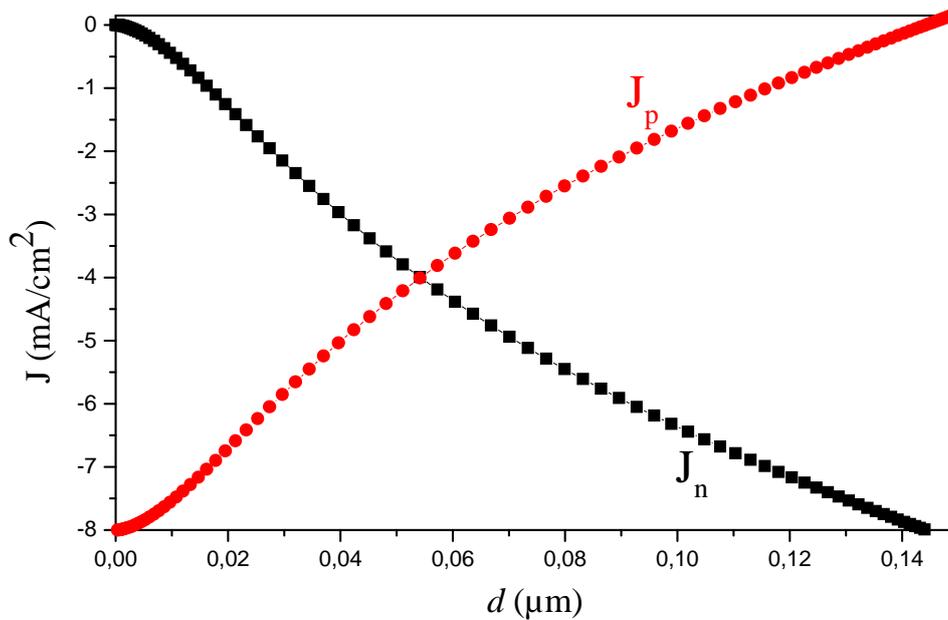


Figure III-1: Variation des densités de courant dans le mélange interpénétré P3HT:PCBM

Dans la majeure partie du dispositif, la densité des trous est d'environ un ordre de grandeur plus élevée que la densité d'électrons (Figure III.2). Ceci est le résultat de la différence de mobilité entre les électrons et les trous. Etant donné que les trous sont plus lents, ils s'accumulent dans le dispositif. Si la différence de mobilité devient assez grande et la mobilité

des trous est en effet très faible, alors la densité de trous sera si grande que le potentiel sous illumination est différent du potentiel dans l'obscurité, en raison de la charge d'espace

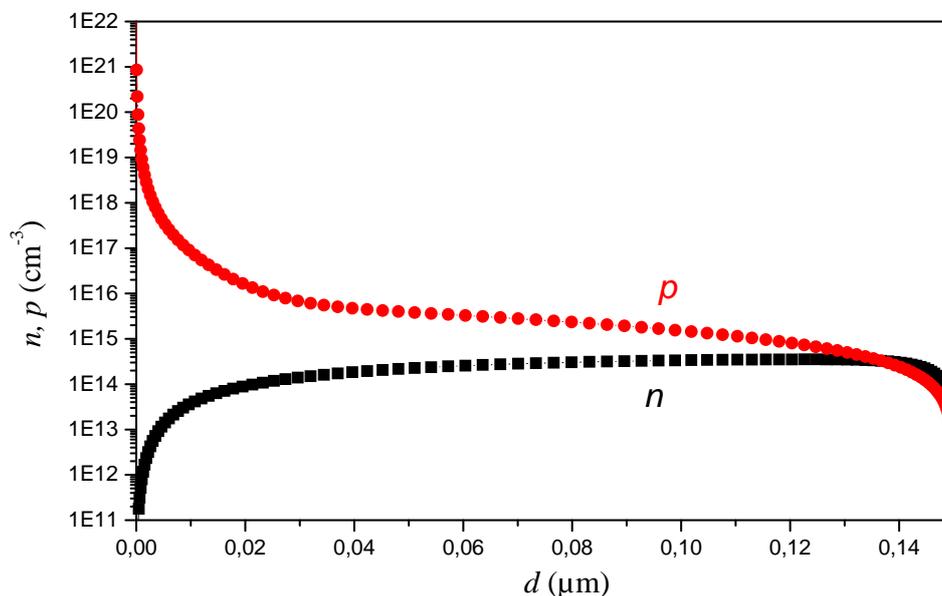


Figure III-2: Variation des densités des porteurs de charges dans le mélange interpénétré P3HT:PCBM

III.4.2 Caractéristique $J(V)$ de la cellule P3HT:PCBM sous obscurité et sous éclaircissement :

La courbe $J(V)$ est déterminée à la fois dans l'obscurité et sous éclaircissement (spectre AM 1,5, $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$) en utilisant le simulateur solaire SCAPS.

Le tracé de la variation de la densité de courant en fonction de la tension d'une cellule PV dans l'obscurité et sous illumination (Figure III.3) permet d'accéder à bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant.

On peut voir clairement dans cette figure que dans l'obscurité la caractéristique courant/tension passe par l'origine tandis que la courbe sous illumination est décalée par rapport à la première d'une valeur J_{sc} qui traduit la génération du courant par la lumière.

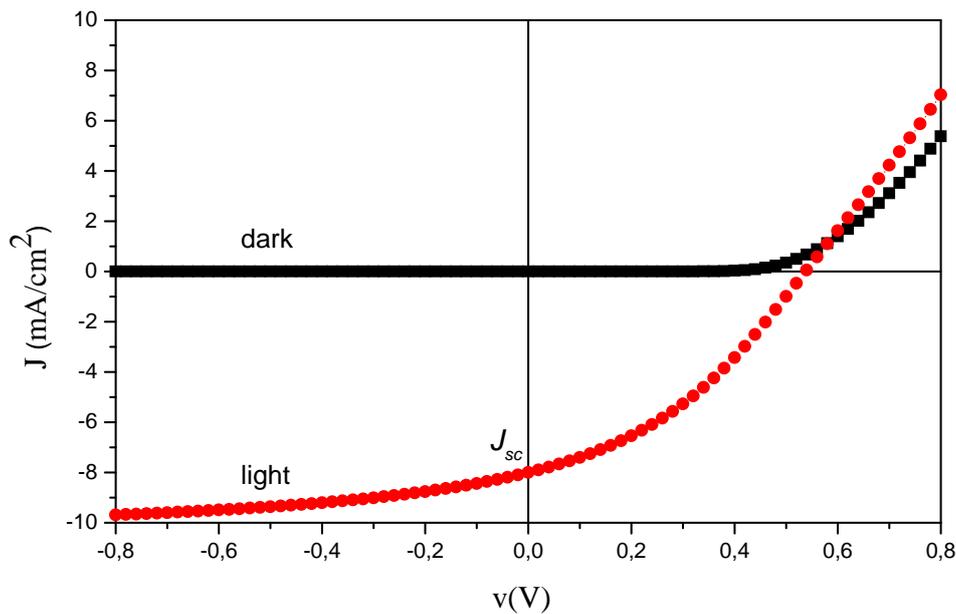


Figure III-3: Caractéristique $J(V)$ de la cellule solaire à base du mélange P3HT:PCBM sous obscurité et sous éclaircissement pour $d=150$ nm

III.4.3 Rendement quantique :

Enfin, nous avons également simulé le rendement quantique en fonction de la longueur d'onde. Le rendement quantique externe, EQE , est le rapport entre le nombre d'électrons qui contribuent à la puissance et le nombre de photons incidents. En d'autres termes, un EQE de 100% indique que chaque photon incident donne lieu à un électron qui contribue aux flux. La Figure III.4 illustre l' EQE en fonction de la longueur d'onde. Bien sûr, nous voulons une cellule solaire à l' EQE le plus élevé possible sur un large spectre.

Le rendement quantique interne, IQE , est le rapport entre le nombre d'électrons contribuant au courant et le nombre de photons absorbés. Contrairement à l' EQE , les photons qui sont perdus par réflexion ou par transmission ne comptent pas.

D'après le rendement quantique QE montré dans la Figure III.4 la grande partie de l'absorption se passe dans la petite bande 450 nm-580 nm. Cette réponse spectrale n'est pas bien adaptée au spectre du soleil, environ 50% de la puissance dans le spectre AM1.5 a une longueur d'onde plus grande que 685 nm.

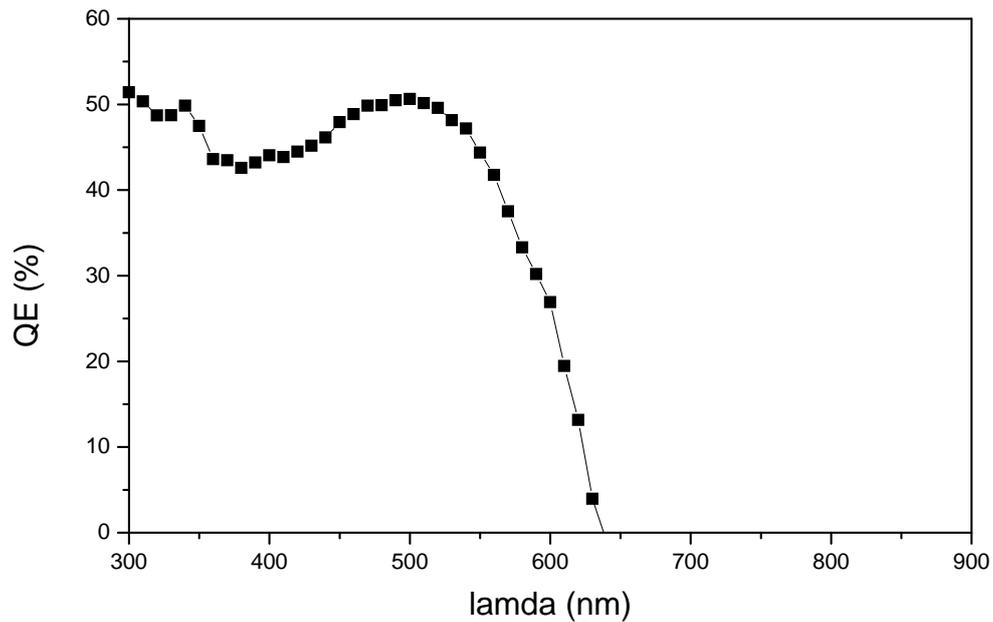


Figure III.4. Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde d'une cellule hétérojonction en vrac P3HT:PCBM avec $d=150\text{nm}$ et $\mu_n = \mu_p = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

III.4.4 Variation de l'épaisseur de la couche active de la cellule :

Nous étudions l'influence de l'épaisseur de la cellule d sur la caractéristique $J(V)$ (Figure III.5) et sur les performances de la cellule P3HT : PCBM (Figure III.6 (a,b,c,d)). Une épaisseur plus élevée signifie une meilleure absorption et le champ interne plus faible (moins de dissociation paire polaron). Cela signifie qu'il existe une épaisseur optimale pour des meilleures performances des cellules solaire organiques.

Une cellule épaisse augmenterait le rendement, puisque plus de lumière serait absorbée, la faible absorption du rayonnement solaire est une cause de la mauvaise performance. En outre, nous notons que l'épaisseur optimale se déplace vers des valeurs plus élevées que la mobilité augmente. Cependant, les cellules plus épaisses font à la fois un problème technique, et d'autre part, économique du point de vue du coût de la fabrication qui n'est pas intéressant. De nombreux efforts de recherche pour développer le rendement de la cellule à des matériaux ayant une bande interdite plus petite et une plus grande fenêtre d'absorption () [82]. Toutefois, des matières organiques présentent une fenêtre d'absorption étroite que les semi-conducteurs inorganiques.

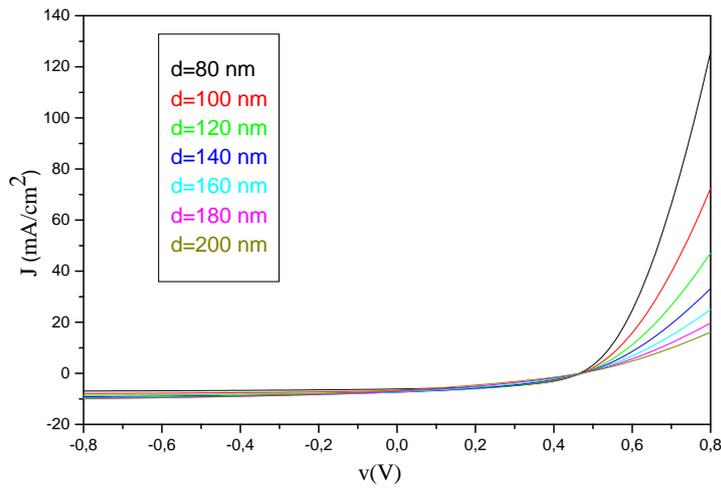


Figure III.5. Caractéristique $J(V)$ de la cellule P3HT : PCBM sous éclaircment pour différentes épaisseurs ($\mu_n = \mu_p = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)

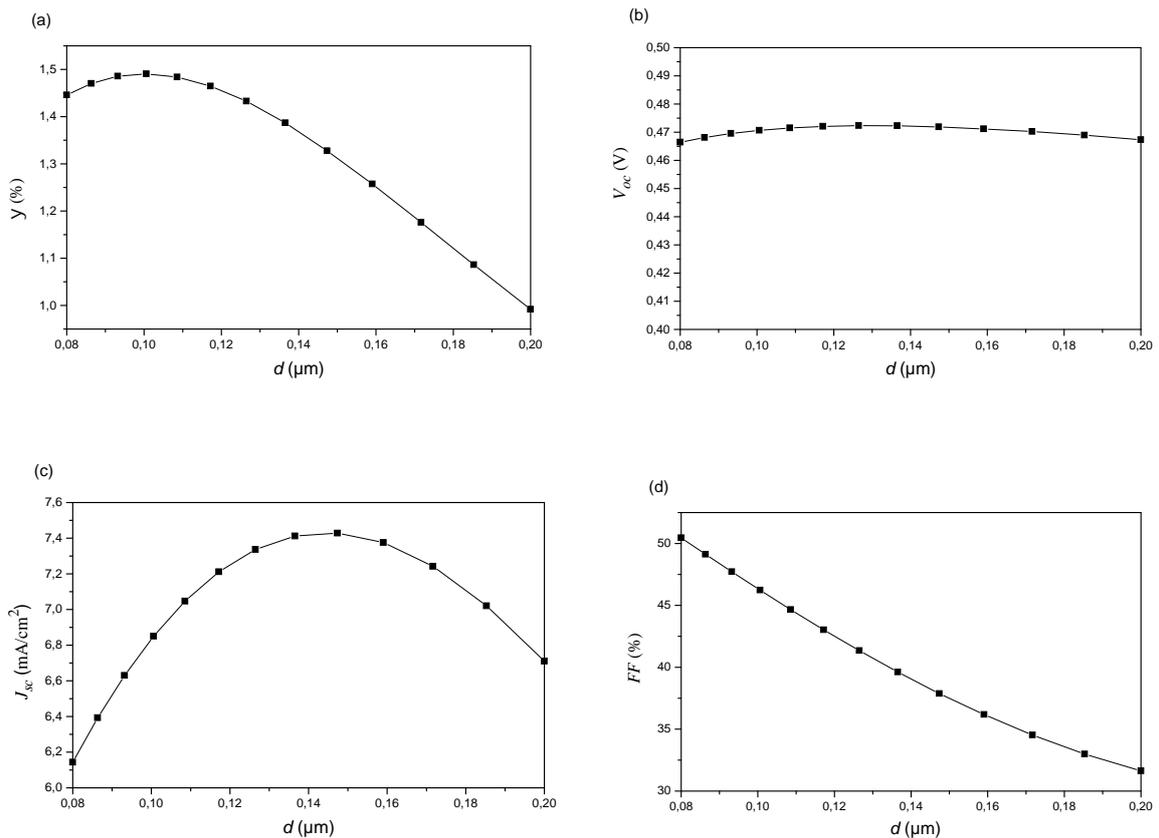


Figure III.6. Influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances de la cellule solaire organique P3HT:PCBM ; (a) le rendement de conversion (η); (b) la tension du circuit ouvert (V_{oc}); (c) le courant de court-circuit (J_{sc}) et (d) le facteur de forme (FF).

D'après la Figure III.6.(c), le courant de court-circuit J_{sc} augmente jusqu'à un palier à une épaisseur autour de ~ 140-160 nm après cette épaisseur le courant décroît. Si la tension en circuit ouvert V_{oc} est quasi constante, le facteur de forme FF décroît avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active de P3HT:PCBM. Ce qui explique pourquoi le rendement de conversion η , qui dépend du courant de court-circuit J_{sc} et du facteur de forme FF , n'est pas meilleur pour des épaisseurs plus élevées.

Dans la partie suivante et celle qui suit, l'influence de la mobilité des porteurs de charges et de la vitesse de recombinaison en surface des porteurs majoritaire et minoritaires sera montrée et discutée, tout en assumant que le mélange P3HT : PCBM est dopé de type-p, et que la bande interdite contient des défauts accepteurs situés au-dessus du niveau HOMO [83].

Aussi, nous discuterons de la variation de la mobilité des porteurs de charges et la vitesse de recombinaison en surface simultanément, nous montrerons la balance entre l'optimisation du transport de charge (via la mobilité des porteurs de charges) et l'extraction/injection des charges (via la recombinaison en surface).

III.4.5 Variation de la mobilité des porteurs de charges :

Les matières organiques désordonnés entravent les mobilités des porteurs de charges qui sont des ordres de grandeur plus faibles que pour les cristaux inorganiques. Première chose qui manque dans la matière désordonnée est le réseau régulièrement ordonné d'atomes, où les porteurs de charge peuvent être délocalisés, entraînant le transport de bande. La deuxième chose est l'interaction entre les molécules généralement adjacentes, ce qui est dû à la liaison plus faible et de plus grandes distances. Ainsi, en termes de mobilité des porteurs de charge, est de 10^{-2} cm²/Vs pour les matières organiques désordonnés et au moins 10^2 cm²/Vs pour les inorganiques.

Dans cette partie liée à l'effet de la mobilité sur les performances des cellules solaires organiques P3HT : PCBM, nous allons supposer que le taux de recombinaison suit la théorie Langevin donnée par l'Eq. III.7.

En utilisant le simulateur SCAPS, nous avons examiné l'influence de la mobilité des porteurs de charges sur les caractéristiques de la cellule solaire P3HT : PCBM montrée dans la Figure III.7, en assumant des vitesses de recombinaison en surface des porteurs majoritaires et minoritaires élevées $S_{Maj}^{n,p}, S_{Min}^{n,p}$ (S_c^H dans Eq. (II.24)) où ($S_{Maj}^{n,p} = S_{Min}^{n,p} = 10^7$ cm/s). Le calcul des paramètres de la cellule, le rendement de conversion (γ), la tension de circuit ouvert (V_{oc}), la densité du courant de court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (FF) en fonction des mobilités avec ($\tau_n = \tau_p$) seront illustrés dans la Figure III.7 (a,b,c,d).

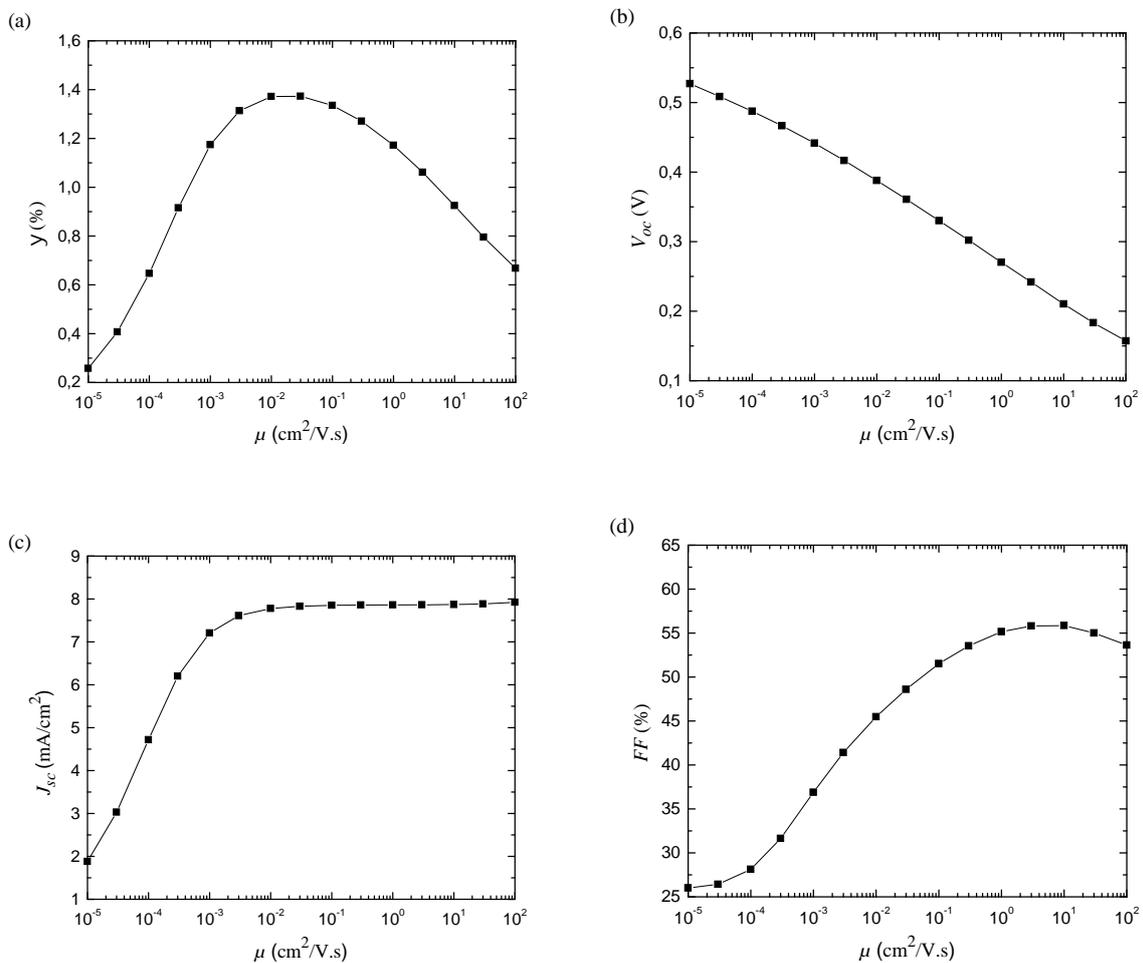


Figure III.7. Influence de la mobilité des électrons et des trous sur la cellule solaire organique P3HT:PCBM en assumant les vitesses de recombinaison en surface majoritaires et minoritaires élevées $S_{Maj} = S_{Min} = 10^7$ cm/s. (a) le rendement de conversion (γ); (b) la tension de circuit ouvert (V_{oc}); (c) le courant de court-circuit (J_{sc}) et (d) le facteur de forme (FF).

Il est à noter que les mobilités dans la gamme de $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ont été mesurées dans la meilleure cellule solaire organique P3HT:PCBM jusqu'ici [84, 85]. Cette faible mobilité des porteurs de charge ajoute des contraintes sur d'autres paramètres, tels que l'épaisseur de la couche active depuis les pertes de recombinaison augmente avec l'épaisseur.

La tension en circuit ouvert (V_{oc}) diminue de $\sim 0,5 \text{ V}$ à faible mobilité jusqu'à $0,15 \text{ V}$ pour une mobilité élevée en raison de la diminution du champ électrique. La diminution de la tension en circuit ouvert est due à une augmentation de la recombinaison bimoléculaire dans le dispositif lorsque la mobilité augmente comme déjà mentionné dans les Eqs. (III.6-7).

La tension de circuit ouvert V_{oc} , cependant, diminue de façon constante avec des mobilités élevées, comme l'extraction de charge devient de plus en plus efficace, Cela signifie que, dans l'état d'équilibre, par exemple, des trous à l'anode ont des concentrations très faibles, mais des concentrations élevées à la cathode (qui est l'injection de trous). Cette forte concentration traduit par une bande fortement courbée en raison de l'équation de Poisson.

Le courant de court-circuit J_{sc} augmente rapidement jusqu'à la mobilité critique de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ où l'augmentation sera à un niveau saturé pour la variation de la mobilité, le même comportement a été rapporté dans [27, 80].

Le rendement de conversion présente un maximum à la mobilité autour de $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ce qui est évidemment liée au compromis entre l'augmentation du courant de court-circuit et de la chute de la tension en circuit ouvert. Le même comportement est affirmé pour le facteur de forme FF , car pour une faible mobilité et une grande mobilité, respectivement, nous avons soit un courant nul ou une tension nulle. Les deux signifient zéro facteur de forme. Le maximum est entre les deux, aussi le facteur de forme est inversement proportionnel à la tension en circuit ouvert V_{oc} .

Nous avons calculé aussi la variation du coefficient de recombinaison bimoléculaire k (coefficient de Langevin) en fonction de la mobilité des porteurs de charges avec ($\sim_n = \sim_p$) pour une cellule composée d'une couche de P3HT:PCBM de 150 nm à partir de l'Eq. III.6. On constate que le coefficient de Langevin croît linéairement avec la mobilité des porteurs de charges ceci est illustré dans la Figure III.8.

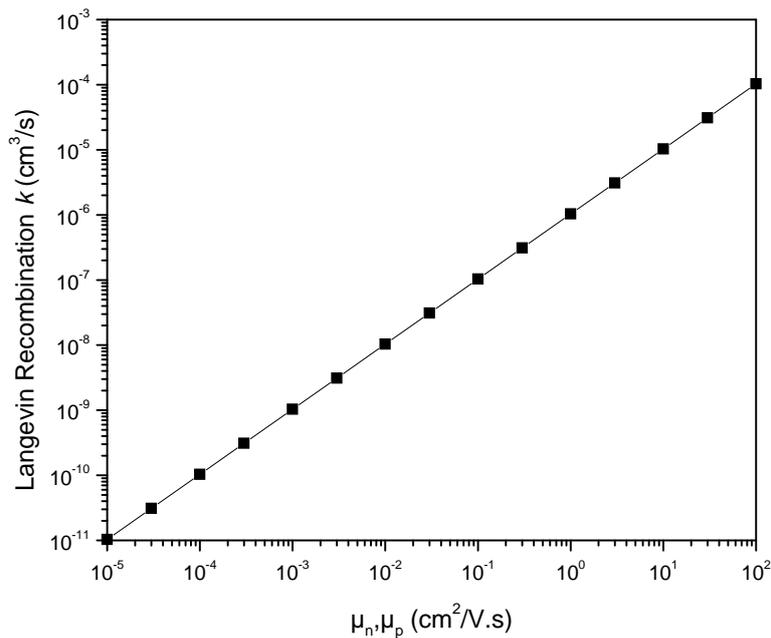


Figure III.8. L'influence de la mobilité des électrons et des trous sur la recombinaison de Langevin avec ($\tau_n = \tau_p$)

Bien que les résultats ci-dessus pris pour des vitesses de recombinaison en surface élevée pour les porteurs de charge minoritaires et majoritaires aux contacts [83]. Par conséquent, l'effet des vitesses de recombinaison en surface sera discuté dans la section suivante, afin d'évaluer son influence sur les performances de la cellule solaire avec la mobilité des porteurs de charge.

III.4.6 Variation de la vitesse de recombinaison en surface :

La surface des semi-conducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant 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 électriquement actifs.

Etant donné que la surface de la cellule solaire constitue une sévère perturbation du réseau cristallin, les surfaces de la cellule solaire sont un site de recombinaison particulièrement

élevé. Le taux de recombinaison en surface est limité par la vitesse de recombinaison en surface.

Il n'existe aucun travail expérimental sur la recombinaison en surface dans des cellules solaires organiques jusqu'à présent. Cependant, dans les semi-conducteurs organiques les vitesses de recombinaison en surface sont considérées comme très faibles en raison de l'absence des liaisons pendantes aux surfaces des matériaux organiques [86].

Afin d'explorer l'effet de la vitesse de recombinaison en surface sur la performance de la cellule solaire organique, on a calculé les paramètres de la cellule en faisant varier les vitesses de recombinaison en surface majoritaires et minoritaires $S_{Maj}^{n,p}$ et $S_{Min}^{n,p}$ au contact anode et cathode. Quatre vitesses de recombinaison de surface ont été prises en compte lors des calculs: S_{Maj}^n , S_{Min}^p au contact de cathode, et S_{Maj}^p , S_{Min}^n au contact de l'anode. Ainsi, S_{Maj} il est indiqué pour les électrons à la cathode et les trous à l'anode, et S_{Min} pour les trous dans la cathode et les électrons à l'anode. La Figure III.9 montre l'évolution des paramètres de la cellule solaire en fonction de S_{Maj} et S_{Min} aux contacts l'anode et la cathode. La mobilité des porteurs de charge a été mise à la valeur $\mu_n = \mu_p = 10^{-4}$ cm²/Vs [83].

En général, les valeurs des vitesses de recombinaison en surface supérieure à 1 cm / s sont nécessaires pour obtenir des performances élevées du dispositif. De faibles vitesses de recombinaison en surface (<1 cm / s) induisent une diminution de l'ensemble des paramètres de la cellule.

Pour des vitesses inférieures à 1 cm/s la vitesse de recombinaison en surface majoritaire commence à créer des charges d'espace dans le dispositif, conduisant à une baisse drastique du rendement.

Pour des vitesses de recombinaison en surface minoritaires infinies, le contact est supposé parfaitement ohmique, tandis que les vitesses de recombinaison en surface faibles induisent un contact de blocage, ce pourrait être le cas lorsque l'interface couche active / contact est recouverte d'une couche d'oxyde, dans ce cas les vitesses de recombinaison en surface 1 cm/s sont attendus. Une faible recombinaison en surface minoritaire conduit à une perte de porteurs minoritaires à l'interface où ils se recombinent.

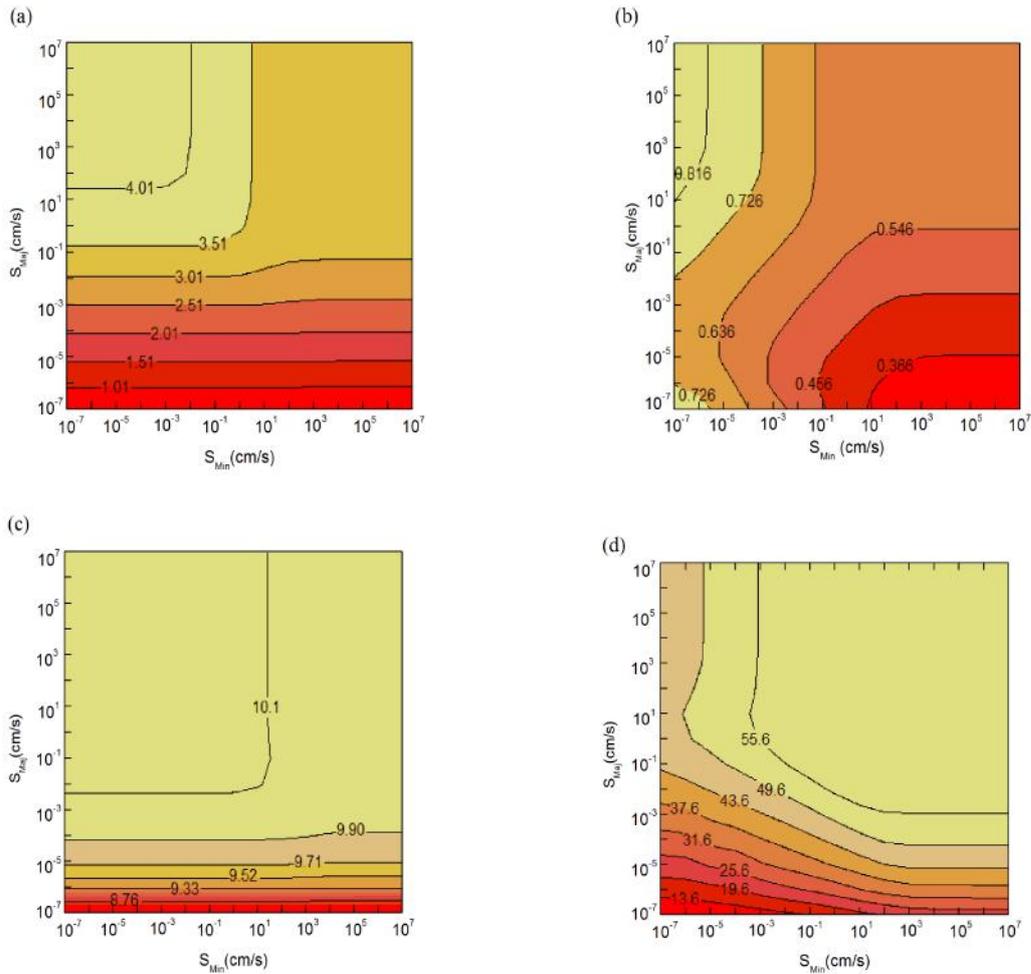


Figure III.9. Effet des vitesses de recombinaison en surface majoritaires et minoritaires sur les paramètres de la cellule solaire, pour $\mu_n = \mu_p = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. (a) l'efficacité (η); (b) la tension en circuit ouvert (V_{oc}); (c) le courant de court-circuit (J_{sc}) et (d) le facteur de forme (FF)

Pour les vitesses de recombinaison en surface majoritaires faibles, la perte est provoquée par un entassement des porteurs de charge dans le dispositif en raison d'une recombinaison en surface réduite, ce qui augmentera leur recombinaison. Cette hypothèse est clairement représentée sur la courbe de la concentration des porteurs de charge et le taux de recombinaison en fonction de la vitesse de recombinaison en surface majoritaire, affiché dans la Figure III.10.

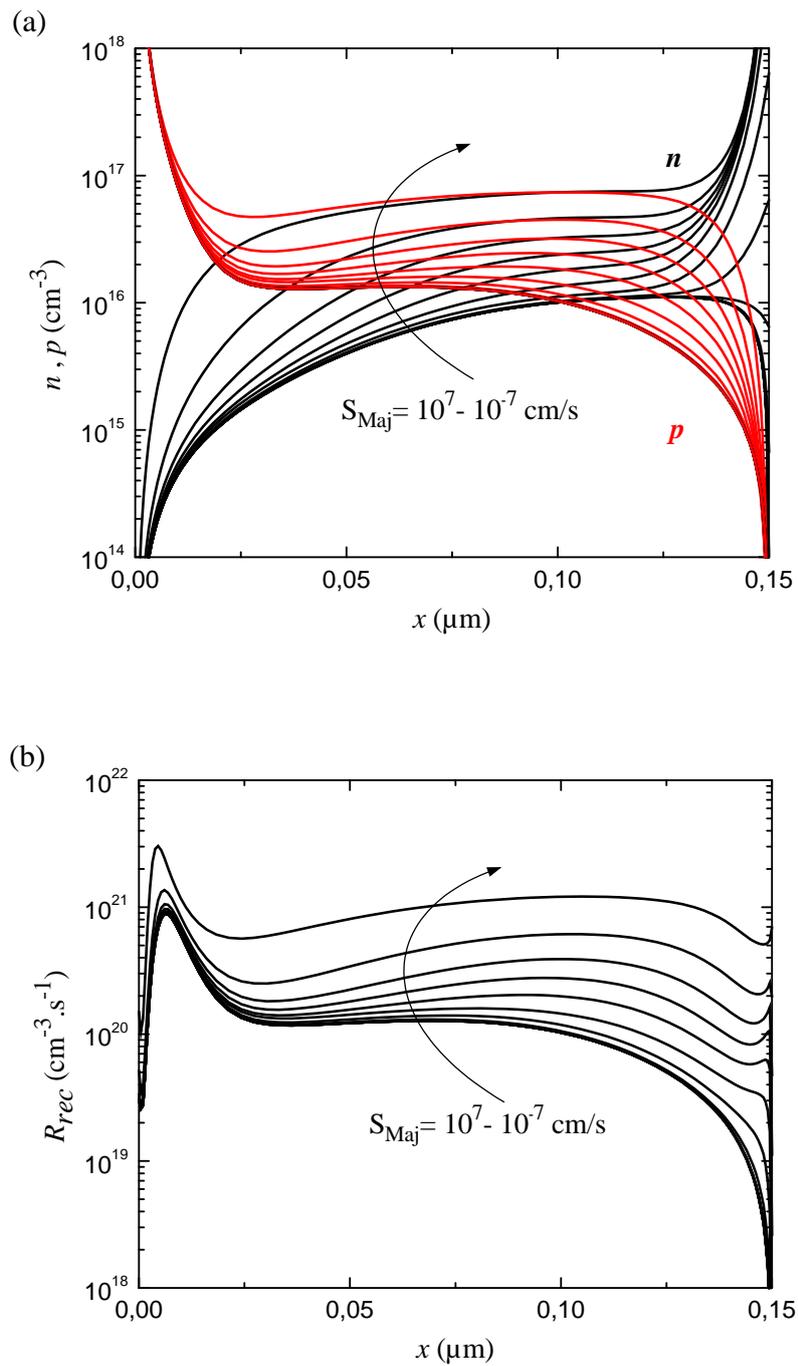


Figure III.10. Effet des vitesses de recombinaison en surface majoritaires à conditions de court-circuit sur (a) les concentrations des porteurs de charge ; (b) le taux de recombinaison.

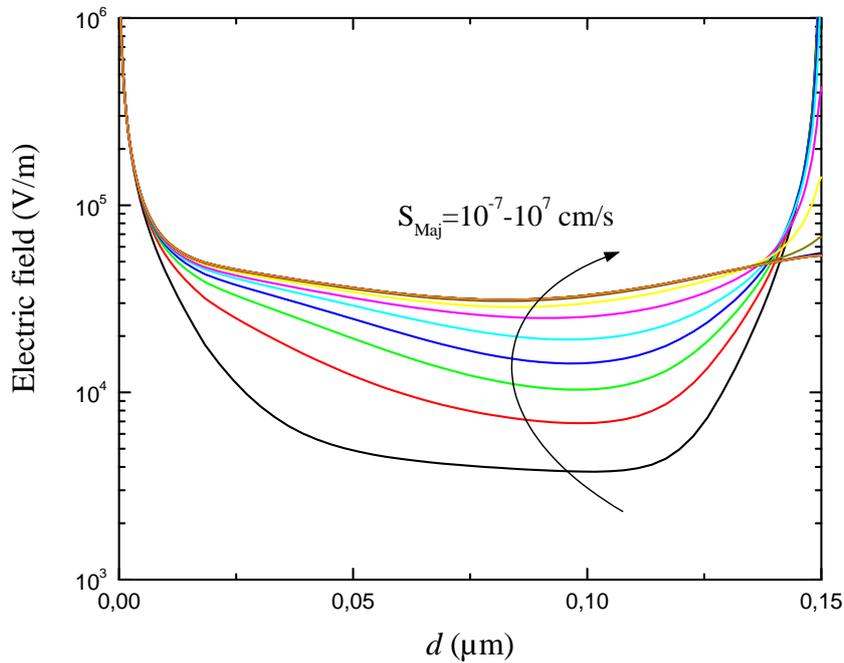


Figure III.11. Effet des vitesses de recombinaison en surface majoritaires à conditions de court-circuit sur la distribution de l'intensité du champ électrique dans la couche active.

La Figure III.11 montre l'influence de la vitesse de recombinaison en surface majoritaire sur la distribution de l'intensité du champ électrique dans la couche active dopée de type-p, il ya abondance de trous libres dans la couche active. En raison de la forte différence entre les fonctions de travail de l'électrode et le semi-conducteur aux contacts, les trous vont de la couche active vers l'électrode. Cela conduit à la formation de charge d'espace négative dans la couche active près du contact. Cette charge d'espace crée un champ électrique élevé près des deux contacts pour $S_{Maj}=10^{-7}-10^{-2}$ cm/s. Dans la partie de la couche active ($50 < d < 100$ nm), en raison d'une forte concentration de charges libres, le champ électrique est faible. Puisque S_{Maj} il est indiqué pour les électrons à la cathode et les trous à l'anode, pour $S_{Maj}=10^{-1}-10^7$ cm/s cette charge d'espace crée un champ électrique élevé près de l'anode et on constate qu'à partir de $S_{Maj}=1$ cm/s les distributions de l'intensité du champ électrique ont le même comportement.

Dans le résidu de la couche active, où le champ électrique est très faible, la génération de charges est compensée par leur recombinaison, et ça on le constate d'après la Figure III.10.(b). Quand le champ électrique est faible pour une vitesse de recombinaison en surface majoritaire élevée le taux de recombinaison augmente.

En outre, l'extraction de la charge sera entravée en raison de la 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 induit une caractéristique courant-tension en forme de S autour de V_{oc} représentée sur la Figure III.12. Une diminution de la recombinaison en surface réduit en outre la tension en circuit ouvert et le facteur de remplissage, et donc le rendement.

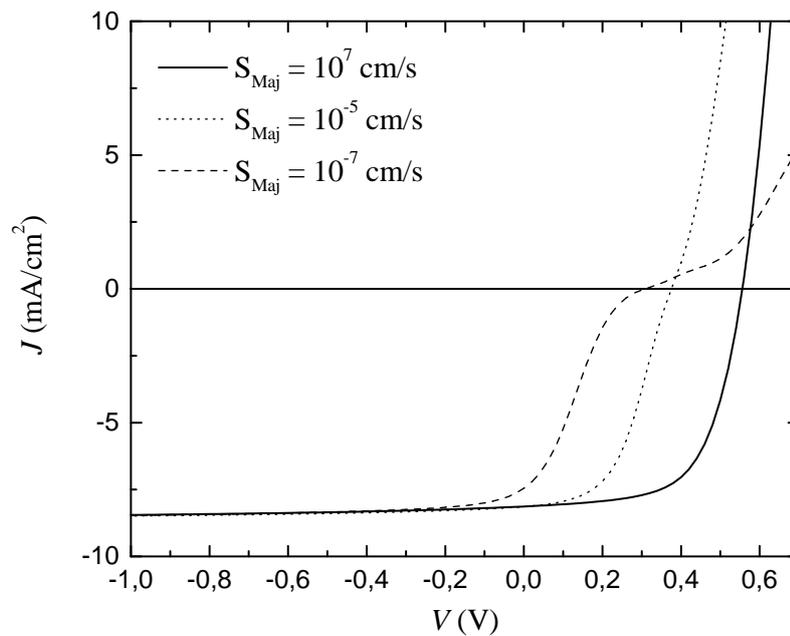


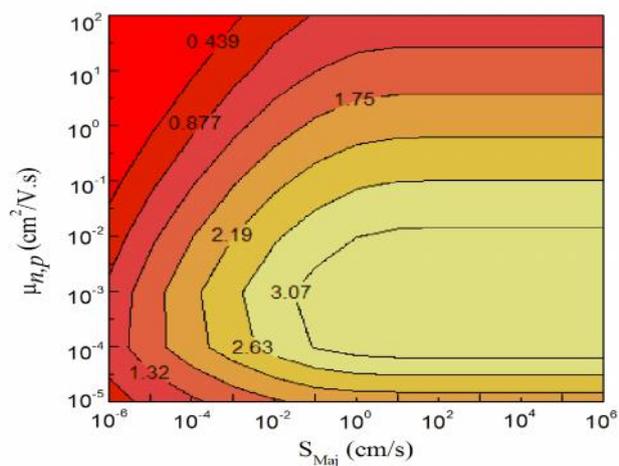
Figure III.12. Caractéristiques courant-tension calculées pour différentes valeurs de S_{Maj} , montrant l'apparition de $J-V$ en forme de S pour des S_{Maj} faibles. Les calculs effectués pour $\mu_n = \mu_p = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Un comportement similaire a été rapporté dans la référence. [31] et a été attribuée à une recombinaison en surface réduite à la conduction de trou. Cependant, nos calculs montrent que la recombinaison en surface réduite pour les porteurs majoritaires aux deux contacts conduit à une caractéristique $J-V$ en forme de S autour de V_{oc} [63].

III.4.7 Variation de la mobilité des porteurs de charges et la vitesse de recombinaison en surface simultanément :

Dans cette section, nous allons examiner l'effet de la mobilité des porteurs de charge et la vitesse de recombinaison en surface, simultanément sur le rendement des cellules solaires. La Figure III.13 montre le rendement de la cellule solaire en fonction de $\mu_{n,p}$ et $S_{Maj,Min}$.

(a)



(b)

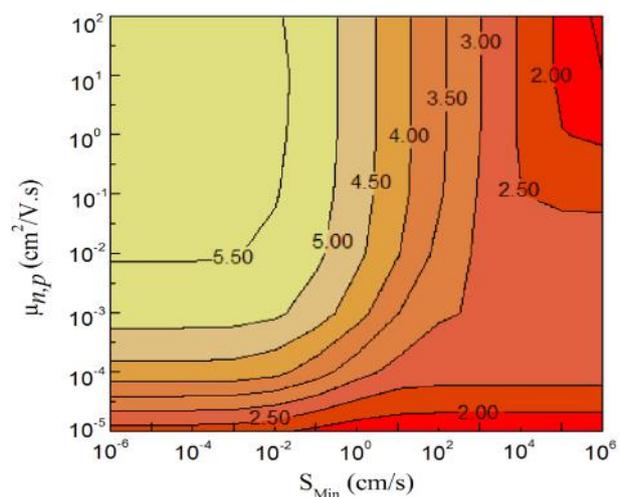


Figure III.13. Effet de la mobilité des porteurs de charge et la vitesse de recombinaison en surface simultanément sur le rendement de conversion des OSCs P3HT: PCBM. (a) S_{Maj} ;
 (b) S_{Min}

Dans cette partie de nos calculs, on considère que le coefficient de Langevin est inférieur à celui prédit par la théorie par un facteur de trois.

La combinaison de la recombinaison de Langevin et une recombinaison de porteurs de charges majoritaires et minoritaires nous mène aux résultats de la Figure III.13.

Prenons les vitesses de recombinaison en surface minoritaires en compte, le maximum des rendements qui a été obtenu dans les résultats de la Figure III.7.(a) où nous avons pris en compte que la variation de la mobilité, sera déplacé vers des rendements plus élevés pour $S_{Min} \leq 10^4$ cm/s .

Pour des mobilités 10^{-4} cm²/V.s $\mu_{n,p}$ 10^{-1} cm²/V.s, le rendement de conversion autour de ~ 3-5% peut être obtenu pour $S_{Min} \leq 10^4$ cm/s , en conformité avec les valeurs des rendement mesurées jusqu'à présent dans les OSCs à base de P3HT: PCBM. Alors que, des mobilités des porteurs de charge plus élevées que 10^{-2} cm²/Vs n'améliorent pas l'efficacité du dispositif, en particulier à des vitesses de recombinaison en surface élevée. S_{Min} élevé diminue le rendement de conversion de la cellule si les mobilités des porteurs de charge sont élevées, en raison de l'augmentation de la recombinaison. La situation de la vitesse de recombinaison en surface pour les porteurs de charge majoritaires est différente, où l'on peut voir que pour des mobilités des porteurs de charge 10^{-4} cm²/V.s $\mu_{n,p}$ 10^{-2} cm²/V.s, les vitesses de recombinaison en surface S_{Maj} 10^{-1} cm/s sont tenus d'obtenir des rendements plus élevés de 3% dans les OSCs à base de P3HT: PCBM.

III.5 Conclusion:

Nous avons étudié l'effet de la mobilité des porteurs de charge et de la vitesse de recombinaison en surface sur les performances des cellules solaires organiques OSCs P3HT: PCBM. Nous avons constaté que la valeur optimale de la mobilité pour les électrons et les trous est nécessaire pour obtenir une efficacité maximale du dispositif. Pour un dispositif ayant une épaisseur de $d = 150$ nm, cette valeur est de l'ordre de $\sim 10^{-3}$ - 10^{-1} cm²/Vs. Notre modèle est basé sur l'approche du milieu effectif.

Les vitesses de recombinaison en surface à l'anode et à la cathode sont très préjudiciables pour la performance de la cellule solaire organique. Une faible recombinaison en surface

minoritaire conduit à une perte de porteurs minoritaires à l'interface où ils se recombinaient. Alors qu'une faible recombinaison en surface majoritaire induit à un entassement des porteurs de charge à l'interface et augmente la recombinaison dans la couche active, ce qui crée donc une caractéristique $J(V)$ en forme de S.

L'équilibre entre l'optimisation du transport de charge (via la mobilité des porteurs de charges) et l'extraction / injection de charges (via la recombinaison en surface) aux deux contacts (anode et cathode) doivent être pris en compte pour obtenir un rendement élevé de la cellule solaire hétérojonction en vrac P3HT: PCBM.

Dans l'état de l'art des OSCs P3HT : PCBM, où la mobilité des porteurs de charge ne dépasse généralement pas $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$, les vitesses de recombinaison en surface aux contacts ne devraient pas être inférieure à 1cm/s pour les porteurs de charge minoritaires et majoritaires.

Conclusion Générale

Conclusion générale

La filière photovoltaïque a connue des bonds et rebonds significative en matière de performances et de coût ces dernières décennies puisqu'elle a profité, d'une part, comme les autres filières technologiques des nouvelles connaissances acquises dans le domaine des matériaux, et d'autre part de la stimulation qu'elle provoque chez les chercheurs puisqu'elle leur pose un noble défi.

La modélisation et la simulation pour les cellules solaires sont importantes pour la conception et l'optimisation de la structure des cellules. Le but d'un modèle de dispositif est de trouver une relation entre les propriétés des matériaux et les caractéristiques électriques de la cellule solaire.

La modélisation des cellules solaires nano-structurées n'est pas facile, et ce pour trois raisons : (i) La géométrie de la nanostructure est très compliqué. (ii) L'ampleur des phénomènes essentiels qui se produisent est très faible. (iii) Dans les cellules solaires organiques le processus moléculaire d'excitation, injection, transfert de charge et de recombinaison dépassent le cadre de la physique des semi-conducteurs solides classiques.

La simulation numérique des cellules solaires est essentielle, nous croyons que les principes sur lesquels le logiciel de simulation utilisé dans notre travail SCAPS est basé restent valables, dont ces principes sont basés sur des lois physiques universelles : l'équation de Poisson, lois de conservation et les lois de continuité, c'est ce qu'on appelle les «équations semi-conductrices», mais leur validité est universelle. Ce qui n'est pas universel, et même spécifiques à chaque cellule, sont des relations correctes pour la charge, la recombinaison, le courant... (C'est ce qu'on appelle les équations constitutives) et de trouver les valeurs des paramètres fiables pour la description de la cellule.

Le principe de conversion des cellules photovoltaïques organiques fait intervenir plusieurs étapes spécifiques comme l'absorption des photons, la génération, la diffusion, la dissociation des excitons et le transport des charges. La compréhension de ces étapes est un élément essentiel pour le développement des cellules photovoltaïques organiques. C'est dans la poursuite de cet objectif que les travaux décrits dans ce mémoire de thèse ont été réalisés.

Le travail présenté ici, se veut une contribution à l' « Influence de la mobilité des porteurs de charge et la vitesse de recombinaison en surface sur les caractéristiques de la cellule solaire organique P3HT:PCBM ».

Donc, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la mobilité des porteurs de charges et de la vitesse de recombinaison en surface sur les performances des cellules solaires organiques à base du mélange poly (3-hexylthiophène) (P3HT) et phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM).

Dans le premier chapitre, nous avons fait un classement des matériaux organiques, et leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique ensuite nous avons présenté les paramètres électriques des cellules photovoltaïques et les différentes structures. Nous avons présenté les différentes étapes de la conversion photovoltaïque, plus particulièrement le transport de charges et les notions de conjugaison, de dopage, de recombinaison et le principe de conduction dans les matériaux à base de polymère.

Au deuxième chapitre, nous avons présenté les différents modèles utilisés pour modéliser la caractéristique courant-tension $J(V)$ des cellules solaires nano-structurées et explorer le transport des porteurs de charges dans ces dispositifs, ainsi nous avons présenté le modèle choisi pour notre travail qui nous mène aux relations entre les propriétés des matériaux et les caractéristiques électriques de la cellule. Par ces modèles, nous voulons comprendre les processus physiques internes qui se produisent dans les cellules et comprendre les causes des problèmes et, si possible, fournir des lignes directrices pour améliorer l'efficacité des cellules solaires. Notre objectif est d'étudier l'effet de la mobilité des porteurs de charges et la vitesse de recombinaison en surface des porteurs majoritaires et minoritaires sur les performances et les caractéristiques principales de la cellule photovoltaïque, la tension en circuit-ouvert V_{oc} , le courant de court-circuit J_{sc} , le facteur de forme FF et bien sûr le rendement de conversion .

Le troisième chapitre présente la résolution de notre problème où nous avons cherché à étudier l'effet de la mobilité des porteurs de charges et de la vitesse de recombinaison en surface sur les performances de la cellule solaire, pour cela nous avons utilisé le modèle du milieu effectif (EMM), qui a été proposé dans la littérature et qui a été présenté dans le deuxième chapitre, la nanostructure p-n est représentée par une seule couche semi-conductrice. En introduisant cette configuration dans un simulateur de cellule solaire « SCAPS », un ensemble de paramètres a été construit qui simule les caractéristiques de la

cellule P3HT:PCBM, en variant l'épaisseur de la couche active, la mobilité des porteurs de charges et les vitesses de recombinaison en surface des porteurs de charges majoritaires et minoritaires, nous avons étudié comment ils influencent sur les performances de la cellule.

Beaucoup de recherches ont été mis en évidence sur la recombinaison en vrac dans les cellules solaires à hétérojonction en vrac. Jusqu'à présent, l'effet de la recombinaison en surface a été largement ignoré. Néanmoins, les deux types de recombinaison doivent être considérés, car elles sont cruciales pour optimiser le rendement de conversion des dispositifs photovoltaïques organiques. Montrant qu'avec des hypothèses réalistes et des surfaces passives l'efficacité est encore augmentée.

Les principaux résultats de notre travail nous mènent aux conclusions suivantes:

- Concernant l'influence de la mobilité des porteurs de charges sur les caractéristiques de la cellule, nous avons constaté que la valeur optimale de la mobilité pour les électrons et les trous est nécessaire pour obtenir une efficacité maximale du dispositif. Pour un dispositif ayant une épaisseur de $d = 150$ nm, cette valeur est de l'ordre de $\sim 10^{-3}$ - 10^{-1} cm^2/Vs .
- Concernant l'influence de la vitesse de recombinaison en surface majoritaire et minoritaire sur les caractéristiques de la cellule, nous avons constaté que les valeurs des vitesses de recombinaison en surface (> 1 cm / s) sont nécessaires pour obtenir des performances élevées du dispositif. De faibles vitesses de recombinaison en surface (< 1 cm / s) induisent une diminution de l'ensemble des paramètres de la cellule. Une faible recombinaison en surface minoritaire conduit à une perte de porteurs minoritaires à l'interface où ils se recombinent. Tandis qu'une faible recombinaison en surface majoritaire induit à un pile-up des porteurs de charge à l'interface et augmente la recombinaison dans la couche active, ce qui crée donc une caractéristique $J(V)$ en forme de S.
- L'influence de la mobilité des porteurs de charge et la vitesse de recombinaison en surface, simultanément sur le rendement des cellules solaires, nous avons constaté que pour des mobilités $10^{-4}\text{cm}^2/\text{V.s}$ $\mu_{n,p}$ $10^{-1}\text{cm}^2/\text{V.s}$, le rendement de conversion autour de ~ 3 - 5% peut être obtenu pour $S_{Min} \leq 10^4$ cm/s; et pour des mobilités des porteurs de charge $10^{-4}\text{cm}^2/\text{V.s}$ $\mu_{n,p}$ $10^{-2}\text{cm}^2/\text{V.s}$, les vitesses de recombinaison en surface $S_{Maj} 10^{-1}$ cm/s sont tenus d'obtenir des rendements plus élevés de 3% dans les OSCs à base de P3HT: PCBM.

- L'équilibre entre l'optimisation du transport de charge (via la mobilité des porteurs de charges) et l'extraction / injection de charges (via la recombinaison en surface) aux deux contacts (anode et cathode) doivent être pris en compte pour obtenir un rendement élevé de la cellule solaire organique hétérojonction en vrac P3HT:PCBM.

Enfin, le travail entrepris dans le cadre de cette thèse nous a permis de comprendre l'importance du choix des matériaux utilisés dans la cellule solaire organique hétérojonction en vrac et l'importance de l'optimisation des paramètres de la cellule. Donc comme perspectives, nous suggérons de varier d'autres paramètres et voir leur influence sur les performances de la cellule solaire, comme par exemple :

1. Le dopage dans la couche active, et comparer les résultats avec celles du mélange non dopé pour étudier l'influence du dopage sur la génération et la recombinaison des porteurs de charges.
2. Les paramètres des deux contacts : comme "metal work function" les fonctions de travail des électrodes cathode et anode.

Références Bibliographiques

Bibliographie

- [1] K. W. Ford, studies on the more efficient use of energy, Editor APS, New York (1975).
- [2] S. Ashok, K. P. Pande, Solar cells, 14, 61 (1985).
- [3] A. E. Becquerel, Comptes rendus académiques des sciences, 9, 145 & 561 (1839).
- [4] W. Smith, Nature 7, 303 (1873).
- [5] W. G. Adams, R. E. Day, Proc. R. Soc. London 25, 113 (1876).
- [6] A. Pochettino, Acad. Lincei Rend. 15, 355 (1906).
- [7] M. Volmer, Ann. Physik 40, 775 (1913).
- [8] R. H. Bube, Photoconductivity of solids, Wiley, New York, 1960.
- [9] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, J. Chem. Phys. 38, 2042 (1963).
- [10] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, Thin Solid Films 94, 171 (1982).
- [11] C. W. Tang. Two layer organic photovoltaic cell. Appl. Phys. Lett., 48:183, 1986.
- [12] H. Spanggaard, F. C. Krebs, Solar Energy Materials & solar cells 83, 125-156 (2004).
- [13] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Science, 270:1789-1791 (1995).
- [14] S. E. Shaheen, J. C. Brabec, and N. S. Sariciftci. 2.5% efficient organic plastic solar cells. Appl. Phys. Lett., 78:841 (2001).
- [15] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, and J. V. Manca. Appl. Surf. Science, 231:274 (2004).
- [16] X. N. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, and R. Janssen. Nano Lett., 5:579 (2005).

- [17] S. H. Park, A. Ray, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, P. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger. *Nat. Photon*, vol. 3, pp. 297-302 (2009).
- [18] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 41)", *Prog. Photovolt: Res. Appl*, 21: 1-11 (2013).
- [19] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater* 13, 85-88 (2003).
- [20] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater* 15, 1617-1622 (2005).
- [21] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom. *Phys. Rev. B* 72, 085205 (2005).
- [22] F. Monestier, J. J. Simon, P. Torchio, L. Escoubas, F. Flory, S. Bailly, R. de Bettignies, S. Guillerez, and c. Defranoux. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 91, 405-410 (2007).
- [23] F. Monestier, "Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules Photovoltaïques organiques". Thèse de Doctorat à l'Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, France (2008).
- [24] Y. M. Nam, J. Huh, and W. H. Jo, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, pp. 1118-1124 (2010).
- [25] C. de Falco, R. Sacco, and M. Verri, *Computer Method in Applied Mechanics and Engineering* 199, 1722-1732 (2010).
- [26] M. Casalegno, C. Carbonera, S. Luzzati, and G. Raos. *Organic Electronics* 13, 750-761 (2012).
- [27] M. M. Mandoc, L.J.A. Koster, and P. W. M. Blom. *Appl. Phys. Lett.* 90, 133504 (2007).
- [28] T. Kirchartz, B. E. Pieters, K. Taretto, U. Rau, *J. Appl. Phys.* 104, 094513 (2008).
- [29] A. Wagenpfahl, C. Deibel, V. Dyakonov, *IEEE. J. Sel. Top. Quantum Electron.* 16, 1759 (2010).
- [30] L. Meng, Y. Shang, Q. Li, Y. Li, X. Zhan, Z. Shuai, R. G. E. Kinber, and A. B. Walker. *J. Phys. Chem. B* 114, 36-41 (2010).
- [31] A. Wagenpfahl, D. Rau, M. Binder, C. Deibel and V. Dyakonov, *Phys. Rev. B.* 82, 115306 (2010).

- [32] V. A. Trukhanov, V. V. Bruevich, D. Yu. Paraschuk, Phys. Rev. b 84, 205318 (2011).
- [33] B. Minnaert, and M. Burgelman, Numos, pp. 327-339 (2007).
- [34] S. Khelifi, K. Decock, J. Lauwaert, H. Vrielinck, D. Spoltore, F. Piersimoni, J. Manca, A. Belghachi, M. Burgelman, J. Appl. Phys. 110, 094509 (2011).
- [35] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave, Thin solid films, pp. 361-362 (2000).
- [36] K. Zerga, "Modélisation et simulation de la mobilité des porteurs de charges dans les matériaux organiques". Mémoire de Magister à l'Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen (2010).
- [37] H. Houili, "Approche numérique du transport de charges dans les semi-conducteurs organiques". Thèse de Doctorat à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2006).
- [38] L. Sicot, "Etude et réalisation des cellules photovoltaïques en polymère". Thèse de Doctorat à l'Université Paris XI Orsay (1999).
- [39] M. Oukachmih, "Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques Discotiques". Thèse de Doctorat à l'Université Paul Sabatier, Toulouse (2003).
- [40] S. Alem-Boudjemline, "Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques". Thèse de Doctorat à l'Ecole Doctorale d'Angers (2004).
- [41] W. Hojeij, "Réalisation et caractérisation optoélectroniques des cellules photovoltaïques organiques". Thèse de Doctorat à l'Université de Limoges (2007).
- [42] A. Djellouli, "Contribution à l'étude des propriétés thermiques et électriques des matériaux composites à base de polymère". Mémoire de Magister à l'Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen (2012).
- [43] A. K.Ghosh and T.Feng. Merocyanine organic solar cells, J. App. Phys., 49:5982 (1978).
- [44] E. L. Frankevich, A. A. Lynarer, I. Sokolik, F. E. Karasz, S. Blumstengel, R. H. Barghman, and H. H. Horhold. Phys. Rev. B, 46:9320 (1992).
- [45] N. Bohli, "Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et application en micro-électronique". Thèse de Doctorat à l'Université de Bordeaux (2009).

- [46] R. S. Kholman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A. J. Epstein. *Phys. Rev. Lett.*, 74, 773 (1995)
- [47] J. P. Pouget, C. H. Hsu, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein. *Synth. Met.*, 69 (1995).
- [48] A. Pivrikas, R. Osterbacka, G. Juska, K. Arlauskas, and H. Stubb. *Synthetic Metals*, 155:242 (2005).
- [49] G. Dennler, A. J. Moser, G. Juska, A. Pivrikas, R. Osterbacka, A. Fushsbauer, and N. S. Sariciftci. *Organic Electronics*, 7:229 (2006).
- [50] I. Reidel and V. Dyakonov. *Phys. Stat. Sol*, 6:1332 (2004).
- [51] R. C. I. Mackenzie, C. G. Shuttle, M. L. Chabinye, and J. Nelson, *Adv. Energy Mater*, 2, 662-669 (2012).
- [52] M. Hilczner and M. Tachiya. *J. Phys. Chem, C*, 114, 6808-6813 (2010).
- [53] B. Minnaert, "Modellieren van organische bulk heterojunctie zonecellen". Thèse de Doctorat à l'Université de Gand, Belgique (2008).
- [54] P. Barsore, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 37, 337-343 (1990).
- [55] M. Burgelman, C. Grasso, *J. Appl. Phys.*, 95, 2020-2024 (2004).
- [56] B. Minnaert, C. Grasso, M. Burgelman. *C. R. Chimie* 9, 735-741 (2006).
- [57] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2 nd ed, Wiley, New York (1981).
- [58] M. Green, *Silicon Solar Cells-Advanced principles & practice*, The University of South Wales (1995).
- [59] C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci, pp. 183-185, Springer, Berlin (2003).
- [60] L. H. K. Van Beek, p 69, Heywood, London (1967).
- [61] J. Haerter, S. Chasteen, S. Carter, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 164101 (2005).

- [62] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, and S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.*; 119, 4518 (1997).
- [63] S. Khelifi, E. Voroshazi, D. Spoltore, F. Piersimoni, S. Bertho, T. Aernouts, J. Manca, J. Lauwaert, H. Vrielinck, M. Burgelman, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120, 244-252 (2014).
- [64] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **28**, 433 (1903)], [M. Pope, C.E. Swenberg, *Electroni Process in Organic Crystals and Polymers*, Oxford university Press, NY (1999).
- [65] C.T. Sah, W. Shockley, *Phys. Rev.* **109**, 103 (1958).
- [66] K. Decock, S. Khelifi, M. Burgelman, *Thin Solid Films.* **519**, 7481 (2011).
- [67] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. Blom, *Appl. Phys. Lett.* 88, 052104 (2006).
- [68] A. Pivrikas, N. S. Sariciftci, G. Juška, R. Österbacka, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 15, 677-696 (2007).
- [69] G.J. Adriaenssens and V. I. Arkhipov, *sol. State. Comm.* 103, 541-543 (1997).
- [70] C. Deibel, A. Wagenpfahl, V. Dyakonov, *Phys. Rev. B.* 80, 075203 (2009).
- [71] A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *Chem.Phys.Chem.* 4, 859 (2003).
- [72] R. C. I. Mackenzie, T. Kirchartz, G.F.A. Dibb, J. Nelson, *J. Phys.Chem.C.* 115, 9806 (2011).
- [73] C. G. Shuttle, R. Hamilton, J. Nelson, B.C.O'Regan, J.R.Durrant, *Adv.Funct.Mater.* 20, 698 (2010).
- [74] D. Spoltore, W. D. Oosterbaan, S. Khelifi, J. N. Clifford, A. Viterisi, E. Palomares, M. Burgelman, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, *Adv. Energ. Mater.* 3, 466-471 (2013).
- [75] E. Rhoderick, *Metal-semiconductor contacts*, Clarendon Press, Oxford, 1978.
- [76] S. Selberherr, *Numerical analysis of semiconductor devices*, Springer Verlag, Wien, 1984.

- [77] J. C. Scott, S. Ramos, and G. G. Malliaras, *J. Imaging Sci. Technol.* **43**, 234 (1999).
- [78] S. Khelifi, "Effect of Impurities and Defects on the performance and Degradation of solar cells". Thèse de Doctorat à l'Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen (2010).
- [79] S. Sensfus, M. Al-Ibrahim, A. Koukin, G. Nazmutdinova, U. Zhokhavets, G. Gobsch, D. A. M. Egbe, E. Klemm, H. K. Roth, *Proc. SPIE.* 5215, 129-140 (2004).
- [80] C. Deibel, A. Wagenpfhal, and V. Dyakonov, *Phys. Stat. sol. (RRL)* 2, 175-177 (2008).
- [81] N. Karl and G. Sommer, *Phys. Status Solidi A* 6, 231 (1971).
- [82] C. Winder and N. S. Sariciftci, *Journal of Materials Chemistry* 14, 1077-1086 (2004).
- [83] **S. Boukli Hacène and 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, No. 4, 862–868 (2014) / DOI 10.1002/pssa.201330320.**
- [84] R. J. Kline, H. Xie, B. de Boer, L.J.A. Koster, P.W.M. Blom, *Adv. Funct. Mater.* 16, 699-708 (2006).
- [85] B.C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int.* 47, 58-77 (2008).
- [86] F. Schreiber, *Phys. Stat. Sol. (a)*. 201, 1037-1054 (2004).
- [87] <http://pvc-drom.pveducation.org/SEMICON/SURFACE.HTM>
- [88] http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9ories_des_milieux_effectifs

physica **p** status **s** solidi **s**

www.pss-journals.com

reprint



Influence of charge carrier mobility and surface recombination velocity on the characteristics of P3HT:PCBM organic solar cells

S. Boukli Hacène** and T. Benouaz*

Automatic Laboratory, Tlemcen University P.O. Box 119, 13000 Tlemcen, Algeria

Received 24 September 2013, revised 9 December 2013, accepted 16 December 2013

Published online 23 January 2014

Keywords effective medium model, mobility, organic solar cell, P3HT:PCBM, surface recombination velocity

* Corresponding author: e-mail b_tayeb@yahoo.com, Phone/Fax: +213 43 21 59 99

** e-mail souhila_benyelles_1@hotmail.fr, Phone/Fax: +213 43 21 59 99

The effect of charge carrier mobility and surface recombination velocity has been extensively investigated for poly(3-hexylthiophene) (P3HT): phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) organic solar cells. We used the effective medium model and the solar cell simulator (SCAPS) to model the current–voltage (J – V) characteristic and explore the charge carrier transport in P3HT:PCBM devices. We varied the charge carrier mobility for electrons and holes and surface recombination velocity at the contacts for majority and minority charge

carriers, and calculated the solar cell characteristics: efficiency (η), open-circuit-voltage (V_{oc}), short-circuit current (J_{sc}) and fill factor (FF). The significances of surface recombination velocity together with charge carriers mobility are calculated and discussed. We found that in general reduced surface recombination velocities at both contacts are very detrimental for organic solar cell performance especially for devices with low charge mobilities.

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Organic solar cells (OSCs) have been widely investigated in terms of materials process and device structure, reaching conversion efficiency up to 10% [1].

In poly(3-hexylthiophene):phenyl-C61-butyric acid methyl ester organic solar cells (P3HT:PCBM) based solar cells power conversions of 3.5–5% were reported [2, 3]. Enhancement of the degree of crystallinity and the reorganization in the polymer chains are the key criteria to achieve high mobility in the device. Recently, the effect of charge carriers mobility and surface recombination on the performance of organic solar cells (OSCs) have been investigated and discussed by numerical simulation using the effective medium model [4–6]. It has been shown that charge carriers mobility and surface recombination velocity for minority and majority carriers at the contact are important parameters for the OSCs performance. Also, it was reported in Ref. [6] that a reduced surface recombination for majority carriers, is responsible of the appearance of S-shaped current–voltage characteristics, commonly observed in OSCs.

In this work, the effect of charge carriers mobility and surface recombination velocity of minority and majority

carriers will be reviewed, with particular attention given to P3HT:PCBM based OSCs. Unlike the models studied previously, we will assume that the blend is slightly p-doped as expected in P3HT:PCBM blends, and that the band gap contains acceptor defects situated close to the HOMO level.

The device performance will be discussed in terms of varying both charge carriers mobility and surface recombination velocity for majority and minority carriers. We will show that a balance between optimizing charge transport (via charge carriers mobility) and extraction/injection of charges (via surface recombination) at the both contacts (anode and cathode) should be taken into account to obtain high device performance in P3HT:PCBM bulk heterojunction (BHJ) OSCs.

2 Theory The model is based on solving the basic semiconductors equations: Poisson equation and continuity equations for electrons and holes:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \left(p - n - N_A^- + N_D^+ + \frac{\rho_t}{q} \right), \quad (1)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = (G - R), \quad (2)$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = (G - R), \quad (3)$$

where ϕ is the electrostatic potential, ϵ_0 , ϵ_r the permittivity of vacuum and semiconductor, respectively, n and p the free carrier concentrations, N_D^+ and N_A^- the density of ionized donors and acceptors, ρ_t the charge density of defects, J_n and J_p the electron and hole current density, G the generation rate and R the recombination rate.

The charge carrier transport is described by the drift and diffusion and is expressed as

$$J_n = -D_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n \frac{d\phi}{dx}, \quad (4)$$

$$J_p = -D_p \frac{dp}{dx} - \mu_p p \frac{d\phi}{dx}. \quad (5)$$

We consider in our calculations that the active layer is p -type doped as it was reported in most of P3HT:PCBM organic materials [7–9], with $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. In this case, $N_D^+ = 0$ in Eq. (1). As traps, acceptor defects are introduced in the active layer band gap with a Gaussian distribution of energy states at 100 and 50 meV. More details about the model can be found in Refs. [8, 9].

The generation rate is calculated as

$$G(\lambda, x) = \phi_0 \alpha(\lambda) \exp[-\alpha(x)], \quad (6)$$

where ϕ_0 is the incident photon flux at a depth x and α the absorption coefficient of the active material.

The recombination term in Eqs. (2) and (3) is assumed to be a sum of Langevin recombination and traps assisted recombination process described by Sah-Shockley statistics [10,11].

The Langevin recombination is assumed to be a second order recombination process depending on the concentration of free electrons and holes, as given by Eq. (7) [12],

$$R = k(pn - n_i^2), \quad (7)$$

where k is the radiative recombination coefficient given by

$$k = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\mu_n + \mu_p), \quad (8)$$

n_i is the intrinsic charge carrier density, μ_n and μ_p are the mobility of electrons and holes, respectively.

The Langevin model has been widely used to describe the recombination processes in disordered low mobility materials such as organic semiconductor [13, 14]. The main assumption in using the Langevin-type recombination, that the mean-free path of the charge carriers (ℓ) should be smaller than the Coulomb radius r_C ($r_C = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$). An assumption which is valid in disordered organic semiconductors such as

P3HT:PCBM, where the intersite distance between localized states is $\sim 1 \text{ nm}$ and $r_C \sim 15.8 \text{ nm}$.

However, several experimental works have shown that bulk charge recombination rate is more than three orders of magnitude smaller than the one foresaw from Langevin theory. Various explanations have been attempted to explain the reduction of bimolecular recombination. It was suggested that the reduction could be caused by the separation of electron and hole pathways due to the blend morphology of the interpenetrating network, where they can recombine only at the interface [15], by the slowest charge carrier (the smallest mobility value), or grading of the carrier concentrations within the active layer [16].

Recently, a recombination rate higher than two has been reported in P3HT:PCBM and was linked to a delayed trap assisted recombination process via a tail of trapped states in the gap [17–20].

In this work, and in the first part related to the effect of mobility on the P3HT:PCBM organic solar cells performance, we will assume that the recombination rate is following the Langevin theory given by Eq. (8). While in the second part of our calculations, we consider that the Langevin coefficient is less than the one predicted by the theory by a factor of three.

Transport at the metal/semiconductor is described by the thermionic emission (Bethe theory [21]) given by Eq. (9) and the recombination current at the contacts given by Eq. (10)

$$J_{\text{Maj}} = qv_{\text{th}} N_{c,v} \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right), \quad (9)$$

where $N_{c,v}$ is the effective density of states at the conduction/ or valence band, respectively, v_{th} is the thermal velocity and ϕ_B is the barrier height at the contact.

$$J_c^H = qS_c^H (H - H_0), \quad (10)$$

here the indices H denote the type of charge carriers: $H_0 = n_0$ or p_0 according to the charge carrier type.

In one dimension, the total cell length is divided to N intervals and the values of the potential ϕ_i and the concentrations n_i , p_i of each of the intervals constitute the $3N$ unknowns of the problem.

In SCAPS, a set of $3N$ nonlinear equations Eqs. (1)–(3) are discretized according to the exponential fitted finite difference scheme and solved by Gummel iteration Scheme [22].

3 Numerical model and simulation

3.1 Effective medium model (EMM) In the effective medium model [8–23], the p–n nanostructure is represented by a single semiconductor layer. We considered selective contacts, i.e. one contact accepts only electrons and the other one accepts only holes, which creates the driving force for the separation of generated electron–hole pairs. The effective medium is characterized by “an averaging” of the

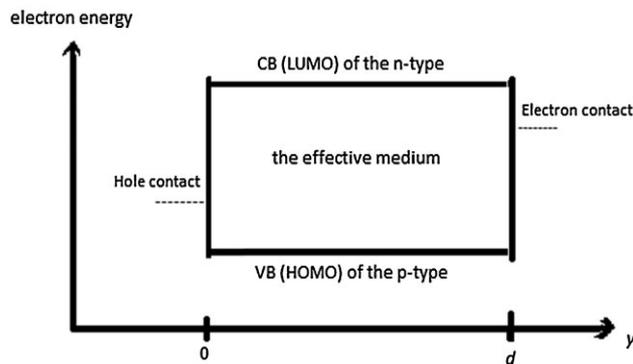


Figure 1 Schematic of the effective medium model (EMM).

properties of the n-material (e.g. PCBM) and the p-material (e.g. P3HT).

The effective medium has a conduction band of the n-type material or LUMO (Lowest Unoccupied Molecular

Table 1 Parameters used in the simulation at $T=300$ K.

parameter	symbol	value	unit
thickness	d	150	nm
band gap	E_g	1.27	eV
electron affinity	χ	3.7	eV
p-contact work function	ϕ_p	5.2	eV
n-contact work function	ϕ_n	4.3	eV
effective density of states	N_c, N_v	2×10^{18}	cm^{-3}
electron mobility	μ_n	10^{-3}	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
hole mobility	μ_p	10^{-3}	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
dielectric constant	ε	3.5	

Orbital) of the acceptor in bulk heterojunction solar cell and valence band of the p-type material or HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) of the donor in a bulk heterojunction solar cell (Fig. 1). All the carrier-related properties of the effective medium are related to the appropriate material. Thus, the mobility μ_n , electron affinity χ ,

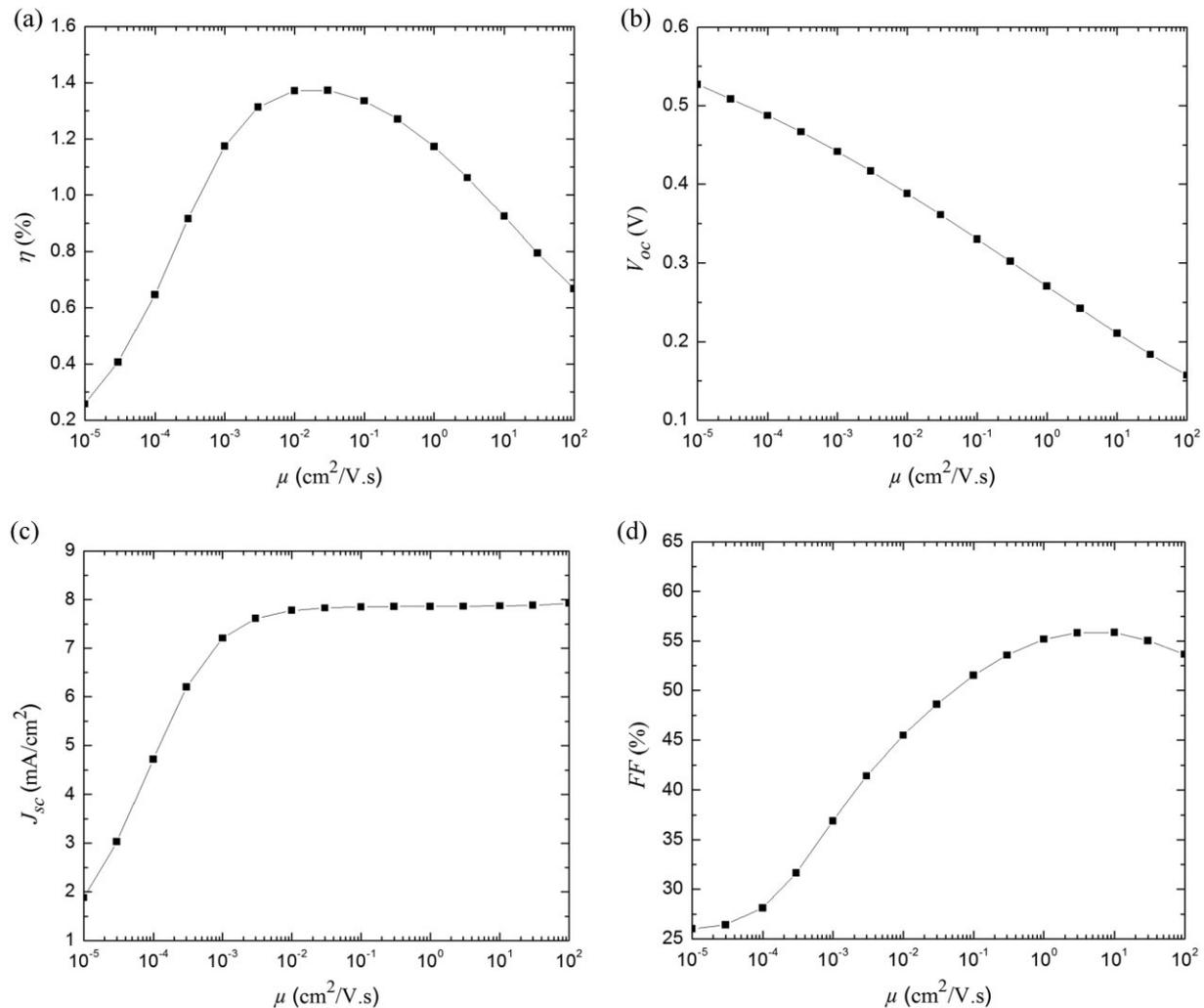


Figure 2 Effect of electron and hole mobility on the P3HT:PCBM organic solar cell outputs assuming high majority and minority recombination velocity $S_{\text{Maj}} = S_{\text{Min}} = 10^7 \text{ cm s}^{-1}$. (a) Efficiency (η); (b) open-circuit voltage (V_{oc}); (c) short-circuit current, and (d) fill factor (FF).

diffusion constant D_n and effective density of states N_c in the conduction band or LUMO are those of the n-type material (PCBM). While properties relating to the holes are those of the p-type material (P3HT) such as μ_p , D_p and N_v . Non carrier-related properties, such as the dielectric constant ϵ , the refractive index n and the absorption constant α are influenced by the two materials.

The main parameters used for the simulation are given in Table 1.

The standard parameters are taken from literature, such as the dielectric constant (ϵ) [24], the electron affinity of the blend [25]. The work functions Φ_p and Φ_n for the cathode and anode contacts, respectively were taken from literature [24–26]. The absorption coefficient versus the wavelength was taken from Ref. [24].

To calculate the J - V characteristics of the effective medium cell, the set of parameters given in Table 1 was inserted into the solar cell software SCAPS [27].

4 Results and discussion

4.1 Effect of charge carrier mobility We examined the influence of charge carriers mobility on the P3HT:PCBM organic solar cell performance assuming a high surface recombination velocities for minority and majority carriers $S_{Maj}^{n,p} S_{Min}^{n,p} (S_c^H$ in Eq. (9)) ($S_{Maj}^{n,p} = S_{Min}^{n,p} = 10^7 \text{ cm s}^{-1}$). The calculated solar cell parameters, short circuit current density (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF) and power conversion efficiency (η), versus carrier mobilities ($\mu_n = \mu_p$) are illustrated in Fig. 2a–d.

The open-circuit voltage (V_{oc}) drops from $\sim 0.5 \text{ V}$ at low mobility to 0.15 V for high mobility due to the decrease in the electric field. The decrease of the open-circuit voltage is due to an increase of the bimolecular recombination in the device when mobility increases as expected from Eqs. (7) and (8).

The short-circuit current J_{sc} increases and saturates for mobility up to $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The same behavior has

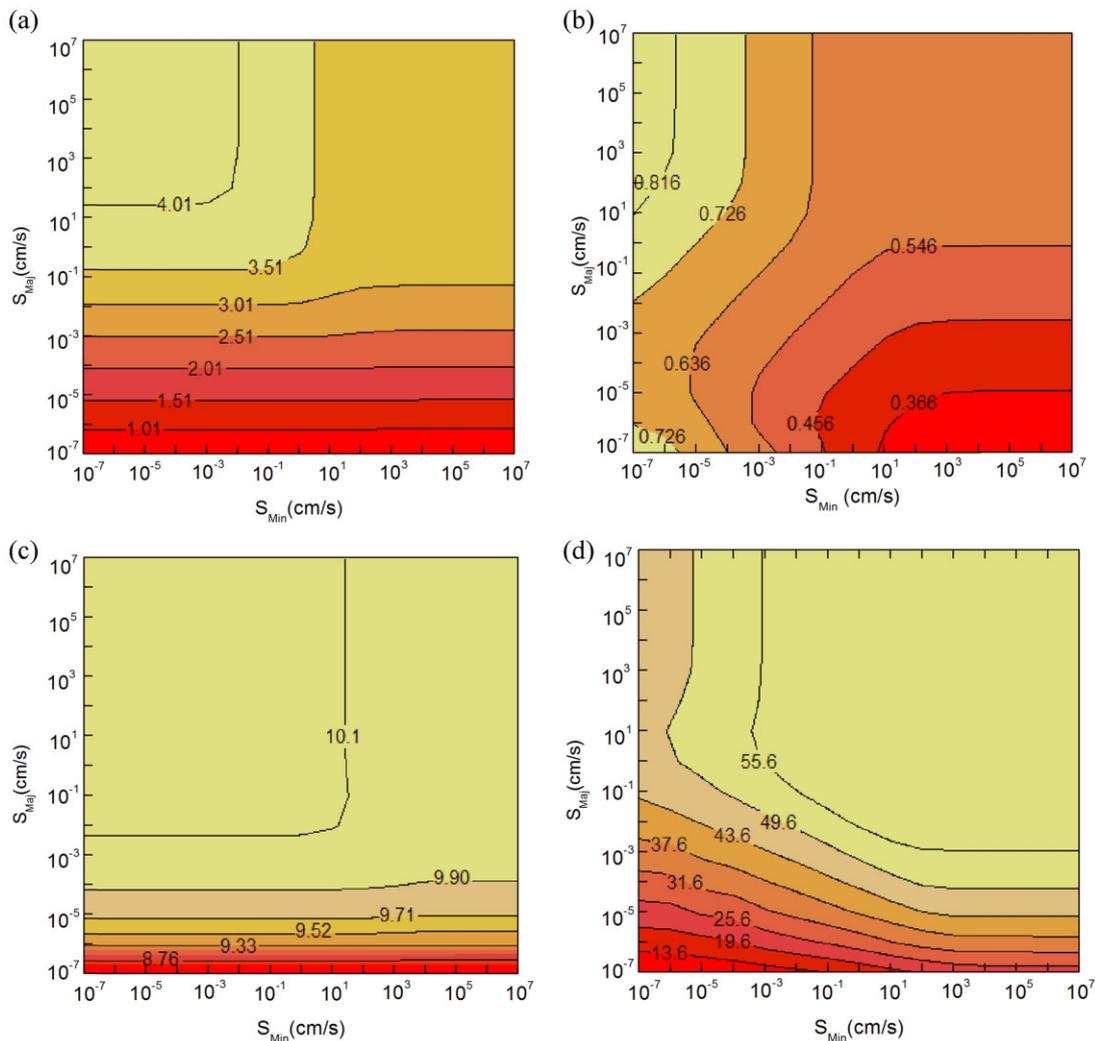


Figure 3 Effect of majority and minority surface recombination velocities on the solar cell outputs. Calculations done for $\mu_n = \mu_p = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (a) Efficiency (η); (b) open-circuit voltage (V_{oc}); (c) short-circuit current (J_{sc}); (d) fill factor (FF).

been reported in [26–28]. The conversion efficiency shows a maximum at mobility of around $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which is obviously related to the tradeoff between the increase in the short-circuit current and the drop of the open-circuit voltage. The same behavior is asserted for the fill factor.

It is worth noting that mobilities in the range of 10^{-3} – $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ have been measured in the best P3HT:PCBM organic solar cells so far [29, 30]. This low charge carrier mobility appends constraints on other parameters, such as the thickness of the active layer since recombination losses increases with increasing the thickness.

Although, the results above hold for high surface recombination velocities for minority and majority charge carriers at the contacts. Therefore, the effect of the surface recombination velocities will be discussed in the next section, to assess its influence on the solar cell performance together with charge carriers mobility.

4.2 Effect of surface recombination velocities

There exists no experimental work on the surface recombination in organic solar cells so far. However, in organic semiconductors the surface recombination velocities are believed to be very low because the absence of the dangling bonds at the organic materials surface [31].

In order to explore the effect of surface recombination velocities on the organic solar cell performance, we calculated the cell parameters by varying the minority and majority surface recombination velocities $S_{\text{Maj}}^{\text{n,p}}$ and $S_{\text{Min}}^{\text{n,p}}$ at the anode and cathode. Four surface recombination velocities were taken into account during the calculations: $S_{\text{Maj}}^{\text{n}}$, $S_{\text{Min}}^{\text{p}}$ at the cathode, and $S_{\text{Maj}}^{\text{p}}$, $S_{\text{Min}}^{\text{n}}$ at the anode contact. Thus, S_{Maj} is stated for electrons at the cathode and holes at the anode, and S_{Min} for holes at the cathode and electrons at the anode. Figure 3a–d shows the evolution of the solar cell outputs as function of S_{Maj} and S_{Min} at the anode and cathode. The charge carrier mobility was set to the value $\mu_{\text{n}} = \mu_{\text{p}} = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

In general, values of surface recombination velocities higher than 1 cm s^{-1} are necessary to obtain high device performances. Low surface recombination velocities ($< 1 \text{ cm s}^{-1}$) induce a decrease in all cell parameters. This loss is provoked by a pile up of charge carrier in the device due to a reduced surface recombination, which will increase their recombination. This assumption is clearly shown in the plot of the carrier concentration and the recombination rate as function of the majority surface recombination, displayed in Fig. 4a and b.

For infinite minority surface recombination velocities, the contact is assumed to be perfectly ohmic, while low surface recombination velocities induce a blocking contact, this might be the case when the interface active layer/contact is covered with an oxide layer, in this case surface recombination velocities $\leq 1 \text{ cm s}^{-1}$ are expected.

Additionally, the charge extraction will be hampered due to the low surface recombination, thus the photo-generated charge carriers will recombine due to an increase of the recombination, which reduces the photocurrent and induces

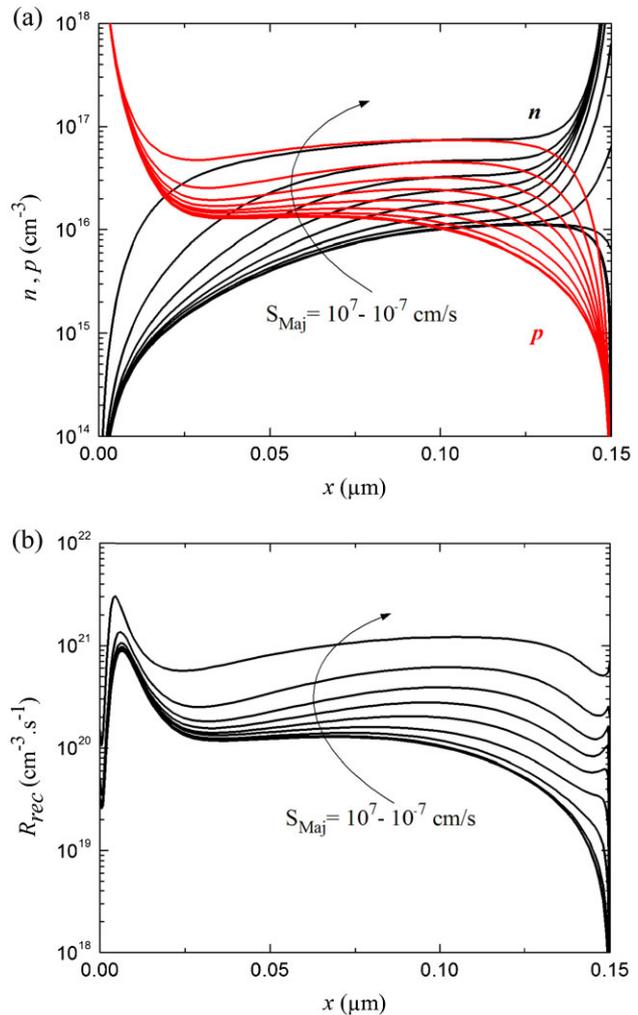


Figure 4 Effect of majority surface recombination velocity at short-circuit condition. (a) Charge carrier concentrations; (b) recombination rate.

an S-shaped current–voltage characteristic around the V_{oc} as shown in Fig. 5. A decrease of the surface recombination will further decrease the open-circuit voltage and the fill factor, and hence the efficiency.

Similar behavior has been reported in Ref. [32] and was attributed to a reduced surface recombination at the hole conducting. However, our calculations show that a reduced surface recombination for majority carriers at both contacts leads to an S-shaped J – V characteristic around V_{oc} [9].

4.3 Effect of charge carrier mobility and surface recombination velocity

In this section, we will examine the effect of charge carriers mobility and surface recombination, both simultaneously on the solar cell efficiency. Figure 6a and b shows the solar cell efficiency versus $\mu_{\text{n,p}}$ and $S_{\text{Maj,Min}}$.

For mobilities $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \leq \mu_{\text{n,p}} \leq 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, efficiencies around ~ 3 – 5% can be obtained for

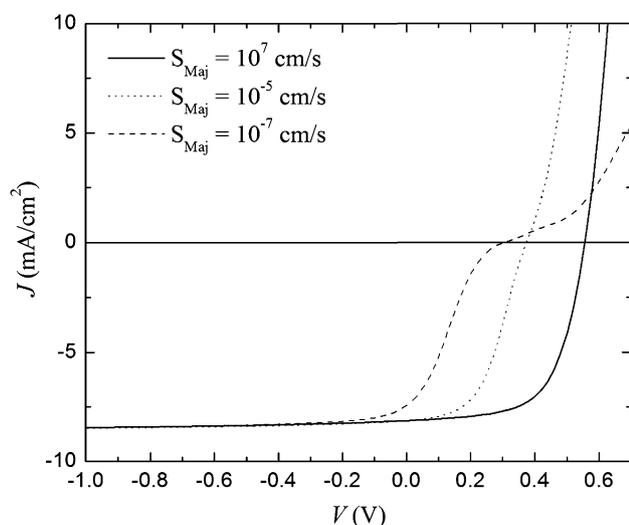


Figure 5 Current–voltage characteristics calculated for different S_{Maj} values, showing the appearance of S-shaped J – V for low S_{Maj} . Calculations done for $\mu_n = \mu_p = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$S_{\text{Min}} \leq 10^4 \text{ cm s}^{-1}$, in accordance with the efficiencies values measured so far in P3HT:PCBM OSCs. While, charge carriers mobilities higher than $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ do not improve the device efficiency, especially at high surface recombination velocities. Higher S_{Min} decreases the power conversion of the cell if the charge carrier mobilities are high, due to the increase of recombination. The situation for surface recombination velocity for majority charge carriers is different, where one can see that for charge carriers mobilities $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \leq \mu_{n,p} \leq 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, surface recombination velocities $S_{\text{Maj}} \geq 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ are required to obtain efficiencies higher than 3% in P3HT:PCBM OSCs.

5 Conclusions We have investigated the effect of charge carriers mobility and surface recombination velocity on P3HT:PCBM OSCs performances. We found that an optimum value for electrons and holes mobility is required to get a maximum device efficiency. For a device with a thickness of $d = 150 \text{ nm}$, this value is around $10^{-3} - 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Our model is based on the effective medium approach.

Surface recombination velocities at the anode and the cathode are very detrimental for the organic solar cell performance. Lower minority surface recombination leads to a loss of minority carriers at the interface where they recombine. While a low majority surface recombination induces a pile up of the charge carrier at the interface and increases the recombination in the active layer, which therefore creates an S-shaped J – V characteristic.

In the state-of-the-art of P3HT:PCBM OSCs, where the mobility of charge carriers usually does not exceed $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, surface recombination velocities at the contacts should not be below 1 cm s^{-1} for both minority and majority charge carriers. Thus, controlling the charge

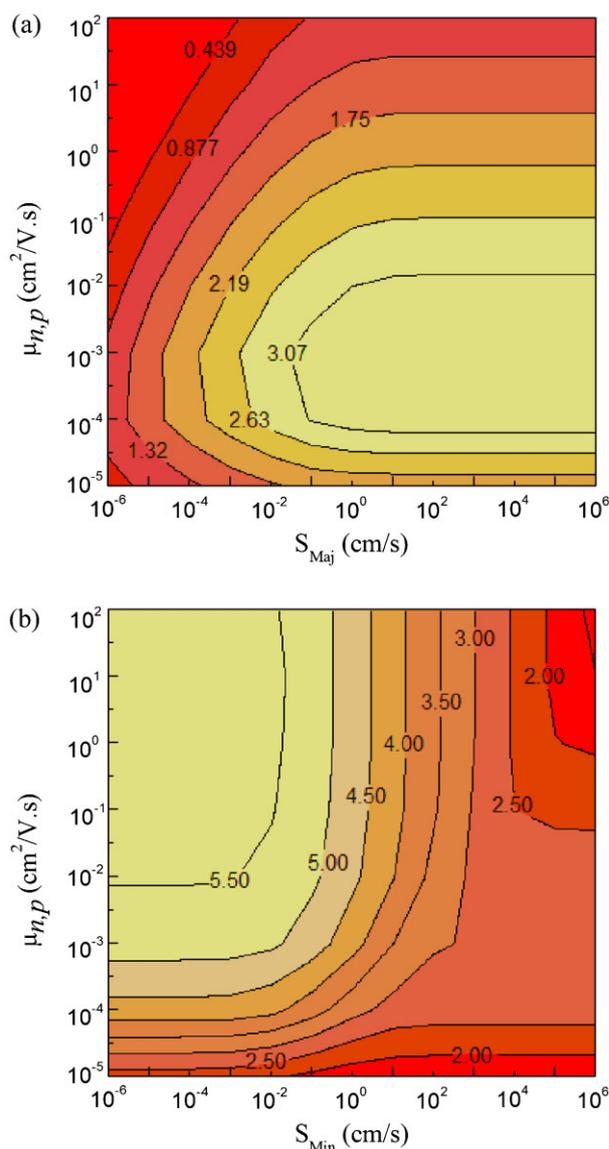


Figure 6 Effect of charge carrier mobility and surface recombination velocity simultaneously on the P3HT:PCBM OSCs efficiency. (a) S_{Maj} ; (b) S_{Min} .

injection/extraction is necessary to obtain high performance OSCs.

Acknowledgements The authors would like to thank Pr. M. Burgelman for providing the simulation software SCAPS and Dr. S. Khelifi for valuable discussion and advice.

References

- [1] R. F. Service, *Science* **332**, 293 (2011).
- [2] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 85–88 (2003).
- [3] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1617–1622 (2005).
- [4] M. M. Mandoc, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 133504 (2007).

- [5] T. Kirchartz, B. E. Pieters, K. Taretto, and U. Rau, *J. Appl. Phys.* **104**, 094513 (2008).
- [6] A. Wagenpfahl, C. Deibel, and V. Dyakonov, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **16**, 1759 (2010).
- [7] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, and S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4518 (1997).
- [8] S. Khelifi, K. Decock, J. Lauwaert, H. Vrielinck, D. Spoltore, F. Piersimoni, J. Manca, A. Belghachi, and M. Burgelman, *J. Appl. Phys.* **110**, 094509 (2011).
- [9] S. Khelifi, E. Voroshazi, D. Spoltore, F. Piersimoni, S. Bertho, T. Aernouts, J. Manca, J. Lauwaert, H. Vrielinck, and M. Burgelman, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 244–252 (2014).
- [10] C. T. Sah and W. Shockley, *Phys. Rev.* **109**, 103 (1958).
- [11] K. Decock, S. Khelifi, and M. Burgelman, *Thin Solid Films* **519**, 7481 (2011).
- [12] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **28**, 433 (1903); M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Process in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, NY, 1999).
- [13] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, and P. W. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 052104 (2006).
- [14] A. Pivrikas, N. S. Sariciftci, G. Juška, and R. Österbacka, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **15**, 677–696 (2007).
- [15] G. J. Adriaenssens and V. I. Arkhipov, *Solid State Commun.* **103**, 541–543 (1997).
- [16] C. Deibel, A. Wagenpfahl, and V. Dyakonov, *Phys. Rev. B* **80**, 075203 (2009).
- [17] A. Zaban, M. Greenshtein, and J. Bisquert, *ChemPhysChem* **4**, 859 (2003).
- [18] R. C. I. Mackenzie, T. Kirchartz, G. F. A. Dibb, and J. Nelson, *J. Phys. Chem. C* **115**, 9806 (2011).
- [19] C. G. Shuttle, R. Hamilton, J. Nelson, B. C. O'Regan, and J. R. Durrant, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 698 (2010).
- [20] D. Spoltore, W. D. Oosterbaan, S. Khelifi, J. N. Clifford, A. Viterisi, E. Palomares, M. Burgelman, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J. Manca, *Adv. Energy Mater.* **3**, 466–471 (2013).
- [21] E. Rhoderick, *Metal-Semiconductor Contacts* (Clarendon Press, Oxford, 1978).
- [22] S. Selberherr, *Numerical Analysis of Semiconductor Devices* (Springer-Verlag, Wien, 1984).
- [23] B. Minnaert and M. Burgelman, *Proc. NUMOS* 327–339 (2007).
- [24] F. Monestier et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 405–410 (2007).
- [25] S. Sensfus, M. Al-Ibrahim, A. Koukin, G. Nazmutdinova, U. Zhokhavets, G. Gobsch, D. A. M. Egbe, E. Klemm, and H. K. Roth, *Proc. SPIE.* **5215**, 129–140 (2004).
- [26] C. Deibel, A. Wagenpfahl, and V. Dyakonov, *Phys. Status Solidi RRL* **2**, 175–177 (2008).
- [27] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, *Thin Solid Films* **361–362**, 527 (2000).
- [28] M. M. Mandoc and L. J. A. Koster, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 133504 (2007).
- [29] R. J. Kline, H. Xie, B. de Boer, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 699–708 (2006).
- [30] B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int.* **47**, 58–77 (2008).
- [31] F. Schreiber, *Phys. Status Solidi A* **201**, 1037–1054 (2004).
- [32] A. Wagenpfahl, D. Rau, M. Binder, C. Deibel, and V. Dyakonov, *Phys. Rev. B* **82**, 115306 (2010).



Résumé :

Le travail présenté dans cette thèse, se veut une contribution à L'effet de la mobilité des porteurs de charge et de la vitesse de recombinaison en surface sur les cellules solaires organiques à base de P3HT: PCBM. Pour cela Nous avons utilisé le modèle du milieu effectif et le simulateur de cellule solaire (SCAPS) pour modéliser les caractéristiques de la cellule solaire et explorer le transport des porteurs de charges dans le dispositif, et nous avons supposé que le mélange est légèrement dopé de type-p et que la bande interdite contient des défauts accepteurs situés près du niveau HOMO. Nous avons fait varier la mobilité des porteurs de charge et la vitesse de recombinaison en surface des porteurs majoritaires et minoritaires au niveau des contacts, et calculé les caractéristiques de la cellule. Nous avons constaté que l'équilibre entre l'optimisation du transport de charge (via la mobilité des porteurs de charges) et l'extraction / injection de charges (via la recombinaison en surface) doivent être pris en compte pour obtenir un rendement élevé de la cellule solaire hétérojonction en vrac P3HT: PCBM.

Mots clés : Cellule solaire organique- modèle du milieu effectif - mobilité- P3HT: PCBM- transport de charges- vitesse de recombinaison en surface.

Abstract

The work presented in this thesis is a contribution to the effect of charge carrier mobility and surface recombination velocity in organic solar cells based on P3HT: PCBM. For this we used the effective medium model and the solar cell simulator (SCAPS) to model the characteristics of the solar cell and explore the charge carrier transport in the device, and we assumed that the blend is slightly p-type doped and that the band gap contains acceptor defects situated close to the HOMO level. We varied the charge carrier mobility and surface recombination velocity at the contacts for majority and minority charge carriers, and calculated the solar cell characteristics. We found that a balance between optimizing charge transport (via charge carrier mobility) and extraction/injection of charges (via surface recombination) at the both contacts should be taken into account to obtain high device performance in P3HT: PCBM bulk heterojunction solar cell.

Keywords: Organic solar cell- effective medium model- mobility- P3HT: PCBM- charge transport- surface recombination velocity.

هذه العضوية P3HT : PCBM لهذا
هو المساهمة
تأثير سيلة
الخلايا الشمسية
العضوية P3HT : PCBM لهذا
الخلايا الشمسية
عيوب يقع
الأقلية والأغلبية
الجهتين الناقلتين
()
الخلية الشمسية P3HT : PCBM
المفتاحية: الخلايا الشمسية العضوية - سيلة
التركيب

الخلايا الشمسية التركيب
جهاز الخلية الشمسية (SCAPS)
الخليط هو طفيفة
بتغيير الخلية
التركيب بين
يجب (التركيب بعين

- P3HT: PCBM -