



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

THÈSE

Présentée à la

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique des matériaux et énergies renouvelables

Par

Mme BENSENOUCI Souhila

Sur le thème

Simulation des Couches et Multicouches de Matériaux pour l'Amélioration du Rendement de Cellules Photovoltaïques Organiques

Soutenue publiquement le.../.../2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHABANE SARI Nasr Eddine
Mme RAHMOUN Khadidja
Mr AISSAT Abdelkader
Mr BASSOU Ghaouti
Mr BOUSALEM Ismaïl
Mr HAMOUNI Mohammed

Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université d'Adrar
Université de Sidi Bel Abbes
Université de Aïn Témouchent
Université de Tlemcen

Président
Directrice
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

DEDICACES

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A mon mari

A mes enfants Isrâa, Abdelwadoud et Younes

A ma chère amie Rekiá

A tous mes collègues et mes amies

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Allah le tout puissant qui m'a donné la santé, le courage et la patience afin de pouvoir accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche des Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) domicilié à l'Université de Tlemcen (Faculté des Sciences, Département de Physique) et dirigé par Mme la Professeure Khadidja RAHMOUN.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Madame Khadidja RAHMOUN, Professeure à l'université de Tlemcen, qui a accepté de m'encadrer durant les années de cette thèse et de m'avoir fait découvrir de nouvelles notions de la recherche et de la simulation des matériaux et des énergies renouvelables. Je la remercie plus particulièrement pour sa patience, son soutien et son aide précieuse.

J'adresse mes très vifs remerciements à Monsieur Nasr Eddine CHABANE SARI, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur Ablelkader AISSAT, Professeur à l'Université d'Adrar pour le soutien et de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Mes sincères remerciements sont adressés également à Monsieur Ghaouti BASSOU, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, pour avoir acceptée de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Smaïn BOUSALEM, Professeur à l'Université d'Aïn Témouchent pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie vivement Monsieur Mohammed HAMOUNI, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour le temps qu'il a consacré à la lecture de ce manuscrit et je suis très honorée de lui compter parmi les membres du jury.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble des membres de l'Unité de Recherche des Matériaux et Energies Renouvelables.

Enfin, je voudrais dire un grand merci à mes Parents, en acceptant et en soutenant mes choix tout au long de ma scolarité puis de mes études, et à ma petite famille qui m'a supporté pendant toutes ces années de thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	6
 CHAPITRE I. NOTIONS FONDAMENTALES DES MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES	 7
1. Introduction	8
2. Matériaux semi-conducteurs organiques	9
2.1. Caractère semi-conducteur et conjugaison	10
2.2. Orbitales Moléculaires et structure de bande	11
2.2.1. Orbitales atomiques et liaisons chimiques	11
2.2.2. Structure chimique des matériaux organiques	12
2.2.3. Structure de bandes	13
3. Différents types de matériaux organiques semi-conducteurs	14
3.1. Polymères semi-conducteurs	15
3.2. Semi-conducteurs moléculaires	16
4. Dopage des matériaux semi-conducteurs organiques	17
5. Mécanisme de conduction dans les polymères conjugués	19
5.1. Polarons et bipolarons	19
5.2. Solitons	20
6. Transport de charges dans les semi-conducteurs organiques	21
7. Propriétés optiques des matériaux organiques	24
8. Applications des polymères conjugués	24
9. Conclusion	26
Références bibliographiques	27
 CHAPITRE II. APPLICATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONJUGUES DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	 29
1. Introduction	30
2. Photovoltaïque organique	31
2.1. Différentes technologies de photovoltaïque	31
2.2. Historiques des cellules photovoltaïques organiques	33

3. Spectre solaire	35
4. Mécanisme de conversion	37
4.1. Absorption d'un photon et la création d'un exciton	38
4.2. Diffusion de l'exciton	39
4.3. Dissociation des excitons	40
4.4. Transport des charges et collecte des charges	41
5. Architecture d'une cellule solaire organique	41
5.1. Structure de type Schottky(monocouche)	42
5.2. Hétérojonction planaire (bicouche)	42
5.3. Hétérojonction en volume (à réseau interpénétré)	43
5.4. Architecture directe/inverse des cellules solaires organiques	44
5.5. Structure Tandem	46
6. Caractérisation physique d'une cellule solaire organique	47
6.1. Caractéristiques courant/tension et schéma équivalent	47
6.2. Paramètre des cellules solaires organiques	48
1.1.1. Densité de courant de court-circuit	48
1.1.2. Tension de circuit ouvert	48
1.1.3. Facteur de forme FF	49
1.1.4. Rendement de conversion η	49
1.1.5. Rendement quantique externe EQE	50
7. Avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques organiques	51
7.1. Avantages	51
7.2. Inconvénients	51
8. Conclusion	52
Références bibliographiques	53
CHAPITRE III. MODELES PHYSIQUES DE SIMULATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES	59
1. Introduction	60
2. Equations fondamentales des semi-conducteurs	62
2.1. Equation de Poisson	62
2.2. Equation de continuité	63
2.3. Equation de transport	64

2.3.1. Courant de dérive	64
2.3.2. Courant de diffusion	65
3. Modèles physiques pour le transport de charges	66
3.1. Modèle du milieu effectif (EMM)	67
3.2. Modèle dérive-diffusion	68
3.3. Modèle des mécanismes de recombinaisons	70
3.3.1. Modèle de recombinaisons bimoléculaire de Langevin	70
3.3.2. Modèle de Shockley-Read-Hall (SRH)	71
3.4. Modèle du désordre Gaussien	72
4. Description du modèle choisi pour la simulation numérique des CSOs	74
4.1. Analyse théorique	75
4.1.1. Modèle électrique	75
4.1.2. Modèle optique	78
4.2. Aperçu du logiciel OghmaNano	79
4.3. Exécution du logiciel	80
4.3.1. Editeur de couches	82
4.3.2. Définir les paramètres électriques	82
4.3.3. Calculs et affichage des résultats	83
5. Conclusion	83
Références bibliographiques	84
CHAPITRE IV. SIMULATION NUMERIQUE ET OPTIMISATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES : PTB7:PC70BM	88
Introduction	89
<u>Partie I : Structure Conventiennelle</u>	91
1. Description de la structure	91
1.1. Structure de la couche active : PTB7:PC70BM	92
1.2. PEDOT:PSS	93
2. Résultats et Discussions	94
2.1. Optimisation de la couche active	95
2.2. Effet de la mobilité	98
2.3. Effet de la température	99

2.4. Effet de la résistance série	100
2.5. Optimisation des couches interfaciales	101
2.6. Simulation optique	104
2.7. Effet des électrodes	106
3. Conclusion	107
<u>Partie 2 : Structure inversée</u>	107
1. Description de la structure	108
2. Résultats et Discussions	109
2.1. Optimisation de la couche active	110
2.2. Effet de la température	113
2.3. Effet des matériaux d'interface	115
2.3.1. Effet de la couche de transport de trous	115
2.3.2. Effet de la couche de transport d'électron	117
2.3.3. Effet des électrodes	118
3. Conclusion	119
Références bibliographiques	121
CONCLUSION GENERALE	125
ANNEXES	

LSTE DES ABREVIATIONS

PVO	Photovoltaïque organique
CSO	Cellule solaire organique
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
NREL	Renewable Energy Laboratory
HTL	Hole Transport Tayer
ETL	Electron Transport Layer
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
E_F	Niveau de Fermi
E_g	Energie de gap
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
μ	Mobilité
ν	Vitesse
E	Champ électrique
CdTe	Tellure de cadmium
CIGS	Cuivre-Indium-Gallium-Selenium
AMx	Nombre de masse d'air
θ	Angle θ
L_D	Longueur de diffusion
PI_D	Potentiel d'ionisation

χ_D	Affinité électronique
E_{ex}	Energie de l'exciton
E_{TC}	Energie de transfert de charge
R_s	Résistance Série
R_{sh}	Résistance de Shunt
J_{sc}	Densité de courant de court-circuit
V_{OC}	Tension du circuit ouvert
FF	Facteur de forme
η	Rendement de conversion
P_{max}	Puissance maximale
P_{in}	Puissance lumineuse incidente
σ	Conductivité
EQE	Rendement quantique externe
Ψ	Potentiel électrostatique
ϵ_r	Permittivité relative du matériau
ϵ	Permittivité électrique du matériau
ϵ_0	permittivité du vide
ρ	Densité volumique
Q	Charge élémentaire
P	Densités d'électrons
N	Densité de trous libres
N_D^+	Densités d'atomes donneurs ionisés.
N_A^-	Densités d'atomes accepteurs ionisés
G_n	Taux de génération des électrons
G_p	Taux de génération des trous
R_n	Taux de recombinaisons des électrons

R_p	Taux de recombinaisons des trous
J_n	Densités des courants des électrons
J_p	Densités des courants des trous
F	Force
μ_n	Mobilités des électrons
μ_p	Mobilité des trous
D	Coefficient de diffusion
k_B	Constante de Boltzmann
T	Température
R_{SRH}	Taux de recombinaison Shockley-Read-Hall
R_L	Taux de recombinaison de Langevin
r_c	Rayon de Coulomb
GDM	Gaussian Disorder Model
DOS	Density Of States
N_t	Densité totale des niveaux
PTB7	Poly({4,8-bis[(2-éthylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophène-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl)carbonyl] thiéno [3,4-b] thiophènediyl})
PPV	poly(p-phénylène vinylène)
PT	Polythiophènes
PC70BM	Ester méthylique de l'acide butyrique [6,6]-phényl C71
MEH-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4- phénylène-vinylène]
PC61BM	[6,6]phényl-C61-butanoate de méthyle
TiO_x	Oxyde de titane
MoO_3	Trioxyde de molybdène
ZnO	Oxyde de Zinc
PEDOT:PSS	poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate)

V ₂ O ₅	Pentoxyde de vanadium
PFDTBT	Poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorène)-alt-5,5-(4,7,8-di-2-thiényl-2,8,18,38-benzothiadiazole]
FTO	Fluorine doped tin Oxide
ITO	Oxyde d'Etain dopé d'Indium
Spiro-MeOTAD	2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure 1	Représentation électronique de la théorie des bandes pour un matériau conducteur, semi-conducteur et isolant	10
Figure 2	Matériaux organiques : (a) polymère conjugué, (b) polymère non conjugué	11
Figure 3	Différents types de liaisons chimiques	12
Figure 4	Représentation schématique des hybridations sp (a), sp^3 (b) and sp^2 (c) du carbone	13
Figure 5	Orbitales moléculaires liantes π (HOMO) et antiliantes π^* (LUMO) d'un polymère organique conjugué	14
Figure 6	Diagramme énergétique de matériaux semi-conducteurs donneur ou accepteur d'électrons	15
Figure 7	Quelques exemples de polymères semi-conducteurs	16
Figure 8	Quelques exemples de petites molécules semi-conductrices	17
Figure 9	Processus de dopage d'un polymère conjugué : (a) polymère conjugué non dopé ; (b) polymère conjugué dopé (sel conducteur = polymère chargé + dopant)	18
Figure 10	Variation de la conductivité des matériaux semi-conducteurs organiques et des matériaux inorganiques	19
Figure 11	Représentation schématique de la création de polarons et bipolarons du poly(thiophène).	20
Figure 12	Mécanisme de dopage avec création de solitons pour le trans-polyacétylène	21
Figure 13	Mécanisme de transport par saut (hopping)	22
Figure 14	Illustration des sauts intra-chaînes (sur 1), des saut inter-chaînes (2 à 3), des saut inter-fibres (3 à 4) dans les polymères conjugués	23
Figure 15	Exemples d'application des polymères semi-conducteurs	25

Chapitre II

Figure 1	Différents types de cellules solaires : (a) cellules en silicium mono-cristallin (à gauche) et poly-cristallin (à droite) ; (b) cellule solaire de la seconde génération en CIGS ; (c) Film photovoltaïque organique	32
Figure 2	Evolution des performances de technologies photovoltaïques en fonction du temps	32
Figure 3	Evolution du nombre de publications sur les cellules solaires organiques depuis 1995 (Statistiques de Scopus en 2019)	35
Figure 4	Représentation du spectre solaire	36
Figure 5	Description de différent nombre de masse d'air	36
Figure 6	Distribution spectrale des éclairagements solaires AM1.5G, AM1.5D et AM0	37

Figure 7	Principaux mécanismes mis en jeu lors de la conversion photovoltaïque dans une cellule solaire organique	38
Figure 8	Représentation de l'exciton de Frenkel et de ses niveaux énergétiques généré au sein d'un semi-conducteur : (a) inorganique ; (b) organique.	39
Figure 9	Diagramme et conditions énergétiques de dissociation des excitons photogénérés à l'interface donneur/accepteur	40
Figure 10	Structure d'une cellule de type Schottky et représentation des niveaux d'énergie ITO/matériau organique/Al	42
Figure 11	Structure d'une cellule hétérojonction et représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/donneur/accepteur/Al	43
Figure 12	(a) Structure d'une cellule à réseau interpénétré (BHJ) et (b) mécanisme de transfert de charge	44
Figure 13	Comparaison entre de l'architecture directe (a) et inverse (b) d'une cellule solaire organique à hétérojonction volumique	45
Figure 14	Structure de base des cellules solaires organiques Tandem	46
Figure 15	Caractéristiques d'une CSO dans le noir et sous illumination	47
Figure 16	Circuit équivalent d'une OSC	47
Figure 17	Exemple de spectre d'une mesure de rendement quantique externe pour une cellule solaire organique	50

Chapitre III

Figure 1	Schéma du modèle du milieu effectif (EMM)	67
Figure 2	Densité d'état dans les bandes HOMO et LUMO d'un semi-conducteur organique : matériau ordonné à gauche et désordonné à droite (densité d'état gaussienne)	73
Figure 3	Illustration du transport de saut à travers les états localisés dans le modèle de désordre gaussien (GDM)	74
Figure 4	Schéma du DOS utilisé par OghmaNano	76
Figure 5	Champs électriques (ϵ) dans une pile qui représente m couches d'une CSO. Les couches se caractérisent par leur indice de réfraction et leurs épaisseurs	79
Figure 6	Fenêtre principale de simulation OghmaNano	81
Figure 7	Fenêtre principale, avec une image de la structure à droite et l'éditeur de couches de périphériques à gauche	81
Figure 8	Editeur de couches	82
Figure 9	Paramètres électriques	83
Figure 10	Exécution de la simulation et affichage des résultats	83

Chapitre IV

Figure 1	Modélisation de la structure typique d'une cellule solaire organique BHJ	92
Figure 2	Structure chimique de donneur (a) et accepteur (b)	92
Figure 3	Structure chimique de PEDOT:PSS	93
Figure 4	Spectre d'absorbance de PTB7: PC70BM	96
Figure 5	Spectres EQE de ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC70BM/Al à d=250nm	96
Figure 6	Caractéristiques de J-V pour différentes épaisseurs de la couche active.	97
Figure 7	Effet de la mobilité des porteurs de charge sur les caractéristiques JV	98

Figure 8	Variation de : (a) tension en circuit ouvert, densité de courant de court-circuit, (b) efficacité de conversion et facteur de remplissage (%) en faisant varier la température	99
Figure 9	Effet de résistance of séries sur les caractéristiques J-V	101
Figure 10	Variation des paramètres de sortie : (a) tension de circuit ouvert (V_{oc}), (b) densité de courant de court-circuit (J_{sc}), (c) FF (%) et (d) PCE (%) en fonction de l'épaisseur de la couche active	102
Figure 11	Effet de l'épaisseur de la couche active d sur l'efficacité de la cellule solaire à $T=300K$	103
Figure 12	Effet de l'épaisseur de la couche active d sur l'efficacité de la cellule solaire à $T=300K$	104
Figure 13	Distributions Spectrales des photons incidents du mélange polymère donneur-accepteur PTB7:PC70BM	105
Figure 14	Distributions Spectrales des photons absorbés du mélange polymère donneur-accepteur PTB7:PC70BM	105
Figure 15	Cellule optimisée FTO/Spiro-MeOTAD(20nm)/PTB7:PC70BM(250nm)/Ag	106
Figure 16	Structure inversée d'une cellule solaire à hétérojonction en volume conçue dans notre simulation	108
Figure 17	Densité de courant en fonction de la tension appliquée pour différentes épaisseurs de la couche active absorbante	110
Figure 18	EQE de la cellule à différentes épaisseurs de couche active	111
Figure 19	Variation de PCE (%), (V_{oc}), (J_{sc}) et FF (%) en fonction de l'épaisseur de la couche active (nm)	112
Figure 20	Caractéristiques J(V) à différentes températures	113
Figure 21	Variation de la tension en circuit ouvert (V_{oc}), du rendement de conversion (%), de la densité de courant de court-circuit (mA/cm ²) et du facteur de forme (%) en fonction la température	114
Figure 22	Densité de courant en fonction du voltage appliqué à différents épaisseurs de HTL (V_2O_5)	115
Figure 23	Effet de l'épaisseur de HTLs sur l'efficacité de la SCOi	116
Figure 24	Densité de courant en fonction d'un voltage appliqué à différentes épaisseurs de ETL (TiOx)	117
Figure 25	Effet de l'épaisseur de ETLs sur l'efficacité de la CSOi	118
Figure 26	Densité de courant en fonction de la tension appliqué à différentes combinaisons d'électrodes	119

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau 1	Couches d'interfaces ETL et HTL plus utilisés	44
-----------	---	----

Chapitre IV

Tableau 1	Paramètres de la couche active définis dans la simulation	94
Tableau 2	Paramètres de sortie à différentes épaisseurs de couche active	95
Tableau 3	Paramètres J-V des cellules solaires simulés et mesurés	97
Tableau 4	Paramètres de sortie à différentes mobilités des porteurs de charge	98
Tableau 5	Variation de puissance d'efficacité de conversion de mélange de polymères donneur-accepteur PTB7:PC70BM à différentes températures	100
Tableau 6	Performances du dispositif avec différentes paires d'électrodes	106
Tableau 7	Paramètres de la simulation	109
Tableau 8	Paramètres de sortie à différentes épaisseurs de couche active	110
Tableau 9	Paramètres J-V des cellules solaires simulés et mesurés	111
Tableau 10	Les paramètres de sortie à différentes températures	113
Tableau 11	Les paramètres de sortie pour différentes épaisseurs de HTL (V_2O_5)	116
Tableau 12	Les paramètres de sortie pour différentes épaisseurs de ETL (TiO_x)	117
Tableau 13	Performance de dispositif à différentes combinaisons d'électrodes	119

INTRODUCTION GENERALE

Avec le développement mondial et la demande croissante de l'énergie, les réserves énergétiques fossiles seront un jour épuisées si des alternatives ne sont pas développées. Cependant, le développement d'énergies renouvelables non polluantes et inépuisables, telles que l'énergie éolienne, l'énergie solaire et la géothermie, constitue le défi engagé par les chercheurs du monde depuis plusieurs décennies. Parmi ces énergies, nous nous intéressons, dans ce travail, à l'étude de l'énergie solaire photovoltaïque [1].

Les cellules solaires jouent un rôle important dans la production d'énergie et constituent l'un des plus importantes sources d'énergie renouvelables qui convertissent l'énergie solaire en électricité. Contrairement aux cellules à base de silicium massif, dite inorganiques (silicium amorphe, ou à base d'alliages) qui présentent, en particulier, des problèmes de toxicité et de recyclage [2], la dernière génération de cellules à base de matériaux organiques, dite le photovoltaïque organique (OPV) ou encore les cellules solaires organiques (CSOs), est l'une des sources d'énergie qui sont devenues de plus en plus d'importance. Elles sont constituées d'un film mince de matériaux semi-conducteurs organiques et, par conséquent, présentent de nouveaux avantages qui sont, principalement, la légèreté, la très faible épaisseur, la flexibilité, la semi-transparence et la possibilité de réaliser des dispositifs de grande surface par des techniques d'impression à « bas coût » [3].

En effet, les semi-conducteurs organiques font l'objet de plusieurs recherches et spécialement dans l'optoélectronique organique grâce à sa possibilité d'être déposé en couche mince avec des techniques de fabrication de la microélectronique qui ont permis d'améliorer l'efficacité des dispositifs. Parmi ces applications on peut citer les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) [4], les transistors organiques et les cellules photovoltaïques organiques (OPV) qui sont devenus indispensables en raison de leur fabrication facile et de leur faible coût [5].

Une cellule solaire organique est réalisée sur la base des semi-conducteurs organiques en tant que composants actifs. En 2000, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa a reçu

le prix Nobel de chimie pour sa « découverte et son développement des polymères conjugués» [6], [7] considérés comme conducteurs. Cette famille de polymères a représenté une nouvelle classe de matériaux [8].

Les polymères conjugués ont suscité un intérêt croissant durant ces deux dernières décennies, grâce à leurs propriétés spécifiques électriques et optiques. En effet, ils combinent les propriétés des polymères à savoir leur facilité de mise en œuvre avec celles des semi-conducteurs en l'occurrence, l'absorption et l'émission de la lumière ainsi qu'une possible variation de leur conductivité. Ceci les rend comme de bons candidats pour réaliser les cellules solaires organiques [9].

Un polymère conjugué, ou polymère π -conjugué, est une macromolécule dont la chaîne principale est constituée des atomes de carbone ou d'hétéroatomes portant chacun une orbitale atomique de type p. Le recouvrement de ces orbitales p donne lieu à la formation d'orbitales moléculaires π plus ou moins délocalisées en fonction de la structure de la chaîne [9]. A l'état neutre, ces polymères sont des semi-conducteurs. Pour qu'ils deviennent conducteurs, ils doivent être dopés. Le dopage consiste à introduire (dopage n) ou extraire (dopage p) des électrons de la chaîne principale. Ces matériaux sont classés en deux types : les polymères conjugués qui sont utilisés comme des donneurs d'électrons et les petites molécules qui sont utilisés comme accepteurs d'électrons [10].

Parmi les structures les plus efficaces qui utilisent ces nouveaux matériaux, visant à améliorer les performances des cellules PVO, on peut citer celles faites des mélanges de matériaux donneurs et accepteurs qui vont former des hétérojonctions en volume (BHJ) [11], [12].

Dans ces structures de réseaux interpénétrés, l'interface entre un semiconducteur de type p et un semi-conducteur de type n est distribuée dans tout le volume de la couche active, ce qui permet d'obtenir une bonne efficacité de séparation des charges à partir d'excitons photo-générés, très peu mobiles dans les matériaux organiques. Une telle configuration est obtenue en organisant les matériaux de type donneur/accepteur dans ces réseaux interpénétrés qui augmentent la surface de la jonction afin d'optimiser la surface de

dissociation des excitons et de favoriser la conduction des charges, en limitant les phénomènes de recombinaison [13].

Cette technologie a adopté deux structures de dispositif : une structure conventionnelle et une structure inversée où la polarité de l'électrode est inversée. Dans la structure inversée, le substrat en oxyde d'indium et d'étain (ITO) est utilisé comme cathode, sur laquelle est déposé un matériau à faible travail de sortie, appelé couche de transport d'électrons (ETL) ou couche de blocage de trous. Du côté de l'anode, une couche d'argent (Ag) en contact avec un matériau à haute fonction de travail, connue sous le nom de couche de transport de trous (HTL) ou couche de blocage d'électrons, est couramment utilisée comme couche tampon d'anode. Il a été démontré via beaucoup de travaux l'intérêt des couches interfaciales dans l'élaboration des CSOs [14]. Ainsi, Ces travaux révèlent la dépendance des performances électriques et la durée de vie de ces dispositifs avec leurs propriétés intrinsèques et de leur interaction avec les électrodes et les couches actives organiques des cellules.

Le manuscrit de cette thèse est organisé de la façon suivante :

Dans un premier chapitre, nous donnons un aperçu général des propriétés spécifiques aux matériaux organiques conjugués qui leur confèrent un caractère semi-conducteur. Ensuite, nous présentons les notions de base pour mieux comprendre les phénomènes du transport et de conduction qui interviennent dans ces nouvelles classes de matériaux.

Le deuxième chapitre donne brièvement les différentes technologies de photovoltaïque existantes suivi par un historique du développement des premières cellules solaires organiques utilisées dans les dispositifs de conversion de l'énergie photovoltaïque. Nous présentons dans cette partie, une explication détaillée du principe de fonctionnement des cellules solaires organiques ainsi que leurs principaux paramètres de performance. Ceci est suivi par une présentation des différentes architectures des CSOs et l'explication du phénomène de la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les équations fondamentales des semiconducteurs puisque la majorité des simulateurs de dispositifs semi-conducteurs sont

basés sur ces équations. Ensuite, nous introduisons les différents modèles physiques permettant de comprendre les processus physiques internes qui se produisent dans les cellules solaires organiques. Finalement, nous présentons le modèle choisi pour notre simulation de dispositif photovoltaïque organique.

Dans le quatrième chapitre, nous effectuons une simulation numérique et l'optimisation d'une cellule solaire organique à base de PTB7:PC70BM. Ce chapitre contient deux parties, la première est celle de la simulation d'une structure conventionnelle tandis que la deuxième présente une simulation d'une structure inversée pour des raisons de stabilité et de l'amélioration des performances des cellules solaires organiques. Le but de notre étude est l'optimisation des performances des CSOs. Les résultats simulés en fonction de différents paramètres tels que la température, l'épaisseur de HTL et l'ETL de la cellule sont étudiés. Ainsi, la nature des différentes électrodes est discutée.

Enfin, nous finirons par une conclusion générale et des perspectives.

Références bibliographiques

- [1] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, 'Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions', *Science*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789–1791, Dec. 1995, doi: 10.1126/science.270.5243.1789.
- [2] S. Zhou and J. Sun, 'Charge carrier density dependent transport in disordered organic photovoltaic devices', *Optik*, vol. 126, no. 23, pp. 3678–3682, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.ijleo.2015.08.200.
- [3] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, 'Organic solar cells: An overview', *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 7, pp. 1924–1945, Jul. 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0252.
- [4] J. Kalinowski, 'Electroluminescence in organics', *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 32, no. 24, p. R179, Dec. 1999, doi: 10.1088/0022-3727/32/24/201.
- [5] W. Ma, P. K. Iyer, X. Gong, B. Liu, D. Moses, G. C. Bazan and A. J. Heeger, 'Water/Methanol-Soluble Conjugated Copolymer as an Electron-Transport Layer in Polymer Light-Emitting Diodes', *Adv. Mater.*, 17(3), 274–277, 2005, doi:10.1002/adma.200400963.
- [6] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, 'Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, Oct. 1977, doi: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [7] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, 'Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene.', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 40, no. 22, pp. 1472–1472, May 1978, doi: 10.1103/PhysRevLett.40.1472.
- [8] A. J. Heeger, 'Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials', *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 40, p. 2591-2611, 2001, doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2591::aid-anie2591>3.0.co;2-0.
- [9] H. Spanggaard and F. C. Krebs, 'A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, no. 2, pp. 125–146, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.solmat.2004.02.021.
- [10] J. C. Bernède, 'Organic Photovoltaic Cells: History, Principle and Techniques', *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 53, no. 3, pp. 1549–1564, Sep. 2008, doi: 10.4067/S0717-97072008000300001.
- [11] J. Peet, M. L. Senatore, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, 'The Role of Processing in the Fabrication and Optimization of Plastic Solar Cells', *Advanced Materials*, vol. 21, no. 14–15, pp. 1521–1527, 2009, doi: 10.1002/adma.200802559.
- [12] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, 'Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene', *Science*, vol. 258, no. 5087, pp. 1474–1476, Nov. 1992, doi: 10.1126/science.258.5087.1474.
- [13] C. J. Brabec, 'Organic photovoltaics: technology and market', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, no. 2, pp. 273–292, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.solmat.2004.02.030.
- [14] C.-C. Chueh, C.-Z. Li, and A. K.-Y. Jen, 'Recent progress and perspective in solution-processed Interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells', *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1160–1189, Apr. 2015, doi: 10.1039/C4EE03824J.

CHAPITRE I

NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES MATERIAUX

SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES

1. Introduction

L'étude des matériaux semi-conducteurs organiques, qui ont connu une révolution technologique remarquable, au cours des années 1970, a bouleversé les applications électroniques ces deux dernières décennies [1]. Ces matériaux ont été étudiés à l'origine grâce à leurs propriétés comme isolants électriques [2]. En effet, grâce aux travaux de A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa [3], ces matériaux ont été révélés d'incroyables propriétés de conduction électrique. Ces chercheurs ont découvert qu'un polymère contenant un nombre important de liaisons délocalisées devient conducteur. Cette propriété de conduction est due au phénomène de « dopage » soit par oxydation (suppression d'électrons) ou par réduction (ajout d'électrons). Ils ont aussi démontré que les charges électriques (trous ou électrons) supplémentaires du matériau pouvaient se déplacer tout au long du polymère ou de la molécule qui devenait ainsi conductrice d'électricité [4], ce qui leur a valu l'obtention du prix Nobel de chimie en 2000 [5]. Depuis cette découverte, de nombreuses avancées technologiques, impliquant ces nouveaux matériaux, ont été rendues possibles. Ces développements appartiennent surtout au domaine de l'électronique organique [6].

L'électronique organique est issue du domaine de la science des matériaux. Elle offre des solutions séduisantes, citons le faible coût de ces matériaux par rapport à leurs homologues inorganiques. Ces matériaux semi-conducteurs organiques sont en générale classés en deux catégories : les petites molécules et les polymères possédant des propriétés électriques semblables aux conducteurs et semi-conducteurs métalliques ou inorganiques. Les petites molécules sont composées de cycles aromatiques, tandis que les polymères sont constitués de longues chaînes carbonées greffées à des cycles aromatiques. L'une de leur principale différence réside dans le mode de dépôts. Les petites molécules ont de faibles masses molaires ce qui leur permet d'être évaporées sous vide même si certaines sont aussi déposées en voie liquide. Alors que les polymères ne sont pas évaporables. Ils ont des masses molaires élevées et leur structure chimique est modifiée afin de les rendre soluble et ainsi permettre de les déposer en voie liquide.

Ceci ouvre la porte à de nombreuses applications comme les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les transistors organiques à effet de champ (TOEC), les diodes électroluminescentes organiques (DELO) et différents types de capteurs [7].

Dans ce premier chapitre, nous exposons un aperçu général des propriétés spécifiques aux matériaux organiques conjugués qui leur confèrent un caractère semi-conducteur. Ensuite, nous présentons les notions de base pour mieux comprendre les phénomènes du transport et de conduction qui interviennent dans ces nouvelles classes de matériaux.

2. Matériaux semi-conducteurs organiques

La dénomination des matériaux semi-conducteurs organiques provient du fait qu'ils possèdent un squelette carboné, contrairement aux semi-conducteurs inorganiques tels que le silicium Si, le germanium Ge, l'arséniure de gallium (GaAs) ou le tellure de cadmium (CdTe). Selon la théorie des bandes d'énergie (VBT), un matériau est caractérisé par une bande de valence BV (la dernière bande d'énergie totalement remplie par des électrons) et une bande de conduction BC (première bande d'énergie vide).

Un matériau est dit conducteur lorsque la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se chevauchent, ou lorsque la bande de conduction est remplie partiellement par des électrons quasi-libres qui peuvent se déplacer facilement sous l'effet de faibles excitations extérieures (électrique, optique, thermique...) et ainsi participer aux phénomènes de conduction. Un semi-conducteur a une bande d'énergie interdite appelée "gap" (E_g) qui sépare la bande de valence et la bande de conduction. Cette bande est de l'ordre de l'électron-volt (< 3 eV), ce qui permet aux porteurs de passer dans la bande de conduction sous l'effet d'une agitation thermique ou lorsqu'ils acquièrent une énergie suffisante ($\geq E_g$). Lorsque le gap d'un matériau est suffisamment large (> 5 eV), le passage des électrons dans la BC devient difficile, même sous l'effet de l'agitation thermique. Dans ce cas, le matériau est considéré comme isolant [8] (Figure 1).

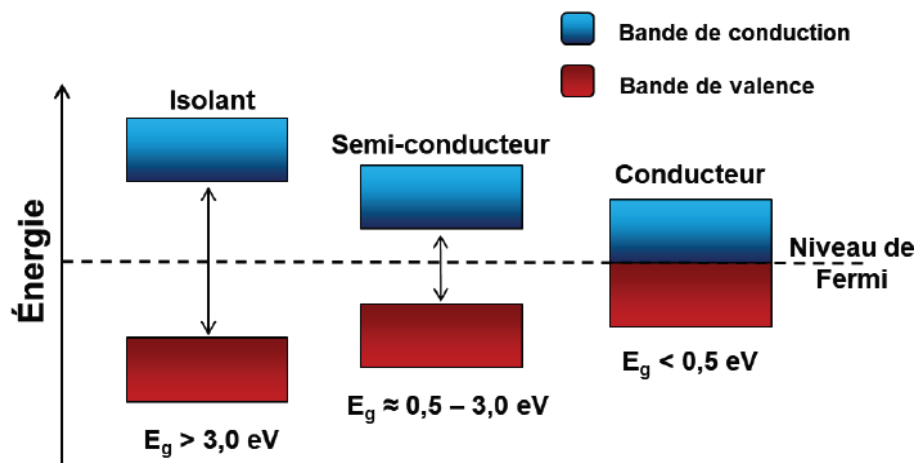


Figure 1. Représentation électronique de la théorie des bandes pour un matériau conducteur, semi-conducteur et isolant.

Un matériau semi-conducteur organique a montré que ses propriétés sont similaires à celles des matériaux semi-conducteurs inorganiques, essentiellement la conduction par les électrons et les trous, et la présence de la bande interdite. Ce n'est qu'en 1977 que Shirakawa, MacDiarmid et Heeger expliquèrent le concept de polymère π conjugué avec le polyacétylène [3]. Lorsque ce polymère est dopé avec des puissants donneurs ou accepteurs d'électrons, il connaît une augmentation de conductivité électrique jusqu'à $38 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, contrairement à des molécules organiques classiques, et, par conséquent, sa bande de valence devient incomplète ; ce qui lui attribue des propriétés de conducteur. Plus précisément, le défaut de charge, causé par le dopage, conduit à un réarrangement énergétique des bandes relatif au niveau de Fermi. Cette modification est à l'origine de cette augmentation de conductivité.

2.1. Caractères semi-conducteurs et conjugaison

Le caractère semi-conducteur du matériau organique provient de la succession des liaisons π -conjuguées dans sa structure. Autrement dit, il est dû à l'alternance de liaisons chimiques simples (σ) et doubles ($\sigma + \pi$). Cette alternance permet une délocalisation des électrons au sein des semi-conducteurs organiques par recouvrement des orbitales $2p_z$ parallèles portées par des atomes conjugués tel que le carbone, l'azote, l'oxygène et le soufre [9]. Cette délocalisation entraîne une rigidité de la molécule mais surtout autorise la propagation des influences électriques le long du squelette [10], ce qui conduit à une conductivité électrique dans la molécule. L'exemple suivant montre que le polyacétylène

représente un matériau semi-conducteur (système conjugué), alors que le polyéthylène est considéré comme isolant (système non conjugué) (Figure 2).

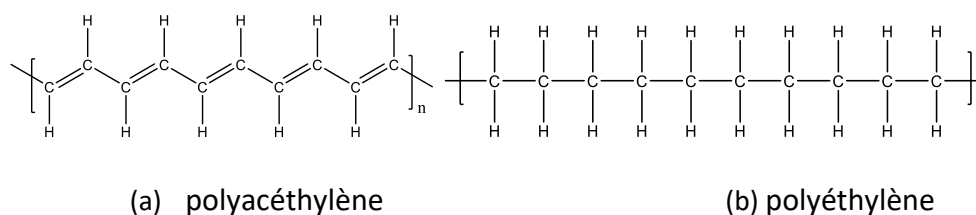


Figure 2. Matériaux organiques : (a) polymère conjugué, (b) polymère non conjugué.

2.2. Orbitales moléculaires et structure de bande

2.2.1. Orbitales atomiques et liaisons chimiques

Selon la théorie quantique, une orbitale moléculaire est définie par la combinaison de deux ou plusieurs orbitales atomiques en conduisant à la formation d'une liaison chimique. La liaison covalente, par exemple, se forme à partir d'un recouvrement suivant un axe entre deux orbitales atomiques (recouvrement axial). La mise en commun de deux électrons, ou un doublet, conduit à la formation d'une liaison simple (liaison σ), tel que l'exemple de la molécule d'hydrogène H-H (Figure 3a). Alors que le recouvrement latéral conduit à la formation d'un nuage électronique qui est donné par des liaisons multiples (double ou triple liaison). Or, la mise en commun de deux électrons, ou un doublet, portés par deux orbitales parallèles conduit à une liaison π , tel que le cas de la molécule d'éthylène (Figure 3b). Par conséquent, la participation de chaque atome par deux orbitales portant deux électrons π conduit à la formation de la liaison triple (deux liaisons π), comme dans le cas de l'acétylène (Figure 3c).

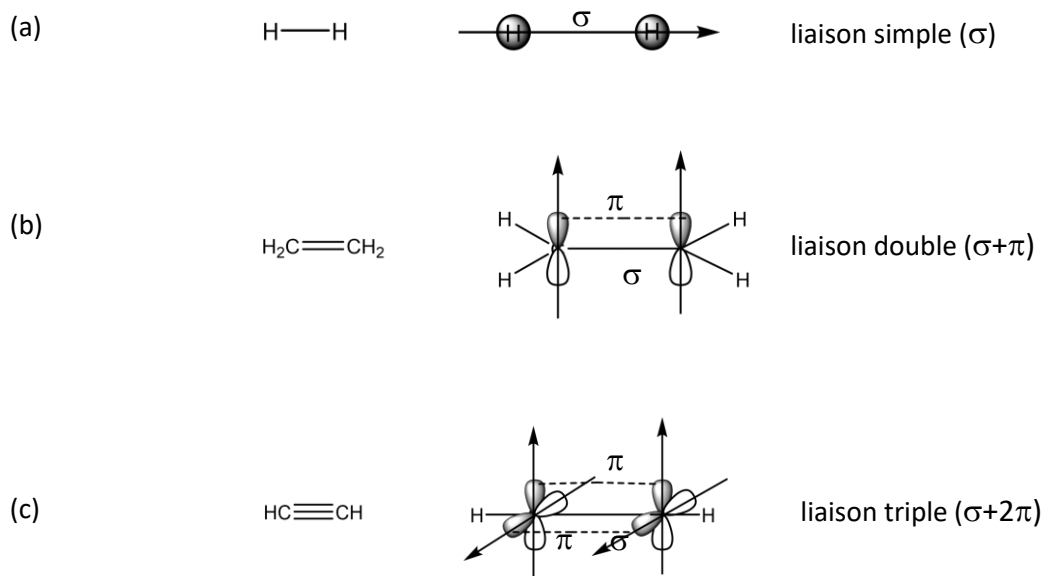


Figure 3. Différents types de liaisons chimiques.

2.2.2. Structure chimique des matériaux organiques

L'élément principal qui constitue la structure chimique des matériaux organiques est le carbone. L'atome du carbone est représenté par quatre électrons portés par quatre orbitales atomiques de valence : une orbitale 2s portant un doublet et trois orbitales p_x , p_y et p_z , portant chacune un ou zéro électron. Pour former une liaison chimique, chaque atome de carbone doit passer à l'état hybridé, c'est-à-dire, rendre les quatre orbitales atomiques de valence énergétiquement identiques portant chacune un électron. Parmi les différents types d'hybridation du carbone, on trouve sp^3 , sp^2 et sp (Figure 4). Ce qui est intéressant dans les polymères semi-conducteurs organiques c'est l'hybridation sp^2 ; la polymérisation de l'acétylène par exemple (Figure 4a) conduit à une structure macromoléculaire ne portant que des carbone hybridés sp^2 (Figure 4c) conjugués entre eux, d'où l'une des deux orbitales qui pointe perpendiculairement, participe à la formation de la liaison π qui se délocalise sur la chaîne de la macromolécule. Cette délocalisation est à l'origine de la conduction des matériaux organiques.

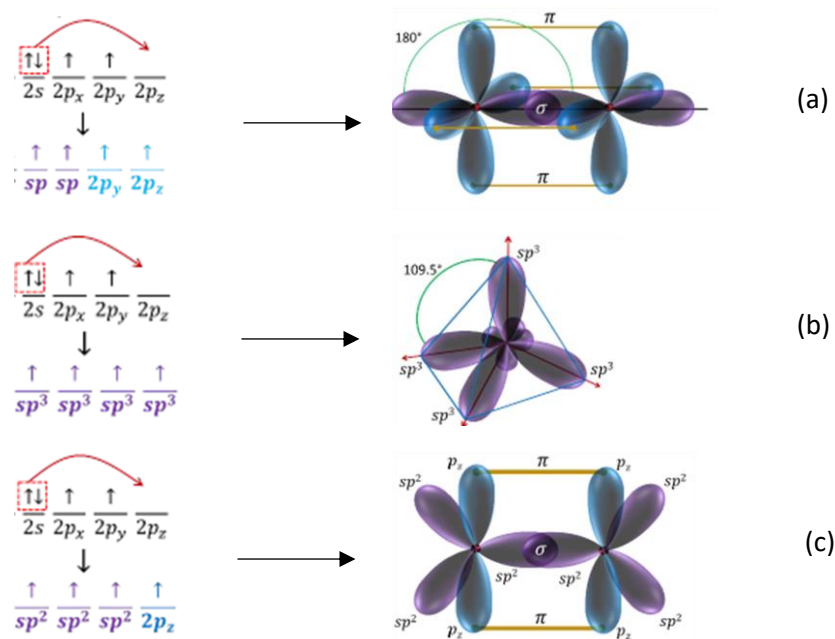


Figure 4. Représentation schématique des hybridations sp (a), sp^3 (b) et sp^2 (c) du carbone.

2.2.3. Structure de bandes

L'association de deux orbitales atomiques conduit à la naissance de deux orbitales moléculaires : une orbitale moléculaire HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) représentée par un niveau d'énergie doublement occupé (orbitale liante π) et une orbitale moléculaire LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) représentée par un niveau d'énergie vide (orbitale antiliante π^*) (Figure 5).

Par analogie, dans les semi-conducteurs inorganiques, les orbitales HOMO et LUMO représentent, respectivement, la bande de valence et la bande de conduction. La différence d'énergie entre le niveau occupé (HOMO) et le niveau vide (LUMO) est dite bande interdite ou gap.

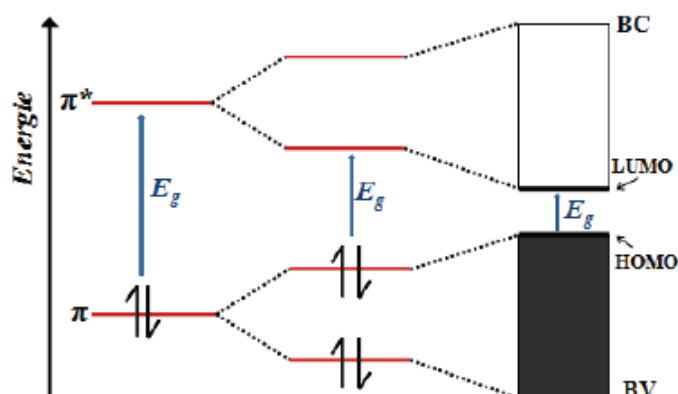


Figure 5. Orbitales moléculaires liantes π (HOMO) et antiliantes π^* (LUMO) d'un polymère organique conjugué [11].

La valeur énergétique du gap permet de différencier entre un isolant et un conducteur. Dans le cas des isolants, il est relativement large (supérieur à 4 eV), alors que dans les semi-conducteurs, ce gap (E_g) est généralement compris entre 0 et 3 eV.

3. Différents types de matériaux semi-conducteurs organiques

Selon la valeur de la masse moléculaire du matériau organique conjugué, on peut distinguer, principalement, deux types de semi-conducteurs :

- les polymères semi-conducteurs,
- les semi-conducteurs moléculaires.

Ces deux types de matériaux sont proches en termes de propriétés optiques et électriques, mais ils se différencient au niveau des techniques de dépôt ; les semi-conducteurs organiques à caractère donneurs d'électrons (type p) et les semi-conducteurs organiques à caractère accepteurs d'électrons (type n).

La nature du caractère donneur ou accepteur d'un matériau est liée aux positions relatives des niveaux HOMO et LUMO de chacun des matériaux (Figure 6). Ainsi, le type du semi-conducteur organique est principalement déterminé par son affinité électronique.

Cependant, les semi-conducteurs de type p sont caractérisés par une faible affinité électronique et une valeur élevée de la mobilité des trous (μ_p) par rapport à celle des électrons (μ_n). Par contre, les semi-conducteurs de type n sont caractérisés par une forte affinité électronique et une valeur élevée de la mobilité des électrons (μ_n) par rapport à celle des trous (μ_p) [11], [12].

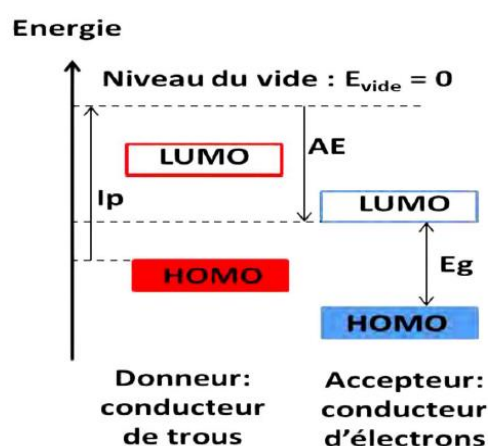


Figure 6. Diagramme énergétique de matériaux semi-conducteurs donneur ou accepteur d'électrons [12].

3.1. Polymères semi-conducteurs

Un polymère est caractérisé par une chaîne macromoléculaire de masse moléculaire supérieure à 5000g/mol formée par l'enchaînement covalent d'un grand nombre d'unités de répétition ou de monomères. Dans un polymère semi-conducteur, l'effet de la conduction électrique est principalement dû à l'effet de conjugaison présente dans sa structure. En effet, c'est l'alternance de liaisons simples et doubles dans la macromolécule qui assure le phénomène de conduction de charges dans ce genre de semi-conducteurs. Les polymères conjugués, qui peuvent être facilement déposés par voie liquide, sont utilisés comme des donneurs d'électrons. Ces polymères sont divisés en trois familles principales :

- les poly(p-phénylènevinylène) (PPV) : parmi les dérivés les plus connues, on trouve le poly[2-méthoxy-5-(2'-éthyl-héxyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MEH-PPV) et le poly[2-méthoxy- 5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)-1-4-phénylène vinylène] (MDMO-PPV),
- les polythiophènes (PT) : obtenus par polymérisation des thiophènes. Parmi leurs dérivés connus, on trouve le poly(3-héxylthiophène) (P3HT), le poly(α -sexithiophène),

et Poly({4,8-bis[(2-éthylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophène-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl)carbonyl] thiéno [3,4-b] thiophènediyl}) (PTB7),

- les polyfluorènes : parmi leurs dérivées on trouve le poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorène)-alt-5,5-(4,8-di-2-thiényl-2,8,18,38-benzothiadiazole)] (PFDTBT).

La [figure 7](#) présente quelques exemples de polymères semi-conducteurs.

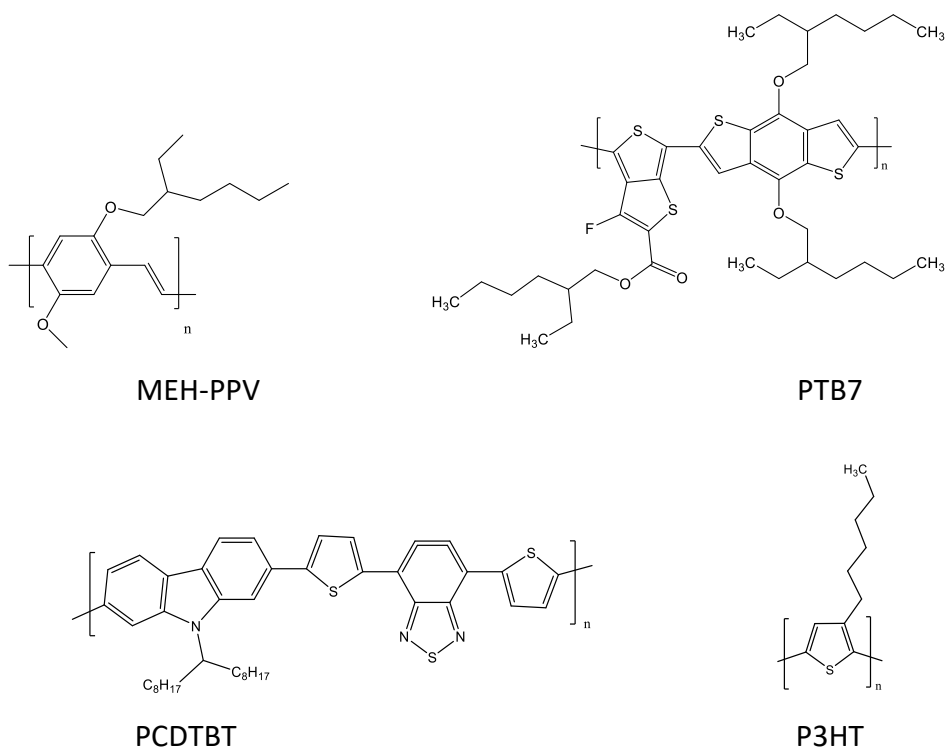


Figure 7. Quelques exemples de polymères semi-conducteurs.

3.2. Semi-conducteurs moléculaires

Un semi-conducteur moléculaire est caractérisé par une masse molaire, généralement, inférieur à 1000g/mol et par l'enchaînement de quelques unités conjuguées. Ces molécules présentent l'avantage de pouvoir s'organiser plus facilement que les polymères. Contrairement à la majorité des polymères, les petites molécules ne sont pas, généralement, solubles. Ils sont alors déposés par des méthodes d'évaporation. La [figure 8](#) présente quelques exemples de ce type de semi-conducteurs.

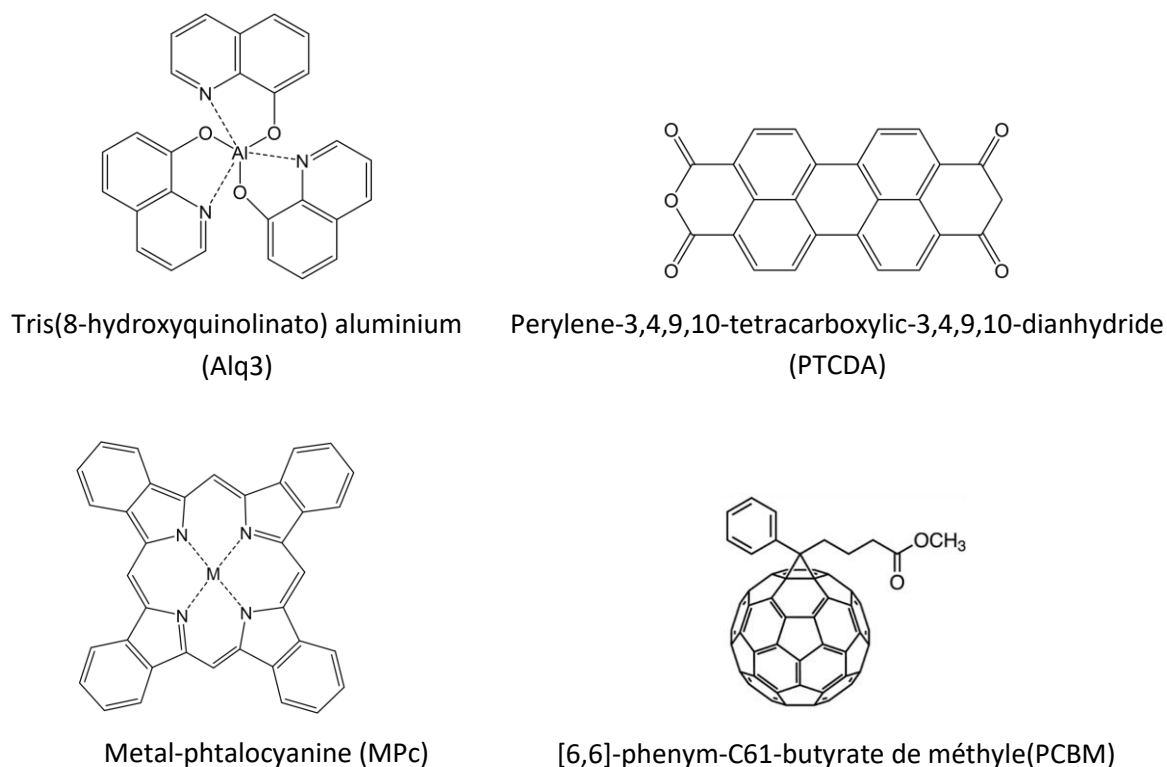


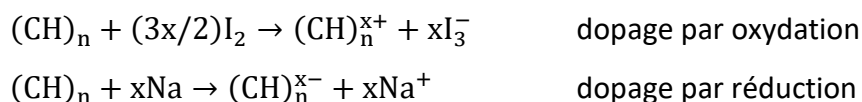
Figure 8. Quelques exemples de petites molécules semi-conductrices.

4. Dopage des matériaux semi-conducteur organiques

Similairement aux semi-conducteurs inorganiques, les propriétés des semi-conducteurs conjugués ne deviennent intéressantes qu'après le dopage. Le terme "dopage" est emprunté à la physique des semi-conducteurs, bien que le dopage des polymères conjugué présente une nature chimique totalement différente. Le dopage permet d'accentuer très fortement la délocalisation des charges électroniques ; la structure électronique ainsi constituée permet le déplacement par saut des charges le long de la chaîne carbonée et le polymère devient conducteur [13], [14].

Le dopage se fait, généralement, par oxydation (type p) ou par réduction (type n) ; c'est un dopage chimique. Il est également possible par voie électrochimique ou par exposition à des gaz.

Le dopage par réaction d'oxydo-réduction du trans-polyacétylène, par exemple, est présenté par les équations suivantes :



Les dopants, oxydants ou réducteurs chimiques, peuvent être de petits ions, à titre d'exemple I_3^- et Na^+ , ou aussi « les polyélectrolytes » qui contiennent des groupes sulfonates.

Lors du dopage, le dopant vient se greffer le long de la chaîne macromoléculaire en provoquant des modifications géométriques de la structure des molécules et, par conséquent, créer de nouveaux états dans les chaînes. Cependant, le "dopant" maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de contre-ion ([Figure 9](#)).

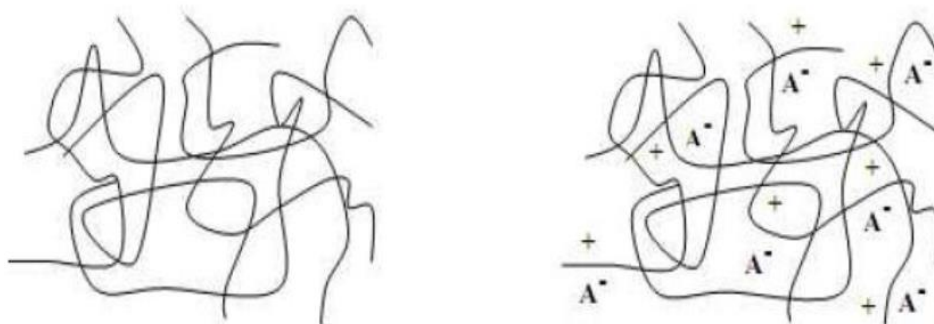


Figure 9. Processus de dopage d'un polymère conjugué : (a) polymère conjugué non dopé ; (b) polymère conjugué dopé (sel conducteur = polymère chargé + dopant) [\[15\]](#).

Pour les polymères conjugués, la nature du dopant et le taux de dopage engendrent des transitions isolant-conducteur voir même isolant métal. La [figure10](#) donne la conductivité électrique de plusieurs polymères conjugués comparés à des matériaux classiques. La conductivité de certains polymères conjugués peut être comparable à celle des métaux. Elle se situe à mi-chemin entre celle des métaux et celle des isolants, entre $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ et quelques S.cm^{-1} (Siemens).

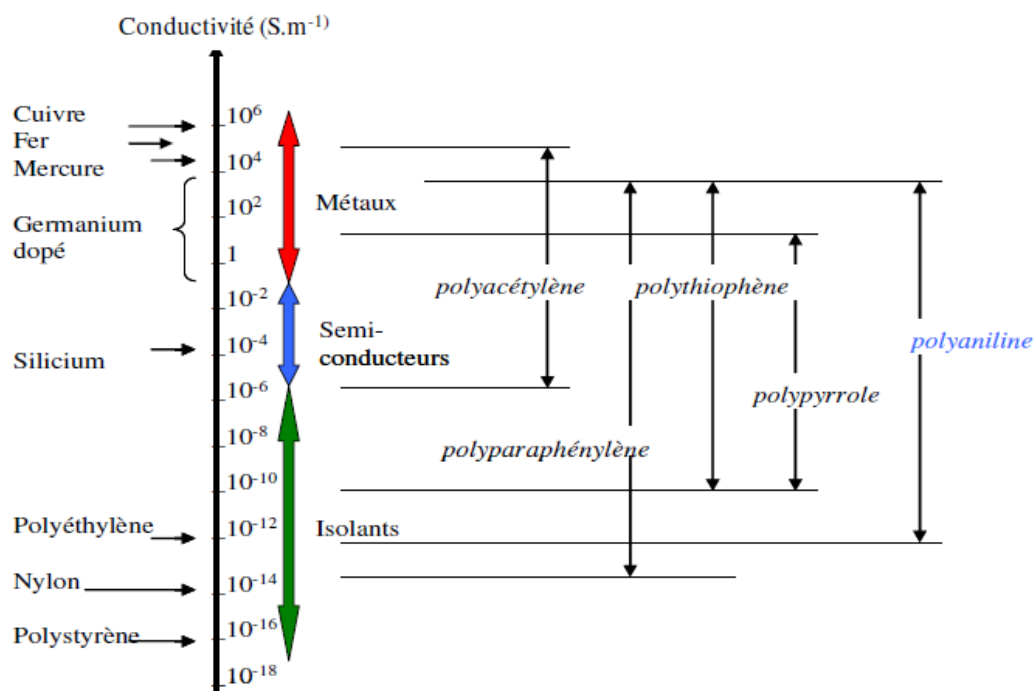


Figure 10. Variation de la conductivité des matériaux semi-conducteurs organiques et des matériaux inorganiques [16].

5. Mécanisme de conduction dans les polymères conjugués

Le phénomène du dopage permet d'introduire une charge qui provoque une déformation locale de la chaîne et crée un état localisé dans la bande interdite ; ce qu'on appelle « défauts chargés localisés ». Ceux-ci peuvent être classés en trois catégories à savoir les polarons, les bipolarons et les solitons [17]. Ces termes qui sont souvent liés aux polymères conjugués, ont été empruntés à la physique des solides.

5.1. Polarons et bipolarons

Le polaron en liaison avec des polymères conjugués est l'ion radical qui est introduit en oxydant ou en réduisant une molécule ; c'est une charge positive ou négative unique associée à une déformation locale de la chaîne polymère. Le polaron est localisé sur un nombre fini d'unités de répétition. Il présente une relation spin-charge et est considéré, à la fois, un porteur de charge (valeur $\pm e$) et un porteur de spin (valeur $\frac{1}{2}$). Le déplacement des polarons contribue au transport électronique dans le matériau.

En enlevant/rajoutant un électron supplémentaire au polaron existant, une nouvelle espèce peut se créer, c'est le bipolaron dans lequel deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne.

Le bipolaron est un dication (ou dianion) possédant un spin nul. Un exemple de dopage p du polythiophène est représenté dans la [figure 11](#). Les porteurs de charges permettent le transport électronique au sein de ces matériaux. A un taux élevé de dopage, il existe un recouvrement des états polaroniques et/ou bipolaroniques.

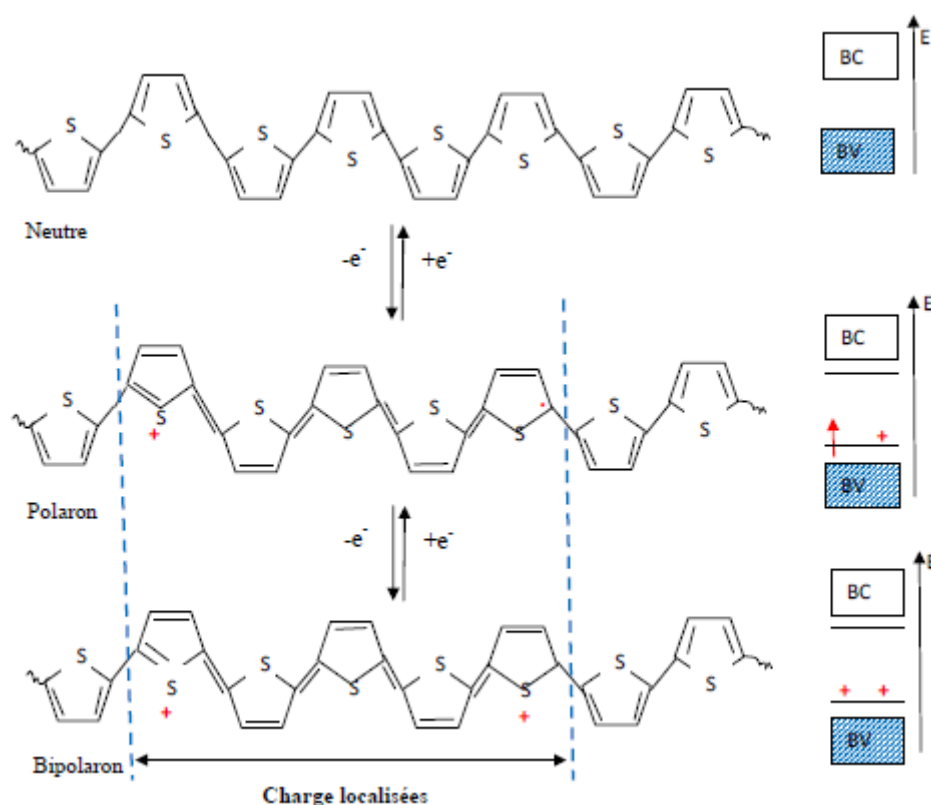


Figure 11. Représentation schématique de la création de polarons et bipolarons du poly(thiophène) [15]

5.2. Solitons

Le soliton est un terme employé par des physiciens dans divers raccords. Du point de vue chimique, un soliton est un radical positif, négatif ou neutre. Le soliton chargé possède une charge $\pm e$ avec un spin nul, alors que le soliton neutre ($q = 0$) possède un spin $s = \frac{1}{2}$. De même que le polaron et le bipolaron, le soliton est instable dans la chaîne conjuguée.

Pour un taux de dopage important, les solitons peuvent former une bande de soliton qui assure le transport électronique (Figure 12).

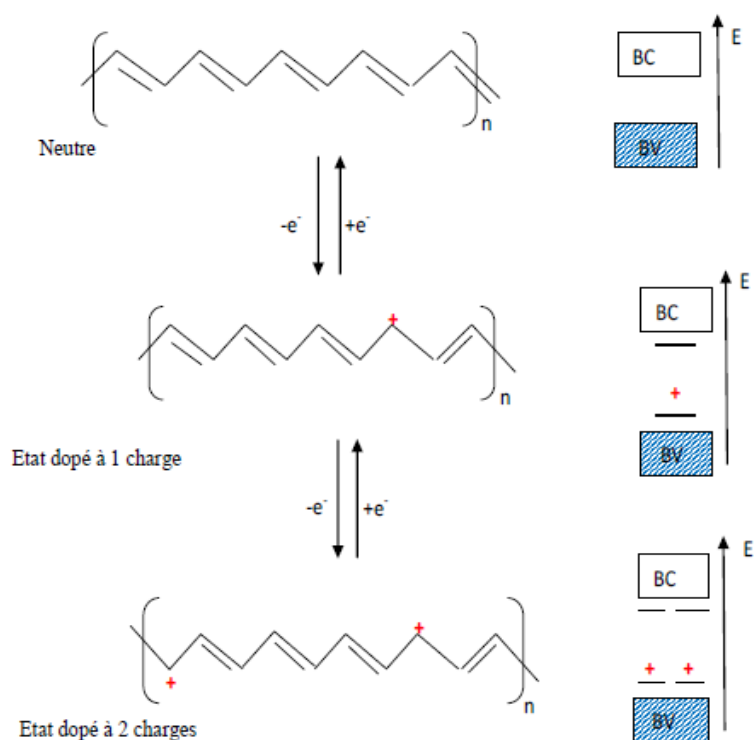


Figure 12. Mécanisme de dopage avec création de solitons pour le trans-polyacétylène [15]

6. Transport de charges dans les semi-conducteurs organiques

Les polymères conjugués se diffèrent des semi-conducteurs classiques par la nature des porteurs de charge, qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés, mais des défauts chargés auto-localisés (polarons, bipolarons et parfois solitons). Ces états localisés ont une densité importante qui apportent donc leur contribution à la conduction. Cette particularité a une conséquence directe sur les mécanismes du transport de charges, puisque la conduction va procéder par sauts ou "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.

Le modèle de Mott, appelé ainsi "Variable Range Hopping" [18], [19], est développé pour les semi-conducteurs non cristallins. Il est caractéristique des comportements rencontrés dans les milieux désordonnés. C'est un modèle qui est généralement attribué à un mécanisme

de conduction par saut de portée variable entre états localisés. L'expression de la conductivité relative à ce modèle est donnée par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/d+1} \right] \quad (1)$$

tel que, σ_0 est une constante, d est la dimension du système, T_0 est la température du Mott et dépend principalement de la longueur de localisation des porteurs de charges (électrons ou trous) ainsi que de leur densité au niveau de Fermi, dont sa valeur est reliée à la plus haute barrière énergétique rencontrée par une charge lors du transport par sauts. Pour un espace de dimension 3, l'expression de la température de Mott est donnée par :

$$T_0 = \frac{128}{9 \pi a^3 k_B N(E_F)} \quad (2)$$

Avec a la longueur de localisation et $N(E_F)$ la densité d'états localisés au niveau de Fermi.

Dans les matériaux semi-conducteurs organiques, le transport de charges se fait principalement selon le mécanisme par sauts successifs ou "hopping" entre les états localisés (Figure 13). Ce processus peut être limité par deux facteurs :

- la distance R séparant les deux sites,
- l'écart énergétique entre ces deux sites ($E_i - E_j$).

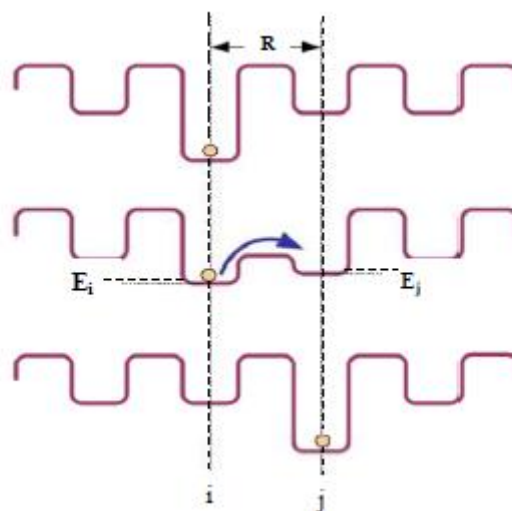


Figure 13. Mécanisme de transport par saut (hopping).

La vitesse de saut inter-sites est donnée par :

$$\gamma = \gamma_0 f(E_i) [1 - f(E_j)] \exp \left[\frac{E_i - E_j}{KT} \right] \exp \left[\frac{-2R_{ij}}{a} \right] \quad (3)$$

tel que,

$f(E_j)$: probabilité d'avoir une charge dans le site i.

$1 - f(E_j)$: probabilité d'avoir aucune charge dans le site j.

$\exp \left[\frac{E_i - E_j}{KT} \right]$: probabilité de passer de i vers j.

γ_0 : constante représentant le couplage charge-phonon et la densité d'états des phonons.

Dans les polymères conjugués, le transport peut se faire selon trois types de sauts (Figure 14) :

- saut intra-chaînes ou intramoléculaire : se fait le long de la chaîne conjuguée,
- saut inter-chaînes ou intermoléculaire : se fait entre les chaînes,
- saut inter-fibres : se fait entre les fibres.

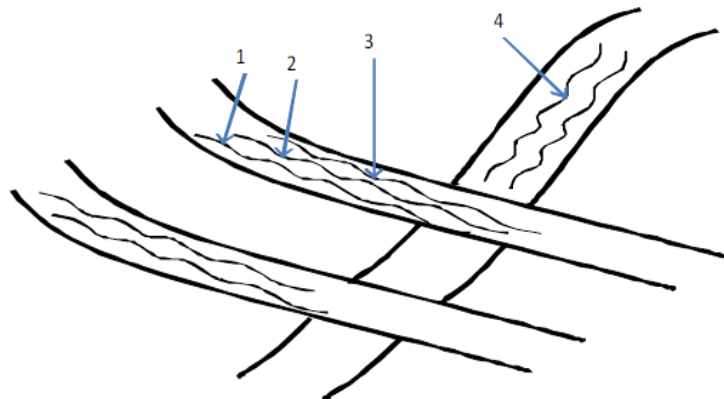


Figure 14. Illustration des sauts intra-chaînes (sur 1), des saut inter-chaînes (2 à 3), des saut inter-fibres (3 à 4) dans les polymères conjugués [16].

Un paramètre définissant le transport de charges et rendant compte de son efficacité est la mobilité, notée μ , qui est exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette mobilité de charge est une propriété particulière des porteurs définie selon l'équation (4) suivante :

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (4)$$

Il s'agit de la vitesse v de déplacement des porteurs de charge sous l'application d'un champ électrique appliqué E .

7. Propriétés optiques des matériaux organiques

La largeur de la bande interdite influe directement sur les propriétés d'absorption des polymères semi-conducteurs. En effet, une énergie de la bande interdite (E_g) comprise entre 1 et 3 eV correspond environ à l'énergie des photons du visible. Ainsi, un semi-conducteur de E_g de 2 eV absorbe les photons de longueurs d'ondes λ inférieures à 620 nm et apparaît rouge orangé puisqu'il n'absorbe pas le rouge :

$$E_g(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (5)$$

Les polymères conjugués présentent également l'avantage de posséder un coefficient d'extinction, où le coefficient d'absorption molaire est relativement important (de l'ordre de 10^5 cm^{-1}) dû à la probabilité de transition élevée permise par le chevauchement des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.

8. Applications des polymères conjugués

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part pour maîtriser la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux et d'autre part pour développer les applications industrielles. Même si, du point de vue électrique, les performances des polymères conjugués restent encore en dessous de celles des métaux, de nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent récemment. Parmi les principales applications, on peut citer :

- les cellules photovoltaïques organiques,
- les écrans organiques, dont leur simple conception, volume réduit et fortes performances ont permis de pénétrer rapidement le marché dominé actuellement par la technologie des cristaux liquides,
- la réalisation des batteries rechargeables organiques,

- la propriété anti-corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier.
- l'OLED (Organic Light-Emitting Diode) est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides.
- les transistors à effet de champs, très utilisés dans les microprocesseurs et les puces électroniques,
- la multiplication d'appareils électroniques voit émerger la nécessité de réaliser des blindages de protection contre les interférences électromagnétiques.

La [figure 15](#) présente quelques exemples d'application des polymères semi-conducteurs dans l'industrie.



Afficheurs plats de grandes dimensions (téléviseurs, panneaux d'affichage)



Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible



Piles solaires organiques

Figure 15. Exemples d'application des polymères semi-conducteurs

9. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques notions fondamentales sur les propriétés des matériaux organiques conjugués à caractère semi-conducteur. Les notions de base telles que les structures électroniques et les liaisons chimiques, pour mieux comprendre les phénomènes du transport et de conduction ont été présentés. Les principales applications, ont été aussi, citées dans ce chapitre.

Références bibliographiques

- [1] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview," *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 7, pp. 1924–1945, Jul. 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0252.
- [2] C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, Oct. 1977, doi: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, vol. 0, no. 16, pp. 578–580, 1977, doi: 10.1039/C39770000578.
- [4] S. R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," *Nature*, vol. 428, no. 6986, pp. 911–918, Apr. 2004, doi: 10.1038/nature02498.
- [5] A. G. MacDiarmid, "Nobel Lecture: 'Synthetic metals': A novel role for organic polymers," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, no. 3, pp. 701–712, Sep. 2001, doi: 10.1103/RevModPhys.73.701.
- [6] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, "Plastic Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 15–26, 2001, doi: 10.1002/1616-3028(200102)11:1<15::AID-ADFM15>3.0.CO;2-A.
- [7] P. Görrn, M. Sander, J. Meyer, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, and T. Riedl, "Towards See-Through Displays: Fully Transparent Thin-Film Transistors Driving Transparent Organic Light-Emitting Diodes," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 6, pp. 738–741, 2006, doi: 10.1002/adma.200501957.
- [8] D. A. Neamen, *An introduction to Semiconductor devices*. Boston: McGraw-Hill, 2006.
- [9] M. Ikraan, "Functional hydrogels for energy and (bio)engineering applications," Master thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2021. Accessed: Apr. 02, 2024. [Online]. Available: <https://upcommons.upc.edu/handle/2117/346039>
- [10] A-J. ATTIAS, "Polymères conjugués et électronique organique," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. vol. E 1 862v2, no 01 24, 2017.
- [11] J. Roncali, "Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems," *Chem. Rev.*, vol. 97, no. 1, pp. 173–206, Feb. 1997, doi: 10.1021/cr950257t.
- [12] J. Roncali, "Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 28, no. 17, pp. 1761–1775, 2007, doi: 10.1002/marc.200700345.
- [13] H. Naarmann and N. Theophilou, "New process for the production of metal-like, stable polyacetylene," *Synthetic Metals*, vol. 22, no. 1, pp. 1–8, Nov. 1987, doi: 10.1016/0379-6779(87)90564-9.
- [14] J. Tsukamoto, A. Takahashi, and K. Kawasaki, "Structure and Electrical Properties of Polyacetylene Yielding a Conductivity of 105 S/cm," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 1R, p. 125, Jan. 1990, doi: 10.1143/JJAP.29.125.

- [15] A. J. Heeger, "Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, no. 14, pp. 2591–2611, 2001, doi: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2591::AID-ANIE2591>3.0.CO;2-0.
- [16] N. El Kamchi, Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites à base de Polyaniline : application à la réalisation d'un micro capteur organique électronique d'ammoniac et au blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku, Thèse. université de Lille, France, 2012.
- [17] P. Rannou, M. Nechtschein, J. P. Travers, D. Berner, A. Woher, and D. Djurado, "Ageing of PANI: chemical, structural and transport consequences," *Synthetic Metals*, vol. 101, no. 1, pp. 734–737, May 1999, doi: 10.1016/S0379-6779(98)00207-0.
- [18] N. F. Mott, "Conduction in Non-Crystalline Systems," *Philosophical Magazine*, vol. 24, no. 187, pp. 1–18, 1971, doi: 10.1080/14786437108216420.
- [19] N. F. Mott, "Conduction in Non-Crystalline Systems," *Philosophical Magazine*, vol. 32, no. 1, pp. 159–171, 1975, doi: 10.1080/14786437508222812.

CHAPITRE II

APPLICATION DES MATERIAUX ORGANIQUES CONJUGUES DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

1. Introduction

L'augmentation des coûts de production de l'énergie fossile a conduit à la recherche d'une solution économique de source d'énergie alternative qui est d'un intérêt croissant est l'énergie solaire. Dans cette course à l'énergie "*verte*", le photovoltaïque suscite notamment un engouement particulier et a connu jusqu'à l'heure actuelle de nombreuses phases de développement. Les panneaux inorganiques, qui constituent la majeure partie des solutions photovoltaïques commercialisées, font cependant face à de nombreuses critiques, parmi lesquelles l'emploi de produits hautement toxiques lors de la fabrication des cellules (bains d'acides, de soude, composés fluorés, . . .), le coût élevé d'environ dix fois supérieur au coût de l'électricité nucléaire et une durée d'amortissement du coût de l'installation relativement longue. Face à cet état actuel, le photovoltaïque organique constitue désormais une alternative, étant développé de sorte à fournir une réponse complémentaire aux solutions inorganiques.

Depuis, les semi-conducteurs organiques sont devenus une alternative prometteuse aux matériaux inorganiques. Les cellules solaires organiques offrent l'avantage de pouvoir être déposées en grande surface, à grande vitesse, par des techniques d'impression classiques. Elles ouvrent également la voie aux applications légères, nomades et souples [1]. L'utilisation des matériaux organiques conjugués (semi-conducteurs) conduit à beaucoup d'applications, entre autres les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules solaires organiques (CSOs) et les transistors.

Dans ce chapitre, nous donnons brièvement les différentes technologies de photovoltaïque existantes suivi par un historique du développement des premières cellules solaires organiques utilisées dans les dispositifs de conversion de l'énergie photovoltaïque. Nous présentons aussi une explication détaillée du principe de fonctionnement des cellules solaires organiques ainsi que leurs principaux paramètres de performance. Ceci est suivi par

une présentation des différentes architectures des CSOs et du phénomène de la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. Nous finirons cette discussion par différents avantages et inconvénients rencontrés.

2. Photovoltaïque organique

Les énergies renouvelables sont définies par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) comme des énergies produites par un processus naturel (rayonnement solaire, marées, vent,...) et qui, contrairement aux énergies fossiles, sont inépuisables et n'émettent pas de gaz à effet de serre. Parmi ces énergies renouvelables, on trouve l'énergie éolienne, l'énergie marémotrice, la géothermie en plus de l'énergie solaire photovoltaïque.

2.1. Différentes technologies de photovoltaïque

Les énergies renouvelables sont en plein essor. En particulier, l'énergie solaire, qui est basée sur différentes technologies développées, conduisant à de nombreuses applications. Ce type d'énergie existe en trois générations :

- la première génération correspond aux cellules solaires en silicium mono-cristallin ou poly-cristallin. Ces cellules ont des rendements records de conversion photovoltaïque de 26.1 % [2] et 22.3 % [3], respectivement. La [figure 1](#) présente des photographies des cellules en silicium. Ce sont les cellules les plus communément utilisées puisqu'elles représentent plus de 90 % de la production globale annuelle [4]. Ces cellules solaires présentent des rendements élevés mais sont rigides du fait de l'épaisseur de la couche de silicium.
- La deuxième génération de cellules solaires est appelée « couches minces ». Il existe en trois principaux types de cellules : les cellules en silicium amorphe, les cellules à base de tellurure de cadmium (CdTe) et les cellules Cuivre-Indium-Gallium-Selenium (CIGS) [5]. Les rendements records sont de 14 % [6], 22.1 % [7] et 22.9 % [8], respectivement. Ces cellules solaires présentent l'avantage d'être potentiellement flexibles ([figure 1](#)).

- Les cellules de la troisième génération font l'objet des développements les plus récents. Cette génération regroupe les cellules solaires à colorants, dites de Grätzel, les cellules solaires organiques et les cellules solaires à pérovskites. Les performances records atteintes sont, respectivement, 11.9 % [9], 15.6 % [10], [11] et de plus de 22 % [12], [13]. Ces cellules peuvent être flexibles et imprimables par des technologies à bas coût.

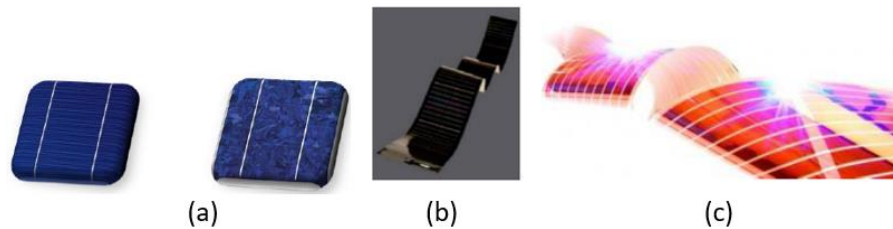


Figure 1. Différents types de cellules solaires : (a) cellules en silicium mono-cristallin (à gauche) et poly-cristallin (à droite) ; (b) cellule solaire de la seconde génération en CIGS ; (c) Film photovoltaïque organique.

Le graphique établi par NREL (National Renewable Energy Laboratory) (Figure 2) montre l'évolution des rendements record de différentes technologies photovoltaïques.

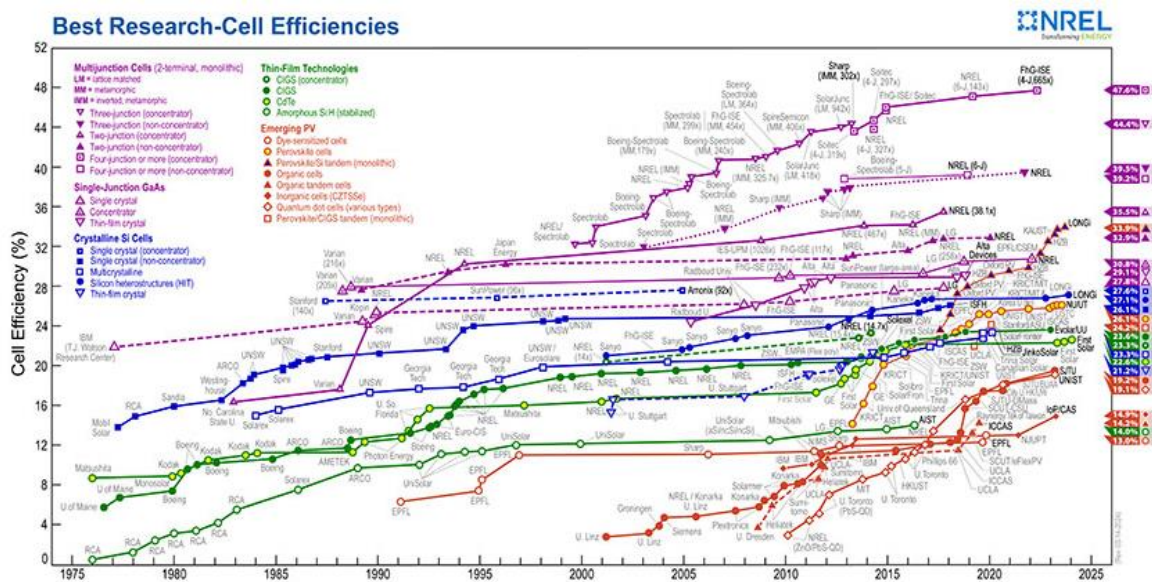


Figure 2. Evolution des performances de technologies photovoltaïques en fonction du temps [13].

2.2. Historique des cellules photovoltaïques organiques

Tout a commencé en 1839 avec Antoine César Becquerel et son fils Alexandre Edmond Becquerel quand ils observèrent que la lumière pouvait influencer sur le comportement électrique d'électrodes plongées dans un liquide [14].

Quarante-huit ans plus tard, en 1887, Heinrich Rudolf Hertz a décrit ce phénomène dans le célèbre journal *Annalen der Physik*. Il a montré que lorsqu'une plaque de métal est soumise à un rayonnement lumineux, celle-ci émet des électrons [15], ce qui a été connu par "l'effet photoélectrique". En s'appuyant sur les travaux de Max Planck sur qui a montré que le rayonnement est quantifié, c'est-à-dire un rayon de la lumière est une succession de grains d'énergie appelés photon, Albert Einstein [16]-[20] exposa une théorie expliquant l'effet photoélectrique qui a lui a permis d'obtenir le prix Nobel de physique en 1921.

L'effet photovoltaïque s'appuie, essentiellement, sur le même principe que l'effet photoélectrique décrit depuis plus d'un siècle. La seule différence étant le matériau qui se met en jeu. Lorsque la lumière interagit avec un métal on parle de l'effet photoélectrique, alors que lorsqu'elle interagit avec un semi-conducteur, on parle de l'effet photovoltaïque.

En 1873, Smith et Adam firent respectivement les premiers rapports sur la photoconductivité [21], [22]. Cependant, l'anthracène fut le premier composé organique dans lequel la photoconductivité a été observée par Pochettino [23] en 1906 et Volmer [24] en 1913. A la suite de cette découverte, les recherches sur les premiers matériaux semi-conducteurs organiques ont eu lieu. Notons que la première cellule solaire qui était inorganique, a été fabriquée par le laboratoire Bell en 1954 à base de silicium dont le rendement de la conversion photovoltaïque était de 6 % uniquement.

Ensuite, ce n'est qu'en 1958 que Kearns et Calvin ont arrivé à fabriquer un dispositif où une couche de paraphénylènediamine recouvre un disque de phtalocyanine de magnésium [25].

Néanmoins, les premières cellules solaires organiques, quant-à-elles, n'ont vu le jour qu'à partir des années 1980. En effet, en 1982, la première cellule organique à base de polyacétylène a été réalisée par Weinberger [26], mais avec un rendement de conversion photovoltaïque très faible, de l'ordre de 0.1 %. Par la suite, des dispositifs mettant en évidence un effet photovoltaïque ont été réalisés avec une couche active à base de porphyrines ou de phtalocyanines [27]. En 1986, Tang publia ses travaux sur des cellules avec une couche active composé de deux couches de colorants superposés, la phtalocyanine de cuivre et un dérivé du pérylène [28]. Cette étude avait déjà été brevetée par l'équipe de Tang en 1979 mais elle n'avait pas été rendue publique [29]. Il s'agit de la découverte de la première cellule solaire bicouche avec un rendement photovoltaïque prometteur de 1 %. En 1993, Sariciftci a réalisé la première cellule avec le buckminsterfullerène (C60) et un polymère le poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV) [30], cependant l'efficacité est seulement de 0,4 %. Ensuite, en 1995, Hummelen a réussi à solubiliser le C60 en le fonctionnalisant [31]. Grâce à cette avancée, à la même année, Yu a fabriqué la première cellule à hétérojonction volumique avec MEH-PPV comme matériau donneur et [6,6]phényl-C61-butanoate de méthyle (PC61BM) comme matériau accepteur [32]. Le rendement record obtenu est alors de 2.9 %. Ensuite, avec les travaux publiés par Shaheen d'un rendement de 3.6 % [33] et ceux de Peumans [34] sous éclairement AM1.5 avec une puissance lumineuse de 100 mW.cm^{-2} (équivalent de l'éclairement du soleil à la surface de la terre en Europe), et enfin de 4.2 % avec une double hétérostructure de C60 et de phtalocyanine de cuivre [35].

Aujourd'hui, le record est détenu par les chercheurs de Konarka, une émanation de Siemens en Allemagne, avec un rendement qui dépasse 5%. Ce résultat reste encore faible si on le compare à celui qui a été obtenu au laboratoire avec des cellules en silicium monocristallin (24.7 %), multicristallin (19.8 %) et amorphe (12.7 %). Cependant, cette avancée marque le début du développement des cellules solaires organiques. Depuis, les recherches n'ont cessé d'augmenter dans le domaine depuis 1995 comme le montre le graphique de la [figure 3](#).

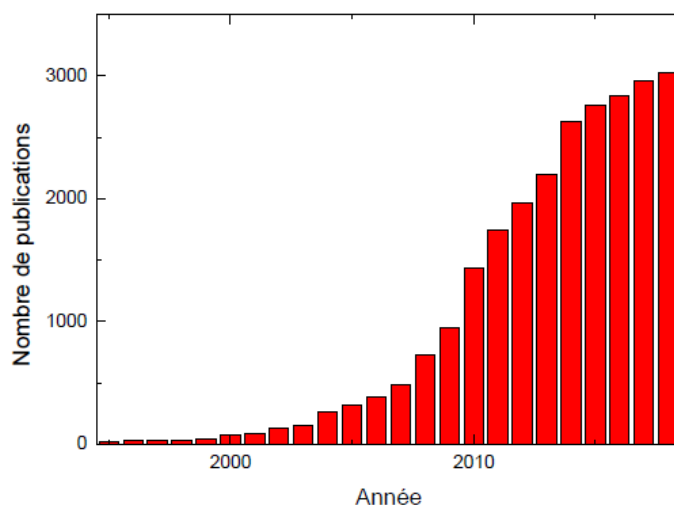


Figure 3. Evolution du nombre de publications sur les cellules solaires organiques depuis 1995 (Statistiques de Scopus en 2019).

Les performances obtenues permettent d'envisager une industrialisation à grande échelle des modules photovoltaïques organiques par des techniques d'impression telles que le roll-to-roll, le jet d'encre et le slot-die coating [36]. Le record mondial pour les modules photovoltaïques est de 8.7 % avec une surface active de 802 cm² [37].

3. Spectre solaire

Bien que le soleil soit distant de plus de 150 millions de kilomètres de notre terre, mais il demeure notre plus grande source d'énergie. Cette source d'énergie est propre, facilement accessible et virtuellement inépuisable.

La lumière est une onde électromagnétique qui peut se propager dans le vide sans support matériel avec une vitesse $c=3.10^8$ m/s. Les ondes lumineuses comprennent les radiations visibles, ultraviolettes et infrarouges, ce qui correspond globalement au spectre solaire, comme le montre la [figure 4](#).

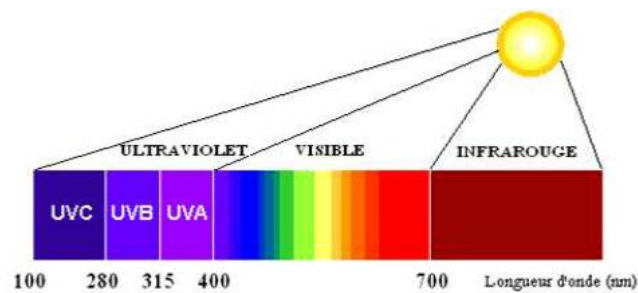


Figure 4. Représentation du spectre solaire.

Le rayonnement solaire au sol dépend de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux. Il n'est pas homogène sur toute la surface de la terre car en traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre. Ainsi la couche d'ozone absorbe la majeure partie du rayonnement ultra-violet, tandis que la vapeur d'eau absorbe le rayonnement infrarouge. Pour tenir compte de ces différences, on introduit un coefficient x appelé masse atmosphérique ou nombre de masse d'air (AM x) dont l'expression est :

$$x \approx \frac{1}{\sin \theta} \quad (1)$$

où, θ est l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre, comme le montre la figure 5 suivante :

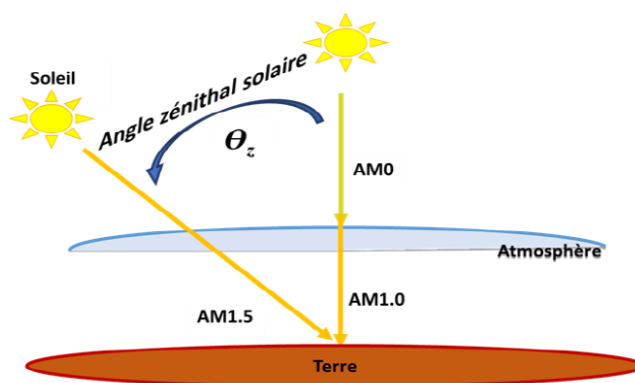


Figure 5. Description de différent nombre de masse d'air.

Les différentes valeurs de AM sont les suivantes :

- AM0 désigne le rayonnement solaire au-dessus de l'atmosphère terrestre, où la masse d'air est pratiquement nulle. AM0 est utilisé comme référence standard pour les applications spatiales.
- AM1.0 est défini lorsque le soleil est au zénith et l'angle d'incidence θ_z est de 0° .
- AM 1.5 et AM2.0 sont des situations où le rayonnement solaire fait des angles d'incidence θ_z de 48.2° et 60° , respectivement. Le standard AM1.5 est utilisé pour caractériser une cellule solaire.

La [figure 6](#) illustre la distribution spectrale de trois spectres de référence : AM1.5G, AM1.5D et AM0.

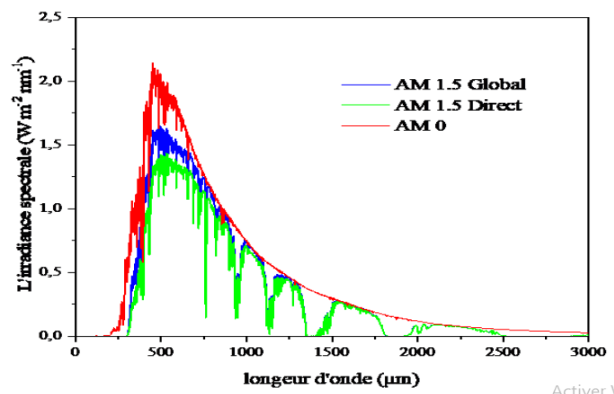


Figure 6. Distribution spectrale des éclairagements solaires AM1.5G, AM1.5D et AM0 [38].

4. Mécanisme de conversion

La conversion des photons de la source lumineuse en électricité dans un dispositif CSO peut être décomposée en quatre étapes ([Figure 7](#)) :

- l'absorption d'un photon et la création d'un exciton
- la diffusion de l'exciton
- la dissociation de l'exciton
- le transport des charges et la collecte des charges.

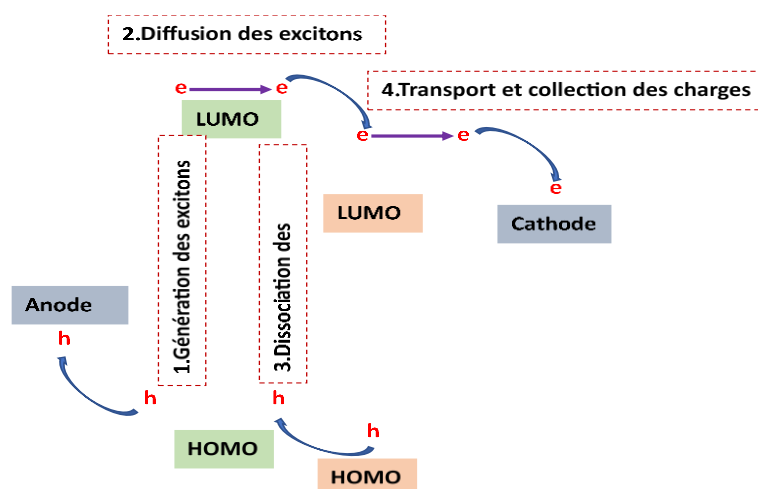


Figure 7. Principaux mécanismes mis en jeu lors de la conversion photovoltaïque dans une cellule solaire organique [39].

4.1. Absorption des photons et génération des excitons

Lors du passage de la lumière dans la couche active de la cellule photovoltaïque, un photon peut être absorbé par cette couche pour produire une paire électron-trou nommée exciton. L'absorption d'un photon a lieu lorsque son énergie est supérieure à celle du gap du matériau. Par ailleurs, plus un matériau sera épais, plus l'absorption sera élevée. Cependant, la création d'un exciton correspond à la transition d'un électron de l'HOMO d'une molécule vers sa LUMO, transition permise par l'apport en énergie du photon absorbé. Dans cet état excité, la molécule possède donc un électron dans sa LUMO et un trou dans son HOMO, ce qui maintient la neutralité de l'ensemble de la molécule.

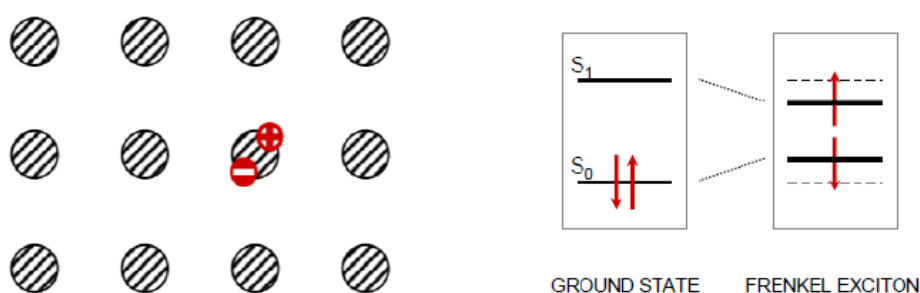
Les excitons peuvent être de deux types :

- excitons de Frenkel lorsqu'ils sont localisés sur une seule molécule (Figure 8a)[40],
- excitons de type Mott-Wannier lorsqu'ils sont délocalisés sur plusieurs unités moléculaires (Figure 8b) [41].

Dans le cas des matériaux organiques, ces excitons sont généralement de type Frenkel [42].



(a)



(b)

Figure 8. Représentation de l'exciton de Frenkel et de ses niveaux énergétiques généré au sein d'un semi-conducteur : (a) inorganique ; (b) organique.

4.2. Diffusion de l'exciton

Pour produire du courant à partir des semiconducteurs, il est nécessaire de dissocier les excitons en charges libres. Idéalement, tous les excitons doivent atteindre un site de dissociation. La distance maximale des sites de dissociation des lieux de création des excitons ne doit donc pas excéder leur longueur de diffusion L_D , cette longueur est une fonction de la vitesse de déplacement des excitons et de leur durée de vie. Elle varie en fonction des matériaux. Dans les matériaux organiques répertoriés dans la littérature [43]-[52], on relève des valeurs de l'ordre de 5 à 20 nm. Pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation, il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure ou égale à L_D de ce site.

4.3. Dissociation des excitons

Dans les semi-conducteurs organiques, les excitons possèdent une énergie de liaison élevée, or leur dissociation nécessite une énergie supérieure à celle-ci. Mais, certaines causes peuvent conduire à la dissociation des excitons telle que la présence des défauts dans la matrice du matériau donneur ou la collision entre les excitons. Cependant, l'ensemble de ces phénomènes ne sont pas suffisants pour dissocier tous les excitons.

L'une des solutions mise en œuvre dans l'hétérojonction en volume est la dissociation par transfert de charge à l'interface donneur/accepteur (D/A). Cette solution peut être mise en œuvre si le potentiel d'ionisation (PI_D) et l'affinité électronique (χ_D) du matériau de type p sont moins élevés, respectivement, que le potentiel d'ionisation (PI_A) et l'affinité électronique (χ_A) du matériau de type n. Pour qu'il y ait une dissociation, il faut que l'énergie de l'exciton (E_{ex}) soit supérieure à l'énergie nécessaire au transfert de charge ($E_{TC}=PI_D-\chi_A$). En d'autres termes, l'énergie des deux charges prises séparément doit être plus petite que celle de l'exciton [53],[54]. La condition de dissociation est donc :

$$E_{ex} > PI_D - \chi_A \rightarrow \Delta E > 0.$$

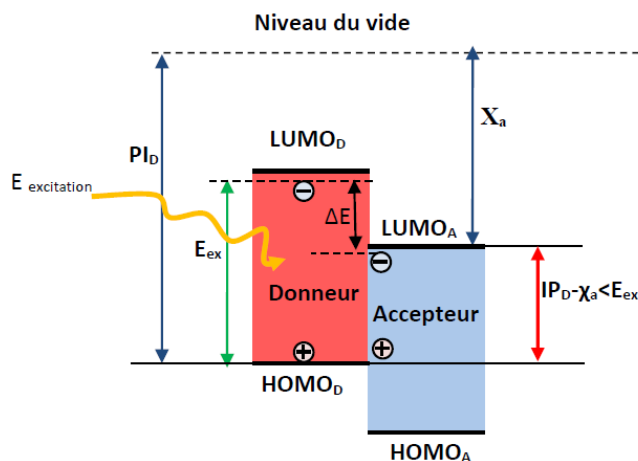


Figure 9. Diagramme et conditions énergétiques de dissociation des excitons photogénérés à l'interface donneur/accepteur [53].

4.4. Transport de charges et extraction des charges

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges libres vers les électrodes. Les charges dissociées, situées au voisinage de l'interface D/A, se déplacent pour rejoindre les électrodes en traversant le matériau donneur et accepteur. Ce déplacement est dû au champ électrique interne lié aux travaux de sortie des électrodes dont la différence du travail de sortie entre l'anode et la cathode fournit une force motrice pour le transport et l'extraction des charges.

Le choix des électrodes métalliques et des matériaux organiques influent fortement sur les performances de conversion photovoltaïques des cellules. Pour des dispositifs organiques, le travail de sortie des électrodes métalliques doit permettre de former des contacts ohmiques pour collecter les électrons et les trous dans les matériaux accepteurs et donneurs, respectivement. Parallèlement, ces contacts doivent être bloquants pour les porteurs de signe opposés (trous et électrons dans les matériaux accepteurs et donneurs, respectivement).

Pour la collection des électrons, il est préférable de choisir des métaux dont le travail de sortie est faible comme l'aluminium Al, le calcium Ca et l'argent Ag. Quant aux métaux à fort travail de sortie, comme l'or Au ou le platine Pt, ils pourront être utilisés pour collecter les trous. Cependant, pour les cellules solaires, une des deux électrodes devra impérativement être transparente pour laisser passer la lumière.

5. Architecture d'une cellule solaire organique

Une cellule solaire est un dispositif permettant de convertir l'énergie issue du rayonnement solaire en énergie électrique. Elle se comporte comme une diode. Classiquement, une cellule solaire organique à base de polymère est constituée d'un substrat d'une anode généralement en ITO (Oxyde d'Etain dopé d'Indium), d'une couche active constituée d'un polymère conjugué et d'une cathode métallique (Al ou Au) [\[55\]](#).

Afin d'améliorer le rendement de conversion des CSOs, plusieurs structures ont été développées.

5.1. Structure de type Schottky (monocouche)

C'est la plus simple des cellules photovoltaïques organiques. Elle est constituée d'un film de polymère mis en sandwich entre deux électrodes (Figure 10). En effet, le champ électrique créé à l'interface polymère/électrode est responsable de la dissociation des excitons. Or la longueur de diffusion excitonique est faible, donc seuls les excitons créés à l'interface polymère/cathode seront dissociés. Les polymères conjugués ont été largement exploités dans ce type de structure, citons les polyacétylènes [56] et les polythiophènes [57].

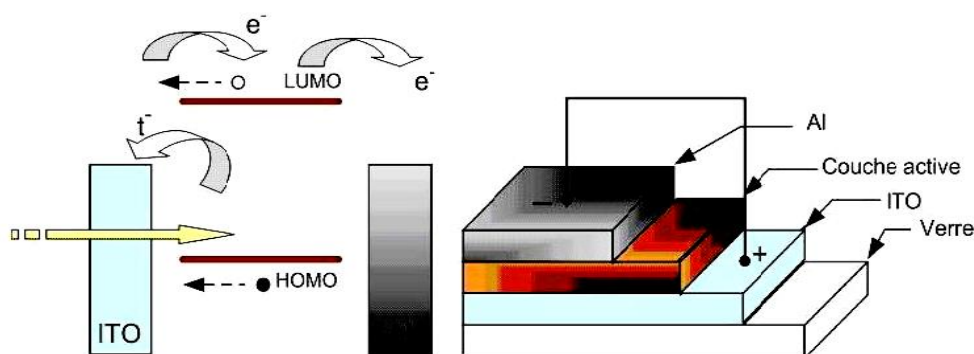


Figure 10. Structure d'une cellule de type Schottky et représentation des niveaux d'énergie ITO/matériau organique/Al [58].

5.2. Structure hétérojonction planaire (bicouche)

Le système bicouche se compose de deux couches organiques de natures différentes donneur et accepteur (Figure 11). L'ensemble est déposé entre deux électrodes. La différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur crée un champ électrique à l'interface donneur/accepteur. Les excitons photogénérés dans les dispositifs bicouches peuvent seulement être quantitativement dissociés à l'interface D/A. Ainsi, les excitons créés dans l'une des phases doivent diffuser selon leur durée de vie afin d'atteindre l'interface D/A et se dissocier.

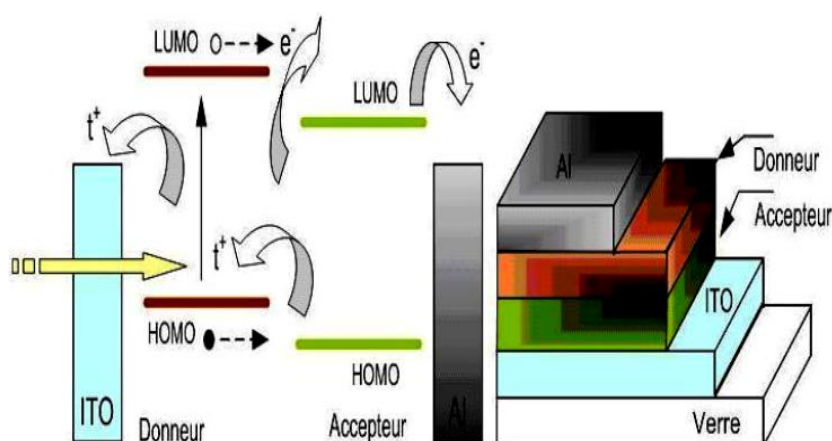


Figure 11. Structure d'une cellule hétérojonction et représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/donneur/accepteur/Al [58].

5.3. Structure hétérojonction en volume (à réseau interpénétré)

La couche active est un mélange en volume de deux semiconducteurs organiques entre deux électrodes. La différence principale avec la structure bicouche est le nombre beaucoup plus important des interfaces D/A qui occupent la totalité du volume de la couche active. Ainsi, tous les excitons photogénérés vont pouvoir diffuser sans se recombiner jusqu'à une interface D/A et se dissocier quelle que soit la position du site de création de l'exciton.

Les structures à hétérojonctions en volume ont l'avantage d'être élaborées facilement en mélangeant deux produits dans une même solution, en tenant compte de la miscibilité des deux composées particulièrement pour les polymères (Figure 12). Ce type de structure est l'objet de notre étude.

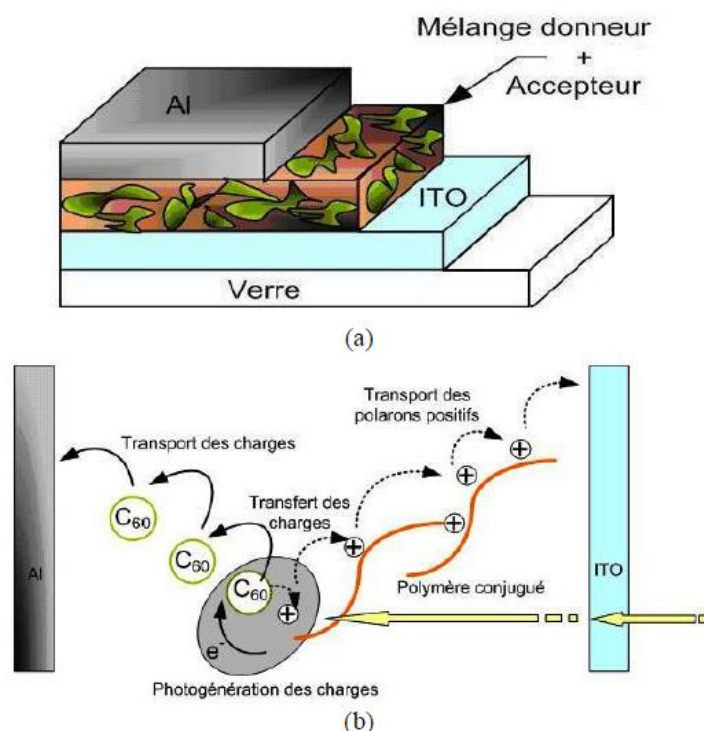


Figure 12. (a) Structure d'une cellule à réseau interpénétré (BHJ) et (b) mécanisme de transfert de charge [58].

5.4. Architecture directe/inverse des cellules solaires organiques

L'architecture la plus simple est constituée d'une couche active entre deux électrodes. Or, il a été montré [59]-[61] qu'il est préférable d'utiliser des couches interfaciales afin de faciliter le transport des charges vers les électrodes et/ou réduire la barrière énergétique entre les matériaux de la couche active et les électrodes. En fonction du niveau énergétique des matériaux utilisés, ceux-ci seront des transporteurs de trous ou d'électrons. Ainsi, deux types d'architectures ont été développés : cellules directes (Figure 13a) et cellules inverses (Figure 13b), dans lesquelles CTT (ou HTL : Hole Transport Layer) et CTE (ou ETL : Electron Transport Layer) sont les couches de transport des trous et de transport des électrons, respectivement.

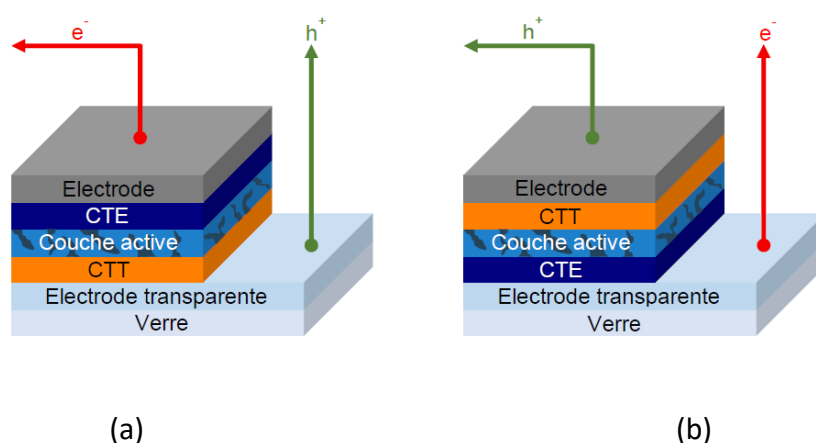


Figure 13. Comparaison entre de l'architecture directe (a) et inverse (b) d'une cellule solaire organique à hétérojonction volumique [62].

Les cellules solaires directes, appelées conventionnelles, se font en superposant les différents matériaux sur un substrat de verre préalablement recouvert d'ITO. Ainsi, on dépose au-dessus de l'électrode d'ITO, une première couche intermédiaire, puis les matériaux donneur et accepteur formant la couche active (CA). Au-dessus de CA, une autre couche intermédiaire est déposée puis l'électrode métallique.

Dans le but de sélectionner les charges extraites de la couche active et pour les collecter au niveau des électrodes selon leur polarité, les couches d'interface [63] sont intégrées dans les dispositifs organiques. Ces couches d'interfaces sont nommées couches de transport d'électrons (CTE) si elles sont situées à l'interface avec la cathode et couches de transport de trous (CTT) si elles sont situées à l'interface avec l'anode, quelques exemples sont présentés dans le [tableau 1](#).

Tableau 1. Couches d'interfaces CTT et CTE plus utilisés.

CTT	CTE
MoO ₃ [64]	TiO _x [68]
V ₂ O ₅ [65]	ZnO [69]
WO ₃ [66]	PEIE [70]
PEDOT : PSS [67]	PFN [71]

A cause du problème de stabilité, une autre architecture de cellule a été mise en place ; c'est l'architecture inverse. Dans une telle cellule solaire, les extractions des trous et des électrons sont inversées par rapport à ce qui a eu lieu dans la structure directe. Le substrat de verre, enduit d'ITO servant d'électrode est recouvert d'une couche de matériaux transporteurs d'électrons. Une couche facilitant le transport ou l'extraction des trous est déposée sur la couche active. Enfin, une électrode telle que l'argent est déposée à la surface.

5.5. Structure Tandem

La cellule Tandem est un empilement de deux cellules déposées l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en contact grâce à une couche de recombinaison des porteurs de charges. Le but de ces cellules est d'absorber la plus grande partie du spectre solaire et atteindre des rendements plus élevés pour les cellules solaires organiques. D'un point de vue électrique, le courant global de la cellule Tandem sera déterminé par la sous-cellule délivrant le photo- courant le plus faible. La mise en série de deux sous-cellules nécessite une zone interfaciale (interconnexion) de recombinaison électrons-trous pour assurer la continuité du circuit électrique, le plus simple consistant à déposer une fine couche métallique à l'interface des deux sous-cellules comme par exemple AgNWs (nano-fils d'argent) comme il est montré sur la figure 14.

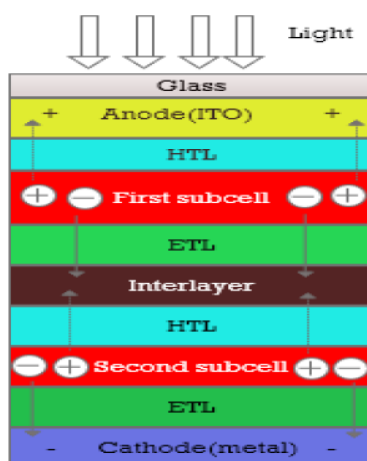


Figure 14. Structure de base des cellules solaires organiques Tandem.

6. Caractérisation physique d'une cellule solaire organique

6.1. Caractéristiques courant/tension et schéma équivalent

En exploitant les caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire dans le noir et sous éclairage on peut évaluer ses performances et son comportement électrique. Ces différentes caractéristiques, nous permettant de comparer différentes CSOs, sont représentées sur la [figure 15](#) qui suit.

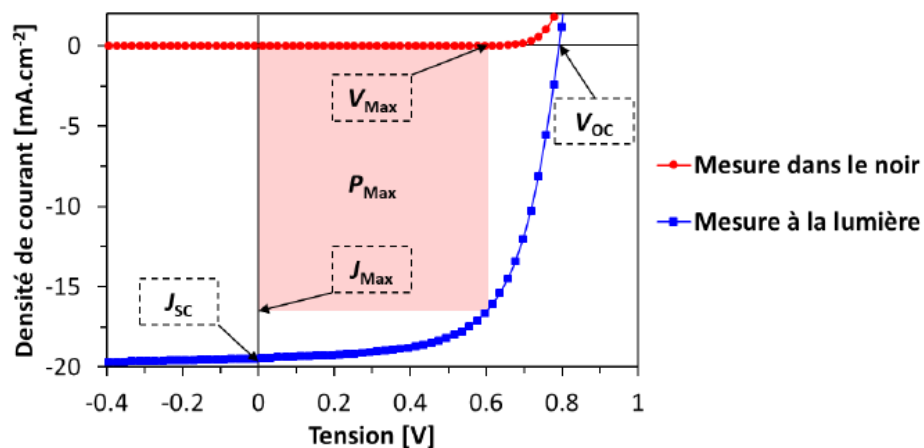


Figure 15. Caractéristiques d'une CSO dans le noir et sous illumination.

Dans le noir, une cellule solaire organique se comporte comme une diode (absence de courant en polarisation inverse), alors qu'elle génère du courant sous illumination. Elle est donc modélisée par un générateur de courant en parallèle avec une diode, une résistance série (*Series Resistance*, R_s) et une résistance parallèle (*Shunt Resistance*, R_{sh}), comme c'est schématisé par la [figure 16](#) suivante :

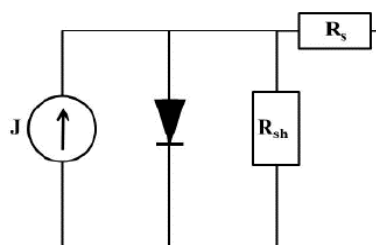


Figure 16. Circuit équivalent d'une OSC.

La résistance série R_s dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact semi-conducteur/métal. Généralement, plus R_s est élevée, moins la cellule est performante. En outre, la résistance shunt R_{sh} est liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques, elle correspond à la présence du courant de fuite dans la diode. La pente de la courbe courant-tension au point J_{sc} représente l'inverse de la résistance shunt. R_{sh} doit être, généralement, plus grande que R_s pour minimiser les pertes. Le cas idéal est représenté par R_{sh} qui tend vers l'infini et R_s égale à zéro.

6.2. Paramètres des cellules solaires organiques

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

6.2.1. Densité de courant de court-circuit

La densité de courant de court-circuit J_{sc} (Short Circuit Current Density) correspond à la densité du courant J traversant la cellule solaire quand la tension aux bornes de cette dernière est nulle (figure 15). J_{sc} est représentatif de la génération de charges, de leur transport et de leur collecte. J_{sc} est donc particulièrement dépendant de la morphologie de la couche active. C'est la plus grande densité de courant que la cellule peut fournir. Celle-ci est fonction de la température, de la longueur d'onde du rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs et est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue [72].

6.2.2. Tension du circuit ouvert

La tension du circuit ouvert V_{oc} (Open Circuit Voltage) est la tension mesurée lorsque le courant qui circule dans la cellule est nul (figure 15). Elle dépend de la différence des travaux de sortie des électrodes [73], [74] ainsi que la différence entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur [75]-[77]. Les pertes de charges aux interfaces matériau-électrode

affectent également cette valeur. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.

6.2.3. Facteur de forme FF

Le nom facteur de forme dérive de la représentation graphique. Il est défini par la [relation \(2\)](#) :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (2)$$

Il est égal au rapport de la surface du rectangle P_{max} ([Figure 15](#)) sur celle du rectangle dont les côtés mesurent V_{oc} et J_{sc} , où J_{max} et V_{max} représentent le couple densité de courant-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale (P_{max}). Le facteur de forme FF théorique est compris entre 0.25 et 1.

Le facteur de forme FF peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces matériau-électrode. Lorsque sa valeur descend en-dessous de 25 %, cela traduit généralement la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode.

6.2.4. Rendement de conversion η

Il désigne le rendement des CSOs en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale P_{max} délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} . Il traduit la quantité d'énergie atteignant la cellule solaire organique qui est transformée en électricité. Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert. Il est défini par la [relation 3](#) :

$$\eta = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad (3)$$

La puissance de la lumière incidente est fixée à 1000 W.m^{-2} par la norme internationale ISO 9845-1:1992. Le spectre solaire utilisé est l'AM 1.5 G.

6.2.5. Rendement quantique externe EQE

Ce rendement appelé aussi IPCE (incident photon to current conversion efficiency) correspond au rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Il ne prend pas en considération les photons transmis et réfléchis. Il est défini par l'expression 4 donnée comme suit :

$$EQE = \frac{\text{le nombre d'électrons collectés}}{\text{le nombre de photons incidents}} \quad (4)$$

L'EQE est compris entre 0 et 100 %. L'intégration du spectre d'EQE sur toutes les longueurs d'onde permet de calculer la valeur du courant de court-circuit. L'ensemble des charges générées par les photons est égal au courant maximal délivré par la cellule solaire. La valeur d'EQE est limitée par la recombinaison des charges qui ne sont pas collectées. Un exemple d'une courbe d'EQE est représenté par la figure 17 suivante.

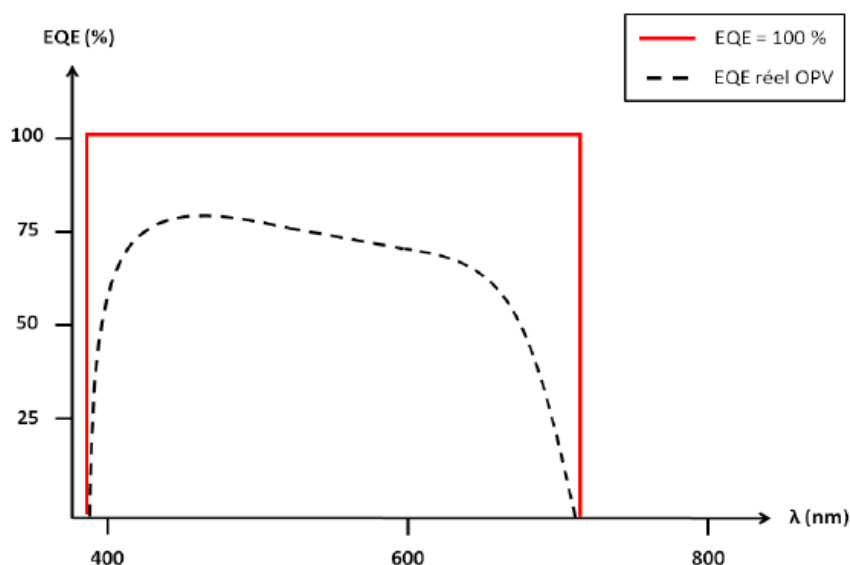


Figure 17. Exemple de spectre d'une mesure de rendement quantique externe pour une cellule solaire organique.

7. Avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques organiques

Les cellules photovoltaïques organiques ont des avantages et des inconvénients [78]-[80].

7.1. Avantages

Parmi les avantages, on peut citer :

- les cellules solaires organiques sont connues par leur flexibilité et leur légèreté, qui est très pratique pour les grandes installations. De plus, ils sont moins fragiles que celles avec les cellules inorganiques, dont les substrats sont plans et rigides,
- dans les réseaux interpénétrés, le volume organique déposé est susceptible entièrement de collaborer à la conversion photovoltaïque,
- le processus de fabrication est facile et économique,
- l'auto-assemblage des molécules ; Schmidt-Mende en 2001 a réalisé une cellule solaire auto-assemblée à base de cristaux liquides d'hexabenzocoronène et de pérylène [80],
- la solubilité des matières organiques pouvant être obtenues sous forme liquide (encres, peintures) et imprimées sur des supports variés,
- la transparence de cellules solaires organiques :
 - ✓ Utilisation bifaciale : l'énergie solaire peut être captée des deux côtés, possibilité d'utilisation en milieu peu éclairé.
 - ✓ Insertion dans des éléments architecturaux : insertion dans des menuiseries (fenêtres, porte...) ou sur des éléments (toitures, murs...).
 - ✓ Utilisation multicouche : superposition de plusieurs couches transparentes, ce qui augmentera l'efficacité cellulaire.

7.2. Inconvénients

Les cellules photovoltaïques organiques possèdent également certains inconvénients tels que :

- la bande interdite énergétique des polymères semi-conducteurs est généralement supérieure à 2eV qui correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 620 nm, ce qui limite l'absorption du rayonnement solaire à 30 %. Il peut aussi y avoir des pertes dues à la transmission et à la diffusion dans l'anode,
- la mobilité des porteurs de charge est très faible dans les matériaux organiques par rapport à celle des matériaux inorganiques,
- la limite d'efficacité de collecte dû au transport des charges dans les cellules photovoltaïques basées sur une hétérojonction dans le volume sont limitées. Ceci est à cause de la recombinaison électron-trou s'effectuant dans le volume permet uniquement aux charges proches des électrodes de contribuer au photocourant,
- l'instabilité dans le temps (production sans baisse significative des performances).

8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné les différentes technologies de photovoltaïque existantes suivi par un historique du développement des premières cellules solaires organiques. Les principes de fonctionnement et les étapes de la conversion de la lumière en électricité sont aussi représentés. Ensuite, une explication détaillée du principe de fonctionnement des cellules solaires organiques et leurs principaux paramètres de performance sont définies. Ceci est suivi par une présentation des différentes architectures des CSOs. Nous avons fini cette discussion par différents avantages et inconvénients rencontrés.

Références bibliographiques

- [1] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, "Plastic Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 15–26, 2001, doi: 10.1002/1616-3028(200102)11:1<15::AID-ADFM15>3.0.CO;2-A.
- [2] F. Haase, C. Hollemann, S. Schäfer, A. Merkle, M. Rienäcker, J. Krügener, R. Brendel, and R. Peibst, "Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1%-efficient POLO-IBC solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 186, pp. 184–193, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.06.020.
- [3] F. Schindler, A. Fell, R. Müller, J. Benick, A. Richter, F. Feldmann, and S. W. Glunz, "Towards the efficiency limits of multicrystalline silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, pp. 198–204, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.05.006.
- [4] E. R. Weber, "Fraunhofer Institute for Solar Energy and Systems. Photovoltaic reports. (2018)", www.ise.fraunhofer.de.
- [5] R. W. Miles, G. Zoppi, and I. Forbes, "Inorganic photovoltaic cells," *Materials Today*, vol. 10, no. 11, pp. 20–27, Nov. 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70275-4.
- [6] H. Sai, T. Matsui, and K. Matsubara, "Stabilized 14.0%-efficient triple-junction thin-film silicon solar cell," *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 18, p. 183506, Nov. 2016, doi: 10.1063/1.4966996.
- [7] "<https://www.businesswire.com/news/home/20160223005315/en/>".
- [8] "http://www.solar-frontier.com/eng/news/2017/1220_press.html".
- [9] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. H. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables. Prog. photovoltaics 26, 3–12 (2018)", doi : 10.1002/pip.2978.
- [10] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H.-L. Yip, T.-K. Lau, and Y. Zou, "Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core," *Joule*, vol. 3, no. 4, pp. 1140–1151, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.01.004.
- [11] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, and Y. Chen, "Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency," *Science*, vol. 361, no. 6407, pp. 1094–1098, Sep. 2018, doi: 10.1126/science.aat2612.
- [12] D. Zhao, C. Wang, Z. Song, Y. Yu, C. Chen, X. Zhao, and Y. Yan, "Four-Terminal All-Perovskite Tandem Solar Cells Achieving Power Conversion Efficiencies Exceeding 23%," *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 305–306, Feb. 2018, doi: 10.1021/acsenenergylett.7b01287.
- [13] "NREL", [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [14] A.E. Becquerel, *Compte Rendu Académie de Sciences*, pp. 9, 145, 1893.
- [15] H. Hertz, "Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung," *Annalen der Physik*, vol. 267, no. 8, pp. 983–1000, Jan. 1887, doi: 10.1002/andp.18872670827.
- [16] A. Einstein, "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffen den heuristischen Gesichtspunkt," *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [17] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen," *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905.

- [18] A. Einstein, "Zur Elektrodynamik bewegter Körper," *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 10, pp. 891–921, 1905.
- [19] A. Einstein, "A. Einstein. Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig ?," *Annalen der Physik*, vol. 323, no. 13, pp. 639–641, 1905.
- [20] M. Planck, "Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum," *Annalen der Physik*, vol. 309, no. 3, pp. 553–563, 1901.
- [21] W. Smith, "Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current *," *Nature*, vol. 7, no. 173, pp. 303–303, Feb. 1873, doi: 10.1038/007303e0.
- [22] W. G. Adams and R. E. Day, "V. The action of light on selenium," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 25, no. 171–178, pp. 113–117, Jan. 1997, doi: 10.1098/rspl.1876.0024.
- [23] A. Pochettino, "Photoelectric behavior of anthracene," *A. Pochettino*, vol. 15, p. 355, 1906.
- [24] M. Volmer, "Different Photoelectric Phenomena in Anthracene, their Relation to one another, to Fluorescence and to the Formation of Dianthracene," *Annalen der Physik*, vol. 40, p. 775, 1913.
- [25] D. Kearns, and M. Calvin, "Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated," *Organic Systems. J. Chem. Phys.*, vol. 29, p. 950, 1958.
- [26] B. R. Weinberger, M. Akhtar, and S. C. Gau, "Polyacetylene photovoltaic devices," *Synthetic Metals*, vol. 4, no. 3, pp. 187–197, Mar. 1982, doi: 10.1016/0379-6779(82)90012-1.
- [27] G. A. Chamberlain, "Organic solar cells: A review," *Solar Cells*, vol. 8, no. 1, pp. 47–83, Feb. 1983, doi: 10.1016/0379-6787(83)90039-X.
- [28] C. W. Tang, , "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, p. 183, 1986.
- [29] C. W. Tang, and N. Rochester, "Multilayer organic photovoltaic elements," *Eastman Kodak Company*, no. 4164431, 1979.
- [30] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, and F. Wudl, "Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells," *Applied Physics Letters*, vol. 62, no. 6, pp. 585–587, Feb. 1993, doi: 10.1063/1.108863.
- [31] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao and C. L. Wilkinset, "Preparation and Characterization of Fulleroide and Methanofullerene Derivatives," *J. Org. Chem.*, vol. 60, pp. 532–538, 1995.
- [32] G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger, "Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity," *Applied Physics Letters*, vol. 64, no. 25, pp. 3422–3424, Jun. 1994, doi: 10.1063/1.111260.
- [33] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, "2.5% efficient organic plastic solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 6, pp. 841–843, Feb. 2001, doi: 10.1063/1.1345834.
- [34] P. Peumans and S. R. Forrest, "Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 1, pp. 126–128, Jul. 2001, doi: 10.1063/1.1384001.
- [35] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, "4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 16, pp. 3013–3015, Apr. 2004, doi: 10.1063/1.1713036.

- [36] C. Kapnopoulos, E. D. Mekeridis, L. Tzounis, C. Polyzoidis, A. Zachariadis, S. Tsimikli, and S. Logothetidis, "Fully gravure printed organic photovoltaic modules: A straightforward process with a high potential for large scale production," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 724–731, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.10.021.
- [37] S. Mori, H. Oh-oka, H. Nakao, T. Gotanda, Y. Nakano, H. Jung, and M. Hosoya, "Organic photovoltaic module development with inverted device structure," *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 1737, p. mrsf14, Jan. 2015, doi: 10.1557/opl.2015.540.
- [38] K. Mertens, *Photovoltaics: fundamentals, technology, and practice*. John Wiley & Sons, 2018.
- [39] X. Wan, C. Li, M. Zhang, and Y. Chen, "Acceptor–donor–acceptor type molecules for high performance organic photovoltaics—chemistry and mechanism," *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 9, pp. 2828–2842, 2020.
- [40] J. Frenkel, "Some Remarks on the Theory of the Photoelectric Effect," *Phys. Rev.*, vol. 38, no. 2, pp. 309–320, Jul. 1931, doi: 10.1103/PhysRev.38.309.
- [41] G. H. Wannier, "The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 52, no. 3, pp. 191–197, Aug. 1937, doi: 10.1103/PhysRev.52.191.
- [42] K. Yamashita, Y. Harima, and H. Iwashima, "Evaluation of exciton diffusion lengths and apparent barrier widths for metal/porphyrin Schottky barrier cells by using the optical filtering effect," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, pp. 3055–3059, 1987.
- [43] A. K. Ghosh and T. Feng, "Merocyanine organic solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 12, pp. 5982–5989, Dec. 1978, doi: 10.1063/1.324566.
- [44] C. Nasr, T. Taleb, R. M. Leblanc, and S. Hotchandani, "Exciton diffusion length in microcrystalline chlorophyll a," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 13, pp. 1823–1825, Sep. 1996, doi: 10.1063/1.117445.
- [45] M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M. R. Andersson and O. Inganäs, "Photoluminescence quenching at a polythiophene/C60 heterojunction," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 19, pp. 12957–12963, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.12957.
- [46] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirk, U. Lemmer, J. Feldmann and K. Müllen, "Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 23, pp. 15346–15351, 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.15346.
- [47] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, and O. Inganäs, "Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 1, pp. 487–496, Jul. 1999, doi: 10.1063/1.370757.
- [48] T. Stübinger and W. Brütting, "Exciton diffusion and optical interference in organic donor–acceptor photovoltaic cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 7, pp. 3632–3641, Oct. 2001, doi: 10.1063/1.1394920.
- [49] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, "Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 22, pp. 3120–3122, May 1996, doi: 10.1063/1.115797.
- [50] T. J. Savenije, J. M. Warman, and A. Goossens, "Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer," *Chemical Physics Letters*, vol. 287, no. 1, pp. 148–153, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0009-2614(98)00163-8.

- [51] C. Schlebusch, B. Kessler, S. Cramm, and W. Eberhardt, "Organic photoconductors and C60," *Synthetic Metals*, vol. 77, no. 1, pp. 151–154, Feb. 1996, doi: 10.1016/0379-6779(96)80077-4.
- [52] V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, "Dramatic photoluminescence quenching of phenylene vinylene oligomer thin films upon submonolayer Ca deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 10, pp. 1492–1494, Sep. 1996, doi: 10.1063/1.116918.
- [53] J. J. M. Halls, J. Cornil, D. A. dos Santos, R. Silbey, D.-H. Hwang, A. B. Holmes, and R. H. Friend, "Charge- and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: A joint experimental and theoretical study," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 8, pp. 5721–5727, Aug. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.60.5721.
- [54] G. Pourtois, D. Beljonne, J. Cornil, M. A. Ratner, and J. L. Brédas, "Photoinduced Electron-Transfer Processes along Molecular Wires Based on Phenylenevinylene Oligomers: A Quantum-Chemical Insight," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 16, pp. 4436–4447, Apr. 2002, doi: 10.1021/ja017150+.
- [55] J.-M. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices," *Comptes Rendus Physique*, vol. 3, no. 4, pp. 523–542, Jan. 2002, doi: 10.1016/S1631-0705(02)01335-X.
- [56] B. R. Weinberger, M. Akhtar, and S. C. Gau, "Polyacetylene photovoltaic devices," *Synthetic Metals*, vol. 4, no. 3, pp. 187–197, Mar. 1982, doi: 10.1016/0379-6779(82)90012-1.
- [57] S. Glenis, G. Tourillon, and F. Garnier, "Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene," *Thin Solid Films*, vol. 139, no. 3, pp. 221–231, Jun. 1986, doi: 10.1016/0040-6090(86)90053-2.
- [58] H. Spanggaard and F. C. Krebs, "A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, no. 2, pp. 125–146, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.solmat.2004.02.021.
- [59] A. Kösemen, N. Tore, E. A. Parlak, Z. A. Kösemen, C. Ulbricht, O. Usluer, and S. E. San, "An efficient organic inverted solar cell with AnE-PVstat:PCBM active layer and V2O5/Al anode layer," *Solar Energy*, vol. 99, pp. 88–94, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.solener.2013.10.039.
- [60] I. Etxebarria, A. Guerrero, J. Albero, G. Garcia-Belmonte, E. Palomares, and R. Pacios, "Inverted vs standard PTB7:PC70BM organic photovoltaic devices. The benefit of highly selective and extracting contacts in device performance," *Organic Electronics*, vol. 15, no. 11, pp. 2756–2762, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.orgel.2014.08.008.
- [61] M. Ramírez-Como, V. S. Balderrama, A. Sacramento, L. F. Marsal, G. Lastra, and M. Estrada, "Fabrication and characterization of inverted organic PTB7:PC70BM solar cells using Hf-In-ZnO as electron transport layer," *Solar Energy*, vol. 181, pp. 386–395, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.02.015.
- [62] L. Lu and L. Yu, "Understanding Low Bandgap Polymer PTB7 and Optimizing Polymer Solar Cells Based on It," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 26, pp. 4413–4430, 2014, doi: 10.1002/adma.201400384.
- [63] S. Lattante, "Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells," *Electronics*, vol. 3, no. 1, Art. no. 1, Mar. 2014, doi: 10.3390/electronics3010132.

- [64] D. Y. Kim, G. Sarasqueta, and F. So, "SnPc:C60 bulk heterojunction organic photovoltaic cells with MoO₃ interlayer," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 8, pp. 1452–1456, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2009.03.011.
- [65] I. Hancox, L. A. Rochford, D. Clare, P. Sullivan, and T. S. Jones, "Utilizing n-type vanadium oxide films as hole-extracting layers for small molecule organic photovoltaics," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 1, p. 013304, Jul. 2011, doi: 10.1063/1.3607478.
- [66] F. Guillain, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, and L. Vignau, "Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 122, pp. 251–256, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2013.12.011.
- [67] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, and W. J. Feast, "Effect of poly(3,4-ethylene dioxythiophene) on the built-in field in polymer light-emitting diodes probed by electroabsorption spectroscopy," *Synthetic Metals*, vol. 111–112, pp. 285–287, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0379-6779(99)00448-8.
- [68] S. Chambon, E. Destouesse, B. Pavageau, L. Hirsch, and G. Wantz, "Towards an understanding of light activation processes in titanium oxide based inverted organic solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 9, p. 094503, Nov. 2012, doi: 10.1063/1.4764026.
- [69] Christopher J Takacs, Yanming Sun, Jung Hwa Seo, Jason Seifter, and Alan J Heeger, "Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO Film as an electron transport layer," *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 23, no. 14, pp. 1679–1683, 2011.
- [70] A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, V. Gupta, J. Zhang, S. Chand, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, "Efficient Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with Inverted Structure," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 17, pp. 2397–2402, 2013, doi: 10.1002/adma.201300295.
- [71] S. Zhong, R. Wang, H. Ying Mao, Z. He, H. Wu, W. Chen, and Y. Cao, "Interface investigation of the alcohol-/water-soluble conjugated polymer PFN as cathode interfacial layer in organic solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 11, p. 113709, Sep. 2013, doi: 10.1063/1.4821223.
- [72] M. Oukachmih, "Cellules photovoltaïques organiques souples à grandes surface," , *Université Toulouse-Paul Sabatier*, vol. Thèse, 2003.
- [73] J. Liu, Y. Shi, and Y. Yang, "Solvation-Induced Morphology Effects on the Performance of Polymer-Based Photovoltaic Devices," *Advanced Functional Materials*, vol. 11, no. 6, pp. 420–424, 2001, doi: 10.1002/1616-3028(200112)11:6<420::AID-ADFM420>3.0.CO;2-K.
- [74] G. Yu and A. J. Heeger, "Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 7, pp. 4510–4515, Oct. 1995, doi: 10.1063/1.359792.
- [75] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, and J. C. Hummelen, "Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 11, no. 5, pp. 374–380, 2001, doi: 10.1002/1616-3028(200110)11:5<374::AID-ADFM374>3.0.CO;2-W.
- [76] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. Sariciftci, M. Rispens, L. Sanchez, and T. Fromherz, "The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 368–372, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01586-3.

- [77] B. Pradhan and A. J. Pal, "Organic heterojunction photovoltaic cells: role of functional groups in electron acceptor materials," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 81, no. 4, pp. 469–476, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.solmat.2003.11.024.
- [78] S.A. Boudjemline, *Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques*. Angers, 2004.
- [79] B. Brousse, *Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique*, Thesis. Limoges, 2004.
- [80] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, and J. D. MacKenzie, "Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics," *Science*, vol. 293, no. 5532, pp. 1119–1122, Aug. 2001, doi: 10.1126/science.293.5532.1119.

CHAPITRE III

MODELES PHYSIQUES DE SIMULATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

1. Introduction

La simulation des cellules solaires (CSs) a été largement utilisée pour concevoir des dispositifs et ainsi prédire, diagnostiquer et interpréter les mesures en ajustant les données expérimentales [1], [2]. Parmi les avantages de l'utilisation de simulation est de pouvoir fournir des informations précieuses lors de l'analyse des CSs qui sont autrement difficiles à obtenir expérimentalement. Cependant, les simulations sont utilisées pour estimer : la densité de court courant (J_{sc}) qu'un mélange peut fournir, les pertes dues aux parasites d'absorption et à quelle épaisseur de dispositif la plupart de la lumière est absorbée dans une couche spécifique. La simulation permet aussi de calculer l'efficacité quantique interne (IQE) [3], [4].

L'utilisation de la simulation présente de nombreux avantages. Premièrement, dans la simulation, plusieurs paramètres des cellules solaires peuvent être contrôlés par rapport à l'expérience. Par exemple, nous pouvons définir la différence d'énergie entre le donneur et l'accepteur pour toute valeur voulue, alors que dans l'expérience, nous ne pouvons utiliser que la différence d'énergie par rapport aux matériaux disponibles. D'autre part, la mesure des pièges, de la mobilité et tous les autres paramètres nécessitent des expériences supplémentaires et les résultats pourraient ne pas être appliqués à toutes les structures de cellules solaires, alors que dans la simulation, nous pouvons facilement ajuster ces paramètres. Deuxièmement, la simulation peut éviter les imperfections des expériences. En fait, expérimentalement, il est impossible de rendre le processus de fabrication entièrement idéal. Nous devons donc s'inquiéter des défauts des appareils, tels que la cristallisation à la surface de l'échantillon. Cependant, dans la simulation, ce problème n'existe pas car on pourrait toujours reproduire facilement une simulation en redéfinissant tous les paramètres de la même manière. Donc, en raison de la stabilité et de la fiabilité, il est préférable d'utiliser la simulation pour explorer l'hypothèse théorique. De plus, la simulation peut être utilisée comme un moyen complémentaire pour expliquer les résultats expérimentaux.

Pour décrire les cellules solaires, différentes approximations ont été développées et adaptées à celles organiques (CSOs) afin de résoudre les principales équations qui régissent les semi-conducteurs tels que : les modèles de circuits équivalents [3], les modèles de Monte Carlo [5], [6] et le modèle de dérive-diffusion [7]. Particulièrement, les modèles de dérive-diffusion ont été largement utilisés [8], [9]. Ils peuvent être utilisés pour calculer les mécanismes de génération et de transport de charge dans un dispositif photovoltaïque organique. Le fonctionnement d'un dispositif photovoltaïque est modélisé par un ensemble d'équations différentielles couplées et non linéaires (équation de Poisson, équations de continuité et équations de transport). Le dispositif est représenté par une structure dont les propriétés électriques et physiques sont discrétisées sur un maillage de nœuds contenant des données sur les types de matériaux, les profils de dopage dans des régions spécifiques, les conditions aux limites,... etc. Un simulateur de dispositif produit des solutions numériques en résolvant les valeurs des inconnues (concentration d'électrons, concentration de trous, potentiel, ...etc.) sur un maillage de points du dispositif après discrétisation interne des équations non linéaires à travers différentes méthodes numériques itératives.

Pour effectuer une simulation, on doit choisir, dans un premier temps, des modèles permettant de décrire les mêmes phénomènes physiques. Ces modèles choisis doivent être en concordance avec les mécanismes physiques mis en jeu les conditions d'utilisation du dispositif.

Dans une première partie de ce chapitre, nous présentons les équations fondamentales des semi-conducteurs puisque la majorité des simulateurs de dispositifs semi-conducteurs sont basés sur ces équations. Ensuite, nous introduisons les différents modèles physiques permettant de comprendre les processus physiques internes qui se produisent dans les cellules solaires organiques. Finalement, nous présentons le modèle choisi pour notre simulation de dispositif photovoltaïque organique.

2. Equations fondamentales des semi-conducteurs

La plupart des modèles physiques sont basés sur un ensemble d'équations fondamentales qui rassemblent le potentiel électrostatique et les densités de porteurs de charge dans un domaine de simulation. Ces équations, qui sont résolues via des logiciels spécifiques de simulation des dispositifs à la base de semi-conducteurs, sont dérivées des équations de Maxwell [10]. Principalement, on trouve l'équation de Poisson, les équations de continuité et les équations de transport avec des conditions aux limites appropriées.

2.1. Equation de Poisson

L'équation de Poisson lie les variations du potentiel électrostatique aux densités volumique locales de charge. Cette équation permet d'établir un rapport entre ces deux propriétés électriques [10], [11]. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\text{div} (\varepsilon \nabla \psi) = -\rho \quad (1)$$

où,

ψ est le potentiel électrostatique. ε est la permittivité électrique du matériau qui peut être exprimée par le produit de sa permittivité relative ε_r et la permittivité du vide du matériau ε_0 selon la formule suivante [12]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (2)$$

or, ρ est la densité volumique nette de charges libres.

Dans un semi-conducteur, la charge d'espace est déterminée à la fois par les concentrations d'impuretés ionisées (N_D^+ et N_A^-) et les concentrations de porteurs (n et p). Cette charge d'espace est donnée par :

$$\rho = -q \left[n - p + N_A^- - N_D^+ + \sum N_t \right] \quad (3)$$

tel que,

q est la charge élémentaire. p et n sont les densités d'électrons et de trous libres, respectivement.

N_D^+ et N_A^- sont, respectivement, les densités d'atomes donneurs et accepteurs ionisés.

$\sum N_t$ est la somme de pièges dans un centre profond qui est généralement négligeable.

La relation qui lie le champ électrique au potentiel électrostatique est donnée comme suit [10] :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} \psi \quad (4)$$

2.2. Equations de continuité

Les équations de continuité sont des équations qui décrivent la vitesse de variation en fonction du temps des concentrations des porteurs. Sa résolution permet de définir les profils des densités de porteurs excédentaires dans les semi-conducteurs et, par conséquence, de calculer les différents courants dans les structures. Ces équations régissent la condition d'équilibre dynamique des porteurs dans le semi-conducteur. En fait, les causes de la variation des concentrations des trous ou des électrons sont :

- les générations dues aux agents externes (qui sont souvent la création de paires électron-trou),
- les générations-recombinaisons internes,
- les phénomènes de transport (par la présence des courants de conduction ou diffusion).

Ces équations de continuité s'expriment par les équations suivantes [10], [11] :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \quad (5a)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad (5b)$$

tel que,

G_n et G_p sont, respectivement, les taux de génération des électrons et des trous par des agents externes.

R_n et R_p sont les taux de recombinaisons (internes) des les électrons et des trous.

J_n et J_p sont les densités des courants des électrons et des trous.

2.3. Equations de transport

En plus des équations fondamentales (eq. 1 et 5a-b), qui fournissent le cadre général pour la simulation de dispositifs et qui sont cependant insuffisantes, nécessitent des équations secondaires pour spécifier des modèles physiques particuliers avec les mécanismes qui les gouvernent. Les équations de densité de courant, ou modèles de transport de charges, sont généralement selon la théorie de transport de Boltzmann.

Dans le cas des hypothèses de base des équations de la physique des semi-conducteurs, où le champ magnétique extérieur est nul et la température est uniforme dans toute la structure, le champ électrique et le gradient des concentrations des porteurs de charges sont les causes de l'apparition des courants électriques. Les courants électriques sont générés dans un semi-conducteur en raison du transport de charges par les électrons et les trous. Les deux mécanismes de transport de base dans un semi-conducteur sont la dérive et la diffusion [13], [14]. Ces deux derniers mécanismes sont des mécanismes de transport de base dans un cristal semi-conducteur, où les courants déterminés par le champ électrique s'appellent courant du champ ou courant de dérive (courant de conduction) et les courants déterminés par le gradient de concentration des porteurs s'appellent courant de diffusion [15].

2.3.1. Courant de dérive

Le mécanisme de dérive est un mouvement de particules chargées en présence d'un champ électrique dans lequel la force $\vec{F} = q\vec{E}$ agit sur les particules chargées dans un semi-conducteur, ce qui accélère les trous chargés positivement dans la direction du champ électrique et les électrons chargés négativement dans la direction opposée à ce champ. La dérive nette de la charge donne lieu à un courant de dérive. Le mouvement résultant des électrons et des trous peut être décrit par les vitesses de dérive moyennes $\vec{v}_n$ et $\vec{v}_p$ des électrons et des trous, respectivement. Dans le cas de champs électriques faibles, les vitesses de dérive moyennes pour les électrons et les trous sont directement proportionnelles au champ électrique, comme indiqué par les équations 6a et 6b suivantes [16] :

$$\vec{v}_n = -\mu_n \vec{E} \quad (6a)$$

$$\vec{v}_p = \mu_p \vec{E} \quad (6b)$$

où,

μ_n et μ_p représentent les mobilités des électrons et des trous, respectivement.

Bien que les électrons se déplacent dans la direction opposée au champ électrique, la charge d'un électron étant négative. Le courant de dérive des électrons qui en résulte circule dans la même direction que le champ électrique. Les densités du courant de dérive des électrons et des trous sont données par [10], [11] :

$$\vec{J}_{n,drift} = -qn\vec{v}_n = -qn\mu_n\vec{E} \quad (7a)$$

$$\vec{J}_{p,drift} = qp\vec{v}_p = qp\mu_p\vec{E} \quad (7b)$$

Le courant résultant du déplacement des électrons et des trous sous l'action du champ électrique, s'écrit :

$$J_c = J_n + J_p \quad (8a)$$

$$J_c = \sigma E \quad (8b)$$

avec :

$$\sigma = n q \mu_n + p q \mu_p \quad (9)$$

2.3.2. Courant de diffusion

Le deuxième mécanisme qui peut également générer un courant dans un semi-conducteur est la diffusion. Il s'agit d'un processus par lequel les particules tendent des régions de forte concentration vers des régions de faible concentration en raison d'un mouvement thermique aléatoire et dans un sens qui tend à uniformiser leur distribution spatiale. Ce phénomène de diffusion est décrit quantitativement par la première loi de Fick [17], [18] qui montre la proportionnalité entre le flux de particules $\vec{F}$ et le gradient de leur concentration $\vec{\nabla}C$ selon la relation suivante :

$$\vec{F} = -D \vec{\nabla}C \quad (10)$$

or, Le facteur de proportionnalité D est appelé le coefficient de diffusion.

À partir de la relation précédente, on peut trouver les densités des courants de diffusion donné par,

$$\vec{J}_{n,diff} = -q\vec{F}_n = qD_n\nabla_n \quad (11a)$$

$$\vec{J}_{p,diff} = q\vec{F}_p = -qD_p\nabla_p \quad (11b)$$

- pour les électrons : $C=n$ et $D=D_n$.
- pour les trous : $C=p$ et $D=D_p$.

Les coefficients de diffusion des électrons et des trous D_n et D_p sont définies, respectivement, par la relation d'Einstein [11], [18], [19] donnée par les expressions suivantes :

$$D_n = \left(\frac{k_B T}{q}\right) \mu_n \quad (12a)$$

$$D_p = \left(\frac{k_B T}{q}\right) \mu_p \quad (12b)$$

où,

k_B désigne la constante de Boltzmann et T est la température.

En faisant la somme de ces deux types de courants (courant de dérive et courant diffusion), nous aboutissons aux expressions suivantes de la densité du courant totale des électrons et les trous dans le semi-conducteur :

$$\vec{J}_n = nq\mu_n\vec{E} + qD_n\nabla_n \quad (13a)$$

$$\vec{J}_p = pq\mu_p\vec{E} - qD_p\nabla_p \quad (13b)$$

Ces équations sont résolues directement au sein du simulateur. Cependant, nous devons aussi spécifier les modèles physiques utilisés que nous présenterons dans la partie suivante.

3. Modèles physiques pour le transport de charges

Dans le but de modéliser le phénomène de transport régissant les cellules solaires organiques, il est essentiel de présenter les différents modèles physiques permettant de comprendre les processus physiques internes qui se produisent dans les cellules et de définir

les relations entre les propriétés des matériaux et les caractéristiques électriques de la cellule.

3.1. Modèle du milieu effectif (EMM)

Les théories des milieux effectifs (Figure 1) sont des modèles physiques largement utilisés dans la littérature [20], [21]. Ces modèles permettent de calculer les propriétés effectives d'un milieu en fonction des propriétés locales de chaque composant et d'avoir des informations sur la microstructure. Cela s'effectue en représentant le mélange de matériaux donneur/accepteur par une seule couche semi-conductrice [22], [23]. Ce milieu effectif sera caractérisé par une "moyenne" des propriétés des matériaux n-p, c.à.d. par la bande de conduction du matériau de type-n ou LUMO de l'accepteur et la bande de valence du matériau de type-p ou HOMO du donneur dans une cellule solaire à hétérojonction en volume. Cette hypothèse revient à considérer une couche active où les deux matériaux sont très bien interpénétrés : la distance entre tous les points du mélange et une interface donneur/accepteur sera donc considérée comme inférieure à la longueur de diffusion des excitons. Dans cette hypothèse, la qualité d'interpénétration du mélange ne pourra donc pas être investiguée car elle est supposée parfaite.

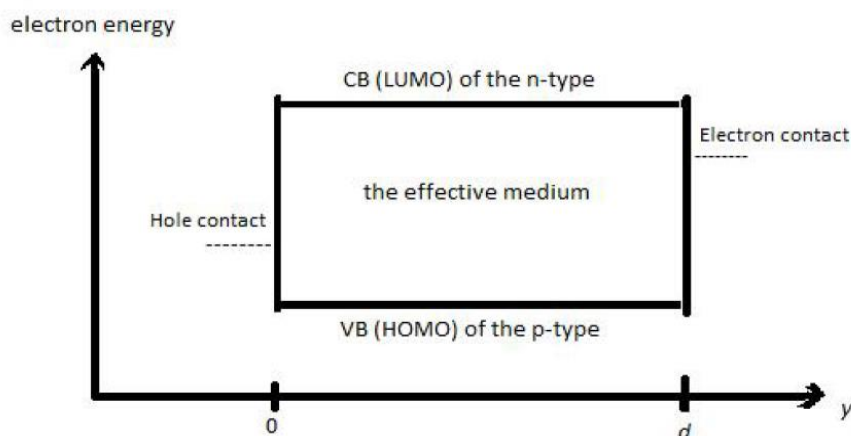


Figure 1. Schéma du modèle du milieu effectif (EMM) [24].

Dans ce modèle, le transport de charges sera représenté par les équations standards de continuité et de Poisson, auxquelles il faut ajouter l'équation de conservation des excitons [25]. Les caractéristiques des couches variées du milieu effectif dans la structure de la cellule seront calculées, en considérant qu'un contact n'accepte que les électrons et l'autre

n'accepte que les trous, en créant la force motrice de la séparation des paires électron-trou [26].

$$\frac{1}{e} \text{div}(\vec{J}_p) = \frac{dp}{dt} + k_{diss} \times X - R_L \quad (14a)$$

$$-\frac{1}{e} \text{div}(\vec{J}_n) = \frac{dn}{dt} + k_{diss} \times X - R_L \quad (14b)$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_0\epsilon_r} (P - n - N_A^- + N_D^+) \quad (15)$$

$$\frac{dX}{dt} = G_{ph} \quad (16)$$

tel que,

ψ : le potentiel électrostatique.

ϵ_0 et ϵ_r : les permittivités dans le vide et le semi-conducteur.

N_A et N_D : les densités ionisées des donneurs et accepteurs.

J_n et J_p : les densités de courant des électrons et des trous

X est la densité des excitons.

3.2. Modèle dérive-diffusion

Dans ce modèle, le transport des charges se fait sous l'effet du champ électrique et de la diffusion. Cette manière de décrire le transport des charges provient de la microélectronique classique. Elle provient d'une linéarisation de l'équation de Boltzmann autour de l'équilibre. L'application de cette approche dans le cas des matériaux organiques n'est qu'une approximation, car la démonstration traditionnelle repose sur l'existence d'états délocalisés et de structures de bande dans les matériaux organiques. Cette méthode a donné des résultats satisfaisants, notamment à l'origine de la simulation des diodes électroluminescentes organiques (OLED) [27]-[29]. Le déplacement des électrons et des trous est décrit par les équations de continuité et des courants de conduction/diffusion, couplées avec l'équation de Poisson [30] :

$$J_n = J_{diff} + J_{cond} = -D_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n \frac{d\phi}{dx} \quad (17a)$$

$$J_p = J_{diff} + J_{cond} = -D_p \frac{dp}{dx} + \mu_p p \frac{d\phi}{dx} \quad (17b)$$

tel que,

$\phi(x)$: le potentiel électrostatique

μ_n et μ_p : les mobilités des électrons et des trous.

n et p : les densités volumiques des électrons et des trous en m^2/Vs .

D_n et D_p : les coefficients de diffusion des électrons et des trous.

q : la charge élémentaire.

L'équation de Poisson s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\frac{dF}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (18)$$

tel que,

ρ est la densité totale des charges.

ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r est la permittivité relative du matériau.

D'autre part, les équations de continuité s'expriment comme suit :

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n(x)}{dx} = (G - R) \quad (19a)$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_p(x)}{dx} = (G - R) \quad (19b)$$

tel que,

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.

$$R = R_{SRH} + R_L \quad (20)$$

où,

R est le taux de recombinaison total, R_{SRH} le taux de recombinaison de Shockley-Read-Hall [31], [32] et R_L est taux de recombinaison de Langevin [33], [34].

En ajoutant à ces équations de base l'équation de poisson :

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(P - n - N_A^- + N_D^+ + \frac{\rho_t}{q} \right) \quad (21)$$

où,

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

3.3. Modèles des mécanismes de recombinaisons

Actuellement, deux principaux types de recombinaisons ont été identifiés dans la modélisation des dispositifs organiques :

- la recombinaison bimoléculaire de Langevin
- le modèle de Shockley Read Hall (SRH).

3.3.1. Modèle de recombinaison bimoléculaire de Langevin

La recombinaison des charges bimoléculaire décrite par la théorie de Langevin [35], supposée être un processus de recombinaison du second ordre en fonction de la concentration d'électrons libres et des trous, est donnée par le taux de recombinaison :

$$R_L = k(pn - n_i^2) \quad (22)$$

tel que, k est le coefficient de recombinaison de Langevin exprimé par :

$$k = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\mu_n + \mu_p) \quad (23)$$

où,

n_i est la densité de porteur de charge intrinsèque.

μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous, respectivement.

Ce type de recombinaison apparaît uniquement dans les matériaux à faible mobilité ; c'est le cas des semi-conducteurs organiques. La recombinaison des charges bimoléculaire provient de l'interaction coulombienne entre un électron de la bande de conduction (LUMO) et un trou de la bande de valence (HOMO). Si ces deux charges opposées sont suffisamment proches, c'est à dire à une distance inférieure au rayon de Coulomb r_c (rayon de capture d'un porteur par l'autre), ces charges vont se rapprocher, attirées par leur champ électrique, et donc vont se recombiner [36].

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (24)$$

tel que, q est la charge élémentaire de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du matériau organique, K_B la constante de Boltzmann et T est la température.

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

Ce modèle a été introduit en 1952 [32] pour décrire les statistiques de recombinaison et de génération des trous et des électrons, se produisant par le mécanisme de piégeage, dans les semi-conducteurs. Ce mécanisme a été utilisé dans la modélisation des dispositifs organiques [13] et peut se décomposer en quatre étapes :

- la capture d'un électron : un électron de la bande de conduction (LUMO) est piégé par un défaut inoccupé,
- la capture d'un trou : un électron d'un piège occupé par la bande de valence (HOMO) et neutralise un trou : le piège devient libre,
- l'émission d'un trou : un électron de la bande de valence (HOMO) occupe le piège, laissant un trou dans la bande de valence,
- l'émission d'un électron : un électron d'un piège occupé par la bande de conduction (LUMO) : le piège devient libre.

Le formalisme de recombinaisons assistées par pièges décrit le modèle Shockley-Read-Hall (SRH) est donné par [31], [32]:

$$U_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{c_p(n + n_t) + c_n(p + p_t)} \quad (25)$$

tel que,

c_n et c_p sont des constantes qui expriment la durée de vie des électrons et des trous. Ils sont exprimés par :

$$c_n = \frac{1}{\sigma_n N_t v_n} \quad (26a)$$

$$c_p = \frac{1}{\sigma_p N_t v_p} \quad (26b)$$

où,

σ_n et σ_p : sont les sections efficaces de capture des électrons et des trous, respectivement,

N_t : la densité totale des pièges,

v_n et v_p : les vitesses thermiques des électrons et des trous,

et n_t et p_t sont les concentrations d'électrons et de trous, si le niveau de Fermi est situé à la position des niveaux de défauts. Ces concentrations sont données par les expressions suivantes :

$$n_t = n + N_{LUMO} \exp \frac{-(E_{LUMO} - E_t)}{k_B T} \quad (27a)$$

$$p_t = p + N_{HOMO} \exp \frac{-(E_{HOMO} - E_t)}{k_B T} \quad (27b)$$

tel que, n et p sont les concentrations des porteurs libres à l'équilibre [37].

Le terme de recombinaison, dans les équations de continuités, est considéré comme une somme de recombinaison de Langevin et de processus de recombinaison par pièges, décrit par Shockley-Read-Hall.

3.4. Modèle du désordre Gaussien

En 1993, Bäessler a proposé un modèle de transport de charge pour les systèmes organiques désordonnés basés sur une distribution énergétique gaussienne des états localisés (Gaussian Disorder Model : GDM) [38]. Ce modèle suppose que le couplage électron-phonon est suffisamment faible pour négliger l'effet polaronique. Dans les matériaux organiques, la largeur des bandes HOMO et LUMO est dix fois plus faible que dans le silicium amorphe. Ceci se traduit par un désordre énergétique et de position, et une perte de la symétrie de translation à grand distance. Le concept de bandes d'énergie (Figure 2) ne s'applique plus et la distribution des états accessibles (Density Of States, DOS) peut se décrire par une distribution gaussienne [39].

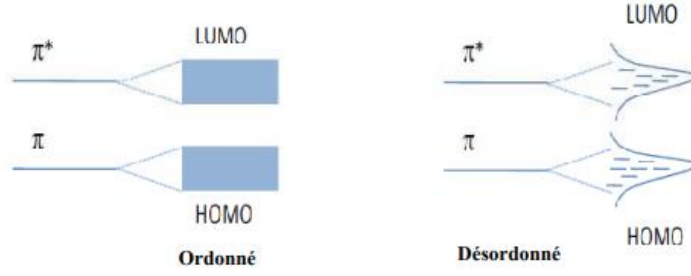


Figure 2. Densité d'état dans les bandes HOMO et LUMO d'un semi-conducteur organique : matériau ordonné à gauche et désordonné à droite (densité d'état gaussienne) [39].

Le modèle du désordre Gaussien (GDM) suppose un transport par sauts intermoléculaires dans une densité d'états Gaussienne donnée par l'expression suivante [38] :

$$g(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(\frac{-E^2}{2\sigma^2}\right) \quad (28)$$

tel que,

N_t est la densité totale des niveaux. L'énergie E est mesurée relativement au centre de la densité d'état (DOS), et σ décrit la largeur de la gaussienne.

Dans le modèle gaussien désordonné (GDM) le transport intervient par un processus de sauts entre états localisés, décrit par le formalisme de Miller et Abrahams [38].

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{2R_{ij}}{\alpha}\right) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right) & \text{Si } E_j > E_i \\ 1 & \text{Si } E_j < E_i \end{cases} \quad (29)$$

où, v_0 est un facteur de proportionnalité, R_{ij} est la distance entre deux sites i et j , et E_i et E_j les énergies des sites de départ et d'arrivée, respectivement.

Le premier terme de l'équation (30) représente la probabilité de passage par effet tunnel alors que le second terme tient compte de la densité de vibrations de réseau (phonons). Ce processus présente deux facteurs limitants :

- la distance séparant les deux sites,
- l'écart énergétique entre ces deux sites.

La figure suivante montre le comportement de saut lié à l'équation, or La mobilité des porteurs est activée thermiquement.

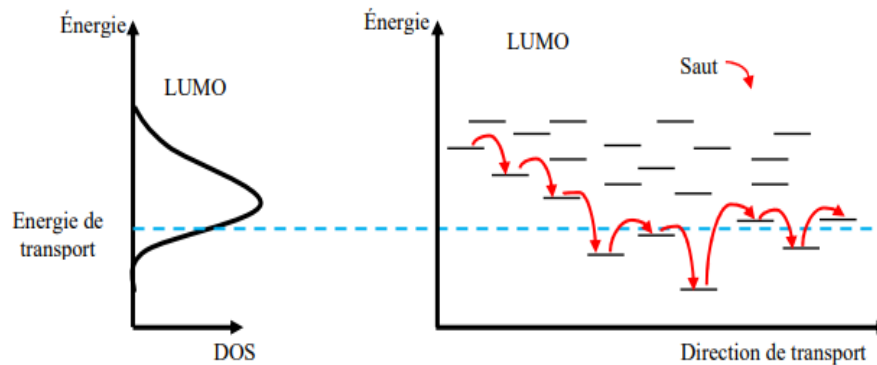


Figure3. Illustration du transport de saut à travers les états localisés dans le modèle de désordre gaussien (GDM) [39].

Au début, les sauts se font vers les états d'énergie la plus basse. Lorsque la densité de ces états devient trop faible, le porteur de charge saute vers un état d'énergie voisine à l'énergie de transport. Le saut suivant se fait vers un état d'énergie plus basse, puis à nouveau vers un état d'énergie de transport, et ainsi de suite.

4. Description du modèle choisi pour la simulation numérique des CSOs

Récemment, différents logiciels de simulation particulièrement employés dans le domaine du photovoltaïque sont devenus disponibles, citons AMPS-1D, SCAPS-1D et AFORS-HET. Bien qu'il y ait d'autres programmes de dérive diffusion tels que TiberCAD [40], Setfos 4.6 FLUXIM AG [41], [42] et TCAD-Silvaco (Silicon Valley Corporation) [43], la nouveauté du programme OghmaNano (ou GPVDM) est qu'il résout les équations de Shockley-Read-Hall (SRH) en fonction de l'énergie et de la position. Il permet ainsi de modéliser les effets de la mobilité et le taux de recombinaison en fonction de la population de porteurs [9], [44].

Contrairement à de nombreux autres modèles, OghmaNano [44] est spécialement conçu pour simuler des dispositifs à couches minces fabriqués à partir de matériaux désordonnés. Plus précisément, OghmaNano ne suppose pas que tous les porteurs sont en équilibre. Il décrit, plutôt, les porteurs piégés en utilisant un formalisme Shockley-Read-Hall

hors équilibre, ce qui permet de modéliser avec précision les matériaux désordonnés dans les domaines de l'état stable dans le temps et de la fréquence.

4.1. Analyse théorique

4.1.1. Modèle électrique

Le transport de charge dans le dispositif est décrit par le modèle de dérive-diffusion indépendant du temps, constitué de l'équation de Poisson couplée à l'équations de continuité pour les électrons et les trous [9] :

$$\frac{\partial}{\partial x} \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \frac{\partial \phi}{\partial x} = q \cdot (n - p) \quad (30)$$

$$J_n = q\mu_e n \frac{\partial E_c}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (31a)$$

$$J_p = q\mu_p p \frac{\partial E_v}{\partial x} - qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (31b)$$

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} = q \left(R_n - G + \frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (32a)$$

$$\frac{\partial J_p}{\partial x} = -q \left(R_p - G + \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (32b)$$

Les coefficients de diffusions D_n et D_p sont données par la relation d'Einstein [18]:

$$D_{n,p} = \mu_{e,h} V_t \quad (33)$$

tel que, V_t est le voltage thermique donné par :

$$V_t = \frac{k_B T}{q} \quad (34)$$

Dans ce modèle, il existe deux types d'électrons/trous, les électrons/trous libres et les électrons/trous piégés. Les électrons/trous libres ont une mobilité finie et les électrons/trous piégés ne peuvent pas bouger du tout et avoir une mobilité nulle. Pour calculer la mobilité moyenne, on prend le rayon d'électrons libres transporteurs à piégés et multiplier-le par la mobilité des transporteurs libres comme suit :

$$\mu_e(n) = \frac{\mu_e^0 n_{free}}{n_{free} + n_{trap}} \quad (35a)$$

$$\mu_p(n) = \frac{\mu_p^0 p_{free}}{p_{free} + p_{trap}} \quad (35b)$$

où,

μ_e^0 et μ_p^0 sont les limites des mobilités des électrons libres et piégés.

n_{free} , n_{trap} sont les densités des trous et piège des électrons.

p_{free} , p_{trap} sont les densités des trous et piège des trous.

La [figure 4](#) montre la forme du DOS avec l'énergie du gap et le processus de piégeage et de recombinaison associé. Dans ce travail, le modèle composé niveau d'états de DOS à décroissance exponentielle, qui agissent comme des états pièges pour les porteurs libres, est considéré. De plus, les états étendus des porteurs sont décrits par des bandes paraboliques avec l'énergie LUMO comme minimum pour les électrons et l'énergie HOMO comme maximum pour les trous.

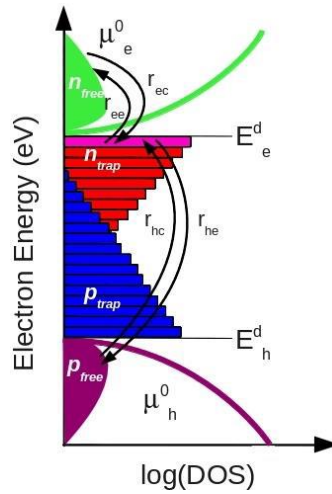


Figure 4. Schéma du DOS utilisé par OghmaNano.

Le piégeage et la recombinaison des porteurs sont décrits à l'aide du modèle de recombinaison Shockley-Read-Hall libre de piégeage pour les électrons et les trous. Pour chaque niveau de piège, l'équation d'équilibre des porteurs est donnée par [\[9\]](#) :

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = r_{e,c} - r_{e,e} - r_{h,c} + r_{h,e} \quad (37)$$

Où n_t est la densité des électrons piégés. Les taux $r_{e,c}$, $r_{e,e}$, $r_{h,c}$ et $r_{h,e}$ qui définissent respectivement la capture et la fuite des électrons et des trous, ils sont définis comme suit :

$$r_{e,c} = n v_{th} \sigma_n N_t (1 - f) \quad (38a)$$

$$r_{e,e} = e_n N_t f \quad (38b)$$

$$r_{h,c} = p v_{th} \sigma_p N_t f \quad (38c)$$

$$r_{h,e} = e_p N_t (1 - f) \quad (38d)$$

Une équation similaire est donnée pour la densité des trous piégés p_t :

$$\frac{\partial p_t}{\partial t} = r_{h,c} - r_{h,e} - r_{e,c} + r_{e,e} \quad (39)$$

Les taux d'échappement des électrons et des trous e_n et e_p , respectivement, sont donnés par les expressions suivantes [9] :

$$e_n = v_{th} \sigma_n N_c \exp\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right) \quad (40a)$$

$$e_p = v_{th} \sigma_p N_v \exp\left(\frac{E_v - E_t}{kT}\right) \quad (40b)$$

avec,

v_{th} , σ_n et N_c sont la vitesse d'émission thermique des porteurs, les sections efficaces du piège et la densité effective d'états pour les porteurs libres, respectivement.

f est la fonction d'occupation de Fermi-Dirac et N_t est la densité de piège de la distribution exponentielle.

Pour une énergie E donnée, (E) de tout niveau de piège donné est obtenu en faisant la moyenne de la fonction DOS sur la gamme d'énergie (ΔE) qui s'occupe le piège.

$$N_t(E) = \frac{\int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} N^{2/h} \exp(E/E_u^{e/h}) dE}{\Delta E} \quad (41)$$

où $E_u^{e/h}$ est l'énergie caractéristique de la pente arrière, $N^{2/h}$ est la densité du piège aux bords de la bande LUMO (HOMO).

Les taux de recombinaison $R_e(R_h)$ des électrons (trous) sont alors la différence nette entre tous ceux capturés par et ceux échappés de $\int_{HOMO}^{LOMO} N_n(E) dE$ [9], [44].

Pour résoudre les équations, des conditions sont définies qui fixent le potentiel électrostatique des contacts et un ensemble d'équations qui relient les courants d'électrons et de trous circulant hors de l'appareil avec les concentrations de porteurs [45]. En conséquence, de telles conditions spécifier le potentiel de l'électron (trou) et les densités de courant de l'électron (trou) dans les deux contacts [45]. Ainsi, afin de résoudre des équations de manière simultanée et cohérente, OghmaNano utilise une méthode de résolution de Newton qui s'est avérée offrir une convergence appropriée. Dans le cas des équations de diffusion de dérive, celles-ci sont résolues avec la méthode de Scharfetter-Gummel pour assurer la stabilité [9], [45].

4.1.2. Modèle optique

Dans la partie optique du logiciel, on distingue trois modèles principaux :

- 1- le modèle plat, qui considère la distribution des photons dans la ou les couches actives comme uniforme, ce qui dans la vie réelle n'est pas très réaliste, car les propriétés optiques changent en fonction du milieu où la lumière se propage (par exemple, propriétés et épaisseur du matériau),
- 2- le modèle exponentiel, dans lequel l'intensité lumineuse décroît de façon exponentielle lorsqu'elle traverse l'appareil, comme l'indique la loi de Beer-Lambert qui suppose un taux d'absorption constant et aucuns reflets,
- 3- le modèle matriciel de transfert, qui prend en compte les réflexions aux interfaces et où les ondes se propageant vers l'avant/vers l'arrière sont résolues.

Dans la modélisation des CSOs, l'absorption est modélisée par le formalisme de la matrice de transfert, qui représente la référence, puisque les épaisseurs sont très fines et comparable à la longueur d'onde de la lumière. En utilisant la méthode matricielle de transfert, le modèle calcule l'absorption de chaque couche en tenant compte des interférences, de la réflexion et des effets transmis à chacune des interfaces au sein d'une pile CSO [4], [46] (Figure 5).

Comme un bref aperçu du fonctionnement de la matrice de transfert : dans les CSOs, la lumière arrive sur un verre (c'est-à-dire un substrat) généralement plus épais que la

longueur d'onde de la lumière, qui est suivie par d'autres couches (c'est-à-dire une couche photoactive), dans lesquelles les épaisseurs sont comparables ou inférieures aux longueurs d'onde incidentes.

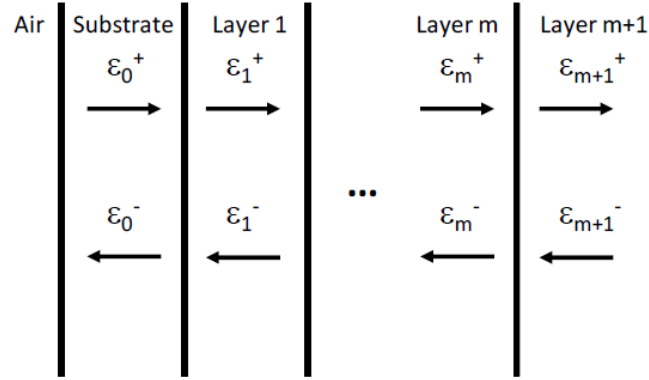


Figure 5. Champs électriques (ε) dans une pile qui représente m couches d'une CSO. Les couches se caractérisent par leur indice de réfraction et leurs épaisseurs [45].

Ainsi, pour déterminer les champs électriques dans les couches CSOs (en allant à gauche ou à droite) des matrices sont définies dans les interfaces et pour chaque couche. Ce formalisme utilise des indices de réfraction et épaisseurs pour le calcul. Par conséquent, en utilisant l'interface et la couche matrices, le champ électrique en tout point du dispositif peut être déterminé en fonction de champ électrique entrant ou sortant à l'interface entre les couches avec les éléments d'équation suivants :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0^+ \\ \varepsilon_0^- \end{pmatrix} = M_{01}^I M_1^L M_{02}^I \dots M_m^L M_{m+1}^I \begin{pmatrix} \varepsilon_{m+1}^+ \\ \varepsilon_{m+1}^- \end{pmatrix} \quad (42)$$

Enfin, une fois le champ électrique connu en tout point du dispositif, il peut être utilisé pour calculer le taux de génération, G. Pour une description détaillée de ce modèle optique.

4.2. Aperçu du logiciel OghmaNano

Le logiciel OghmaNano a été développé à l'origine pour être un modèle à usage général pour simuler des dispositifs photovoltaïques, y compris cellules organiques et pérovskites. Il est créé par Roderick MacKenzie. Cependant, depuis son développement initial, le modèle s'est étendu à simuler de nombreuses autres classes de dispositifs optoélectroniques, y compris les diodes électroluminescentes organiques (OLED), transistors

à effet de champ organique (OFET), dispositifs imprimés à grande surface, filtres optiques, cristaux photoniques et bien d'autres de dispositif photovoltaïque à usage général.

Le modèle nécessite des paramètres qui déterminent les différentes couches puisque le modèle possède à la fois un modèle électrique et optique pour une simulation précise [47]. Chaque couche a une densité d'états (DoS) dans lequel les paramètres électriques qui définissent le transport du porteur, la mobilité, le type de la recombinaison et le piégeage sont définis. Si un appareil possède deux couches actives, un DoS d'une fenêtre supplémentaire doit également être complétée. Les couches de l'appareil ont également besoin d'un effet réfractif spectre d'indice, qui comprend l'indice de réfraction imaginaire et réel en fonction de longueur d'onde [47]. Certains matériaux peuvent être facilement utilisés et d'autres matériaux peuvent être ajoutés manuellement à la base de données. Le modèle peut simuler :

- courbes de JV
- spectroscopie d'impédance (IS)
- prise en compte complète du modèle optique dans la réflexion sur les interfaces et l'absorption
- calcul du profil de réflexion.

Le modèle facilite l'étude de l'influence de paramètres matériels tels que la mobilité, les troubles énergétiques, le dopage et la recombinaison sur les performances de dispositif. Tous les paramètres internes du périphérique sont facilement accessibles via l'interface graphique.

4.3. Exécution du logiciel

Le logiciel OghmaNano peut s'installer sur Windows et Linux. Après avoir cliqué dessus pour le démarrer, une fenêtre similaire à celle de la figure 6 s'ouvrira :

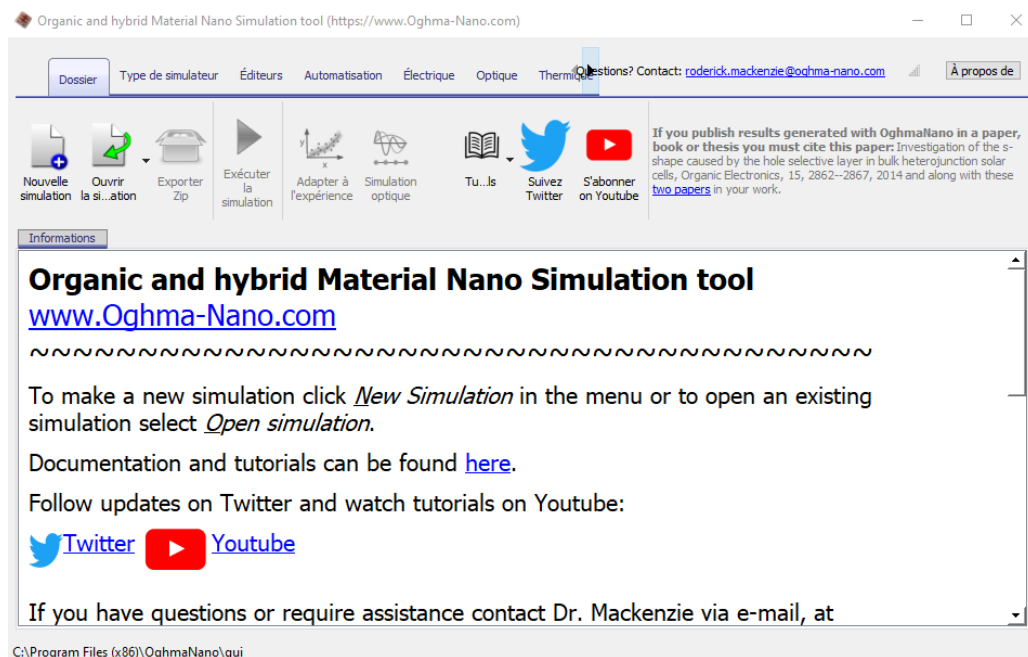


Figure 6. Fenêtre principale de simulation OghmaNano [48].

Après avoir choisi la structure et son chemin à sauvegarder, une fenêtre comme la [figure 7](#) apparaîtra.

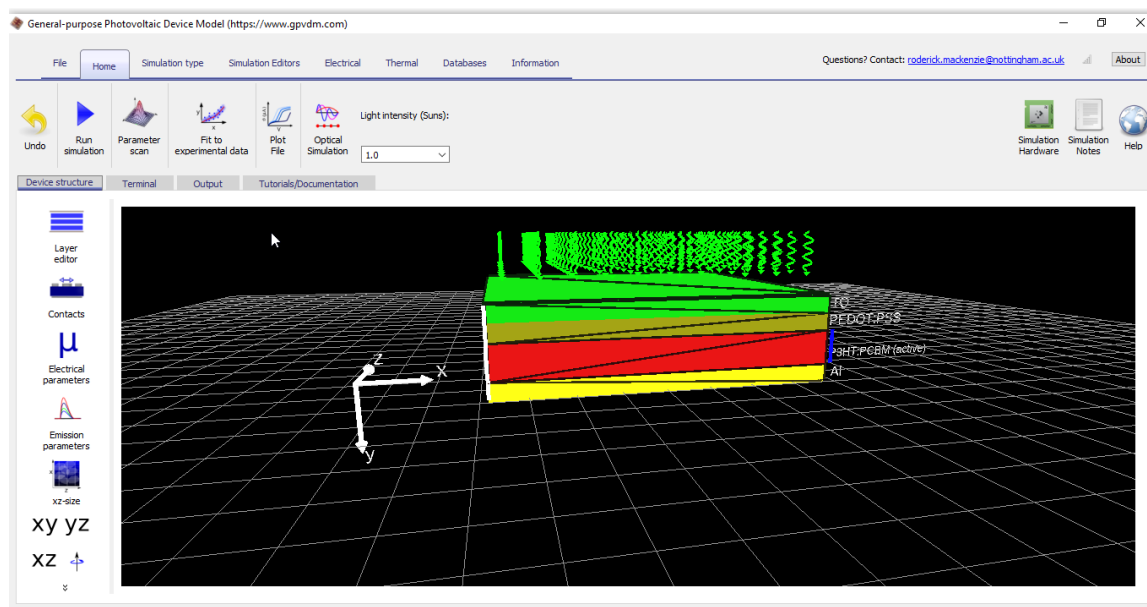


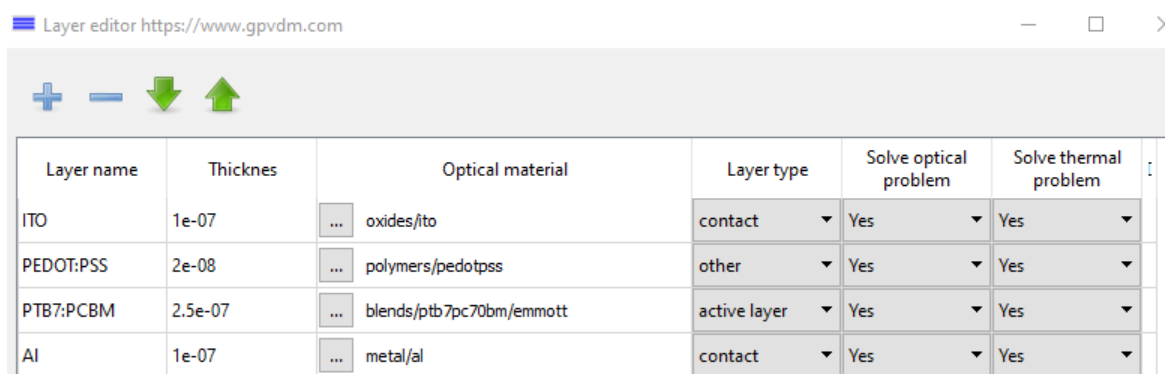
Figure 7. Fenêtre principale, avec une image de la structure à droite et l'éditeur de couches de périphériques à gauche.

4.3.1. Editeur de couches

Pour configurer et modifier la structure verticale des appareils, utilisez l'éditeur de couches de la figure 7. À l'aide de cet outil, vous pouvez ajouter, supprimer et déplacer des couches de haut en bas (Figure 8) :

- la première colonne : c'est le nom des couches.
- la deuxième colonne : l'épaisseur de la couche en mètres.
- la troisième colonne : définit les propriétés du matériau optique.
- la quatrième colonne : Sélectionnez le type de couche (couche active, contact ou autre) et définit la manière dont le modèle traite la couche. Les équations optiques sont résolues sur toutes les couches. Cependant, si la couche est définie comme « couche active », alors le modèle résoudra également le problème des équations électrique sur cette couche. Une couche de type « autre », signifie que les équations électriques ne seront pas résolues sur cette couche, mais les équations optiques le seront. Un contact de type couche, indique que la couche représente une couche de contact. Ceci n'est nécessaire que pour les simulations 2/3D.

Layer editor <https://www.gpvdm.com>



Layer name	Thickness	Optical material	Layer type	Solve optical problem	Solve thermal problem
ITO	1e-07	oxides/ito	contact	Yes	Yes
PEDOT:PSS	2e-08	polymers/pedotpss	other	Yes	Yes
PTB7:PCBM	2.5e-07	blends/ptb7pc70bm/emmott	active layer	Yes	Yes
Al	1e-07	metal/al	contact	Yes	Yes

Figure 8. Editeur de couches.

4.3.2. Définir les paramètres électriques

L'onglet « paramètres électriques » de la figure 7 contient les paramètres électriques du matériau de la couche active. Ceux-ci incluent la mobilité, l'affinité, la permittivité et la bande interdite... etc.

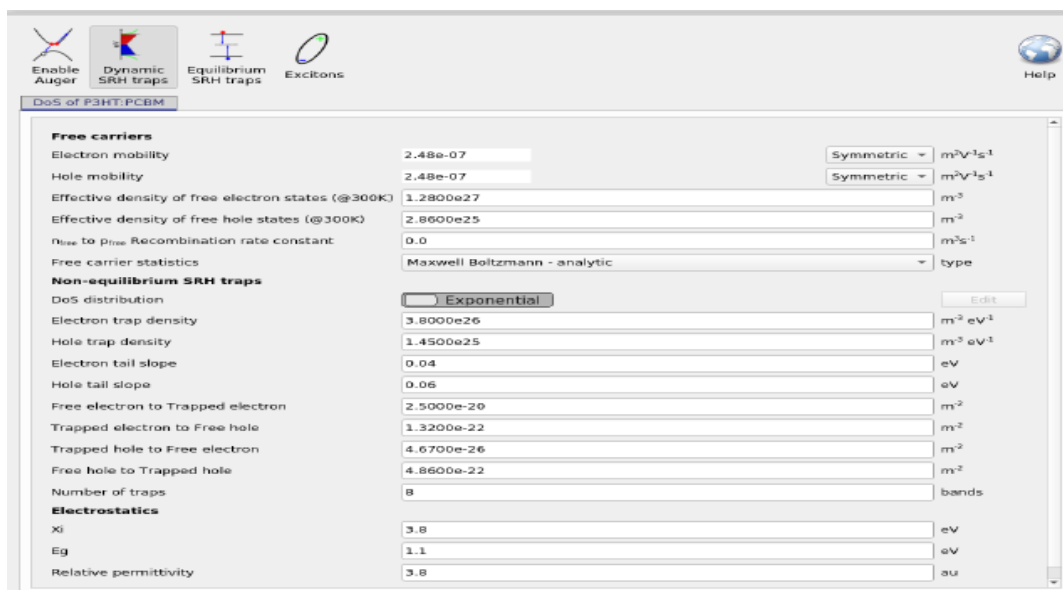


Figure 9. Paramètres électriques.

4.3.3. Calculs et affichage des résultats

Le calcul débutera après avoir cliqué sur « Lancer la simulation » dans la figure 10. Les résultats de la simulation et la courbe J-V seront retrouvés après avoir cliqué sur « plot file » puis ouvert le fichier « sim_info.dat » et dans « jv.dat ».

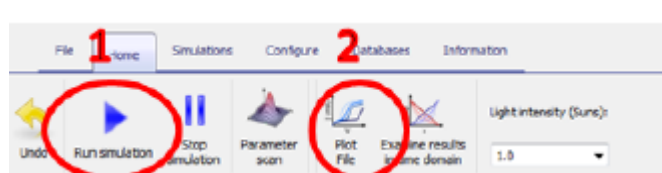


Figure 10. Exécution de la simulation et affichage des résultats.

5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les principales équations pour la simulation des semi-conducteurs. A cet effet, pour comprendre les processus physiques internes qui se produisent dans les cellules solaires organiques, nous avons introduit les différents modèles physiques de transport de charges. Nous avons aussi décrit, le modèle choisi pour effectuer notre simulation. Ensuite, on a présenté les différentes équations de base du modèle permettant d'établir une simulation électrique et optique des dispositifs et terminant notre chapitre par donnons une brève présentation du logiciel.

Références bibliographiques

- [1] G.-J. A. H. Wetzelaer and P. W. M. Blom, "Diffusion-driven currents in organic-semiconductor diodes," *NPG Asia Mater*, vol. 6, no. 7, pp. e110–e110, Jul. 2014, doi: 10.1038/am.2014.41.
- [2] C. Groves, L. J. A. Koster, and N. C. Greenham, "The effect of morphology upon mobility: Implications for bulk heterojunction solar cells with nonuniform blend morphology," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 9, p. 094510, May 2009, doi: 10.1063/1.3117493.
- [3] W. Tress, K. Leo, and M. Riede, "Optimum mobility, contact properties, and open-circuit voltage of organic solar cells: A drift-diffusion simulation study," *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 15, p. 155201, Apr. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.155201.
- [4] G. F. Burkhard, E. T. Hoke, and M. D. McGehee, "Accounting for Interference, Scattering, and Electrode Absorption to Make Accurate Internal Quantum Efficiency Measurements in Organic and Other Thin Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 30, pp. 3293–3297, Aug. 2010, doi: 10.1002/adma.201000883.
- [5] C. Groves, R. A. Marsh, and N. C. Greenham, "Monte Carlo modeling of geminate recombination in polymer-polymer photovoltaic devices," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 11, p. 114903, Sep. 2008, doi: 10.1063/1.2977992.
- [6] J. Hammersley, *Monte Carlo Methods*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [7] S. Selberherr, *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [8] Y. Min Nam, J. Huh, and W. H. Jo, "A computational study on optimal design for organic tandem solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 4, pp. 1095–1101, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2010.12.018.
- [9] R. C. I. MacKenzie, T. Kirchartz, G. F. A. Dibb, and J. Nelson, "Modeling Nongeminate Recombination in P3HT:PCBM Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 19, pp. 9806–9813, May 2011, doi: 10.1021/jp200234m.
- [10] J. Piprek, *Semiconductor Optoelectronic Devices: Introduction to Physics and Simulation*. Elsevier, 2013.
- [11] S. M. Sze and M.-K. Lee, *Semiconductor devices : physics and technology*. Wiley Global Education, 2012, <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282270651012096>
- [12] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Dunod Paris., vol. 5. 2001..
- [13] S. Scheinert and G. Paasch, "Fabrication and analysis of polymer field-effect transistors," *physica status solidi (a)*, vol. 201, no. 6, pp. 1263–1301, 2004, doi: 10.1002/pssa.200404335.
- [14] N. Tessler and N. Rappaport, "Excitation density dependence of photocurrent efficiency in low mobility semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 2, pp. 1083–1087, Jul. 2004, doi: 10.1063/1.1753082.
- [15] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Dunod, 2009.

- [16] A. Reinders, P. Verlinden, W. van Sark, and A. Freundlich, "Photovoltaic Solar Energy: From Fundamentals to Applications."
- [17] J.-P. Colinge and F. Van De Wiele, *Physique des dispositifs semiconducteurs*, De Boeck. 1996.
- [18] M. Joseph, *Fundamentals of Semiconductor Physics*. Anchor Academic Publishing (aap_verlag), 2015.
- [19] J.-P. Colinge and C. A. Colinge, *Physics of Semiconductor Devices*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [20] B. Minnaert, M. Burgelman, "Modelling MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunction solar cells", Proceedings of NUMOS Gent, pp. 327–339, 2007
- [21] R. Pacios, D. D. C. Bradley, J. Nelson, and C. J. Brabec, "EFFICIENT POLYFLUORENE BASED SOLAR CELLS," *Synthetic Metals*, vol. 1–3, no. 137, pp. 1469–1470, 2003, doi: 10.1016/S0379-6779(02)01182-7.
- [22] B. Minnaert, C. Grasso, and M. Burgelman, "An effective medium model versus a network model for nanostructured solar cells," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, no. 5, pp. 735–741, May 2006, doi: 10.1016/j.crci.2005.02.038.
- [23] C. Ma *et al.*, "Numerical study on short-circuit current of single layer organic solar cells with Schottkey contacts," *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 1023–1027, Apr. 2010, doi: 10.1007/s11431-009-0403-y.
- [24] W. Tress, M. Furno, K. Leo, and M. Riede, "Numerical drift-diffusion modeling of organic solar cells in comparison with experimental data series," in *Numerical Simulation of Optoelectronic Devices*, Sep. 2010, pp. 33–34. doi: 10.1109/NUSOD.2010.5595679.
- [25] L. Li, G. Meller, and H. Kosina, "Transport energy in organic semiconductors with partially filled localized states," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 1, p. 013307, Jan. 2008, doi: 10.1063/1.2829863.
- [26] S. B. Hacène and T. Benouaz, "Influence of charge carrier mobility and surface recombination velocity on the characteristics of P3HT:PCBM organic solar cells," *physica status solidi (a)*, vol. 211, no. 4, pp. 862–868, 2014, doi: 10.1002/pssa.201330320.
- [27] P. H. Nguyen, S. Scheinert, S. Berleb, W. Brütting, and G. Paasch, "The influence of deep traps on transient current–voltage characteristics of organic light-emitting diodes," *Organic Electronics*, vol. 2, no. 3, pp. 105–120, Dec. 2001, doi: 10.1016/S1566-1199(01)00017-9.
- [28] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, C. J. Neef, and J. P. Ferraris, "Device physics of single layer organic light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 10, pp. 5767–5774, Nov. 1999, doi: 10.1063/1.371591.
- [29] Y. Preezant and N. Tessler, "Self-consistent analysis of the contact phenomena in low-mobility semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 4, pp. 2059–2064, Feb. 2003, doi: 10.1063/1.1539534.

- [30] S. Altazin, "Caractérisation et modélisation de la diode organique," phdthesis, Université de Grenoble, 2011. Accessed: Mar. 22, 2024. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-00767030>
- [31] R. N. Hall, "Electron-Hole Recombination in Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 2, pp. 387–387, Jul. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.387.
- [32] W. Shockley and W. T. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 5, pp. 835–842, Sep. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.835.
- [33] U. Albrecht and H. Bässler, "Langevin-Type Charge Carrier Recombination in a Disordered Hopping System," *physica status solidi (b)*, vol. 191, no. 2, pp. 455–459, 1995, doi: 10.1002/pssb.2221910218.
- [34] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and S. Breedijk, "Temperature dependent electron-hole recombination in polymer light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 71, no. 7, pp. 930–932, Aug. 1997, doi: 10.1063/1.119692.
- [35] P. Langevin, "Recombinaison et mobilités des ions dans les gaz," - *Ann. Chim. Phys*, vol. 28, p. 433, 1903.
- [36] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov, "Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 12, pp. 1551–1566, 2007, doi: 10.1002/adma.200601093.
- [37] T. Goudon, V. Miljanović, and C. Schmeiser, "On the Shockley–Read–Hall Model: Generation-Recombination in Semiconductors," *SIAM J. Appl. Math.*, vol. 67, no. 4, pp. 1183–1201, Jan. 2007, doi: 10.1137/060650751.
- [38] H. Bassler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study", *Phys. Stat. Sol.*, B 175, 15, 1993, doi : 10.1002/pssb.2221750102
- [39] K.-D. Rockwitz and H. Bässler, "Energy-dependent incoherent singlet exciton motion in an amorphous organic solid (polyvinylcarbazole)," *Chemical Physics*, vol. 70, no. 3, pp. 307–317, Sep. 1982, doi: 10.1016/0301-0104(82)88100-7.
- [40] A. H. Fallahpour, A. Gagliardi, F. Santoni, D. Gentilini, A. Zampetti, M. Auf der Maur, and A. Carlo, "Modeling and simulation of energetically disordered organic solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 18, p. 184502, Nov. 2014, doi: 10.1063/1.4901065.
- [41] S. Altazin, C. Kirsch, E. Knapp, A. Stous, and B. Ruhstaller, "Refined drift-diffusion model for the simulation of charge transport across layer interfaces in organic semiconductor devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 13, p. 135501, Oct. 2018, doi: 10.1063/1.5043245.
- [42] Y. Firdaus, C. H. Ho, Y. Lin, E. Yengel, V. M. Le Corre, M. I. Nugraha, and T. D. Anthopoulos, "Efficient Double- and Triple-Junction Nonfullerene Organic Photovoltaics and Design Guidelines for Optimal Cell Performance," *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 3692–3701, Dec. 2020, doi: 10.1021/acsenenergylett.0c02077.
- [43] SILVACO-TCAD, ATLAS user's manual: "device simulation software", <https://www.eng.buffalo.edu/~wie/silvaco/>

- [44] R. C. I. MacKenzie, C. G. Shuttle, M. L. Chabiny, and J. Nelson, "Extracting Microscopic Device Parameters from Transient Photocurrent Measurements of P3HT:PCBM Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 2, no. 6, pp. 662–669, 2012, doi: 10.1002/aenm.201100709.
- [45] T. Kirchartz and J. Nelson, "Device Modelling of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells," in *Multiscale Modelling of Organic and Hybrid Photovoltaics*, D. Beljonne and J. Cornil, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer, 2014, pp. 279–324. doi: 10.1007/128_2013_473.
- [46] D. W. Sievers, V. Shrotriya, and Y. Yang, "Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 11, p. 114509, Dec. 2006, doi: 10.1063/1.2388854.
- [47] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, "Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 31, pp. 7759–7767, Aug. 2003, doi: 10.1021/jp022681l.
- [48] R. C. I. MacKenzie, T. Kirchartz, G. F. A. Dibb, and J. Nelson, "Modeling Nongeminate Recombination in P3HT:PCBM Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 19, pp. 9806–9813, May 2011, doi: 10.1021/jp200234m.

CHAPITRE IV

SIMULATION ELECTRIQUE ET OPTIMISATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES : PTB7:PC70BM

Introduction

Les cellules solaires organiques (CSOs) ont attiré plus d'attention ces dernières années. La première apparition d'une CSO a eu lieu dès 1958 ; la cellule avait une tension photovoltaïque de 200 mV avec un rendement extrêmement faible [1]. Cependant, les dispositifs photovoltaïques à base de polymères présentent un faible rendement par rapport aux cellules solaires inorganiques. Considérées comme une troisième génération de cellules solaires photovoltaïques, les cellules solaires organiques ont le potentiel de devenir de sérieux concurrents à cause de leurs nombreuses propriétés [2], [3]. En 1965, C.W. Tang [4] a fabriqué l'une des premières cellules solaires organiques avec un rendement assez faible. En 1979, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [5] ont découvert que la conductivité des polymères conjugués pouvait être augmentée par dopage. Suite à cette contribution, ils ont reçu le prix Nobel de chimie en 2000 [6]. En 1986, l'efficacité de la CSO atteinte est supérieure à 1 % et la simulation électrique a atteint une efficacité maximale de 13 % [7], [8].

Un développement important dans le domaine du photovoltaïque organique a eu lieu au milieu des années 1990 avec l'introduction du dispositif à hétérojonction en volume (BHJ) qui a conduit à des rendements de conversion d'énergie d'environ 5% [9]. Dans ce dispositif, un accepteur d'électrons, généralement un fullerène, est utilisé pour améliorer la morphologie et le traitement, ainsi qu'un polymère absorbant la lumière qui est également un bon support de trous. De plus, chaque phase doit être connectée en permanence pour le transport du porteur de charge respectif vers des électrodes séparées [10]. Les propriétés optoélectroniques hautement réglables de la CSO ont permis l'optimisation précise des spectres d'absorption, des niveaux d'énergie moléculaire et des mobilités de charge des matériaux donneurs et accepteurs d'électrons résultants, et donc une tension en circuit ouvert (V_{oc}) améliorée et une densité de courant de court-circuit (J_{sc}), et le facteur de forme (FF) peuvent être obtenus dans les cellules CSO correspondantes [11]. Ainsi, la structure typique d'une cellule solaire organique BHJ est constituée d'une couche de transport de trous, généralement du poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS), déposée par centrifugation sur le dessus de l'anode, cependant, à la fois

hygroscopique et acide avec une réduction associée de la stabilité [12], [13]. La couche active comprenant le donneur et l'accepteur est prise sous forme de sandwich entre la cathode et la couche de transport de trous (HTL) [14].

L'utilisation des CSOs à hétérojonction en volume basées sur les mélanges de donneurs Poly({4,8-bis[(2-éthylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophène-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-éthyl hexyl)carbonyl]thiéno[3,4-b]thiophènediyl}) (PTB7) et d'ester méthylique de l'acide butyrique [6,6]-phényl C71 (PC70BM) comme accepteur dans la couche active, avaient d'excellentes propriétés photovoltaïques qui sont souhaitables à l'application pour des cellules solaires légères et flexibles.

La couche active étudiée dans ce travail, PTB7:PC70BM, a atteint une efficacité de conversion de puissance de haute performance dans les matériaux organiques qui présente un polymère donneur-accepteur potentiellement léger, à faible coût et à faible bande interdite. Ce mélange de polymères donneur a montré une excellente durée de vie des porteurs de charge, un coefficient d'absorption et une mobilité des porteurs relativement élevée [15]. Cependant, la dépendance des caractéristiques J-V des cellules solaires organiques à différentes épaisseurs de la couche active est présentée et l'épaisseur optimale de la couche active est recherchée pour obtenir l'efficacité maximale en utilisant le logiciel de simulation OghmaNano (Organic and hybrid Material Nano).

Dans une première partie de ce chapitre, nous présentons des simulations électriques et l'optimisation de la structure du dispositif ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC70BM/Al. L'analyse des résultats a été donnée pour différentes épaisseurs de la couche active, dont les meilleures caractéristiques de performance sont obtenues à 250nm. Les résultats simulés de différents paramètres tels que la mobilité des porteurs de charge, la température et la résistance série sont ensuite étudiés. D'autre part, le rôle de la couche d'interface utilisée comme couche de transport de trous et l'effet des électrodes sont discutés. Enfin, le niveau d'énergie du dispositif est expliqué par la simulation optique et la cellule optimisée a été proposée.

Pour des raisons de stabilité et de l'amélioration des performances des cellules solaires organiques, nous étudions, dans une deuxième partie, la structure inversée dans

laquelle la polarité de l'électrode est inversée. Dans cette analyse, une cellule solaire à hétérojonction en volume PTB7:PC70BM inversée avec la configuration ITO/ETLs/PTB7 : PC70BM/HTMs/Ag pour divers matériaux en tant que couches de transport de trous et d'électrons (ZnO , MoO_3 , PEDOT : PSS, V_2O_5 et TiO_x) sont simulés à différents épaisseurs de la couche. Les résultats simulés en fonction de différents paramètres tels que la température, l'épaisseur de HTL et l'ETL de la cellule sont étudiés. Finalement, l'effet de différentes électrodes est discuté.

Partie I : Structure Conventionnelle

1. Description de la structure

Dans ce travail, une cellule solaire à hétérojonction en volume (BHJ) ayant une structure de couche active ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC70BM/Al est simulée. Ce dispositif de cellule solaire organique BHJ est constitué (figure 1) de quatre couches :

- la couche transparente de contact avant en ITO d'épaisseur 100 nm,
- la couche de contact en polymère ou couche de transport de trous (HTL) PEDOT:PSS d'épaisseur 20 nm,
- la couche de contact arrière métallique en aluminium d'épaisseur 100 nm,
- la couche active qui est un mélange de fullerène PC70BM et de polymère conjugué PTB7 [16], [17], [18]. L'épaisseur de la couche active varie de 50 nm à 300 nm par pas de 50. Les rendements correspondant à chaque épaisseur sont notés.

Les paramètres électriques tels que la tension en circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (FF) sont déterminés, en ajoutant ou en supprimant n'importe quelle couche. En outre, selon l'analyse, l'épaisseur, le matériau et le type de la couche peuvent également être modifiés dans ce logiciel.

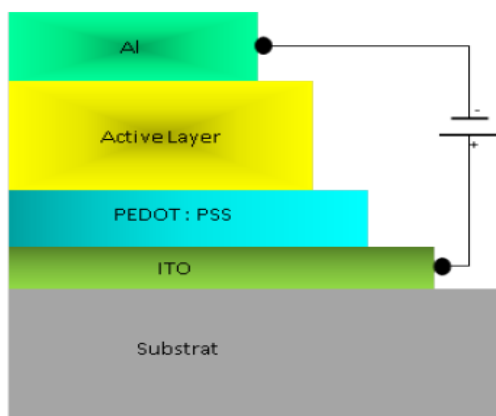


Figure 1. Modélisation de la structure typique d'une cellule solaire organique BHJ [19].

1.1. Structure de la couche active : PTB7:PC70BM

La couche active est constituée d'un mélange donneur-accepteur comme suit

- Donneur (PTB7) : poly [[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]Thieno [3,4-b]thiophenediyl]].
- Accepteur (PC70BM): [6,6]-Phenyl-C70-butyric acid methyl ester.

La figure2 représente la Structure chimique de donneur (a) et accepteur (b).

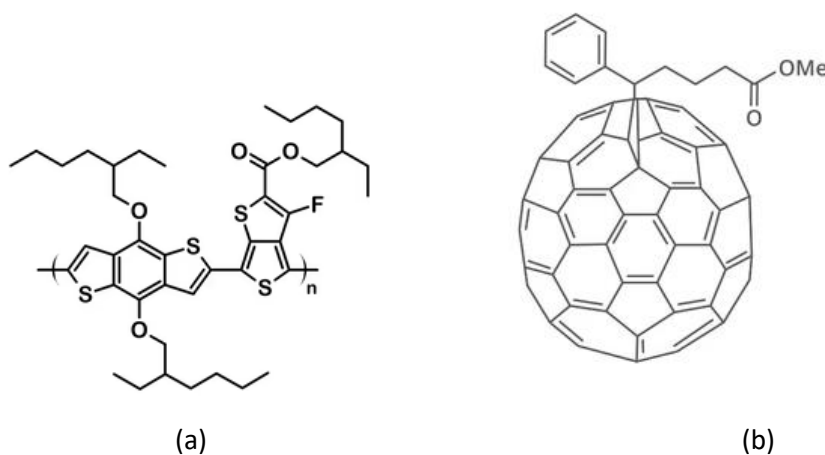


Figure 2. Structure chimique de donneur (a) et accepteur (b).

En raison de son absorption prolongée dans le spectre infrarouge et de niveau HOMO faible, le PTB7 a l'un des plus grands rendements enregistrés pour les cellules solaires à base de fullerène. Le PTB7 est un moyen rapide et pratique pour augmenter l'efficacité de la

cellule lorsqu'il est combiné avec un fullerène. Il s'agit d'un moyen économique d'améliorer l'efficacité de la cellule pour un large domaine d'applications. Ainsi, le PTB7 est l'un des matériaux les plus fiables à utiliser en raison de sa grande solubilité dans une large gamme de solvants, ce qui facilite la préparation et la filtration de l'encre. Cela l'en fait un candidat idéal pour l'impression à jet d'encre, le revêtement par pulvérisation et le revêtement à la lame, entre autres techniques de revêtement. D'autre part, le PC70BM est un fullerène accepteur d'électrons, généralement, utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques les plus performantes. La structure C70 de PC70BM permet des changements vigoureux par rapport à C60. Cela permet une collecte importante de photons, ainsi qu'un courant photoélectrique plus important pour des cellules qui utilisent PC70BM au lieu de PC60BM.

1.2. La couche de transport PEDOT:PSS

Le poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), autrement dit PEDOT:PSS, fait partie de la famille des polymères conducteurs, il est utilisé comme couche de transport de trous. Sa synthèse, dont la structure chimique est présentée sur la [figure 3](#), a été décrite par l'équipe de Peter G. Pickup en 1998 [20], [21]. Le PEDOT est dopé chimiquement et ses charges positives sont compensées par le PSS. Le dopage consiste à générer un transfert de charges par un mécanisme d'oxydation en présence d'un contre-ion. Ainsi, un trou chargé est créé et la charge peut se propager le long de la chaîne conjuguée. Le PEDOT passe ainsi d'un état semi-conducteur à un état conducteur [22].

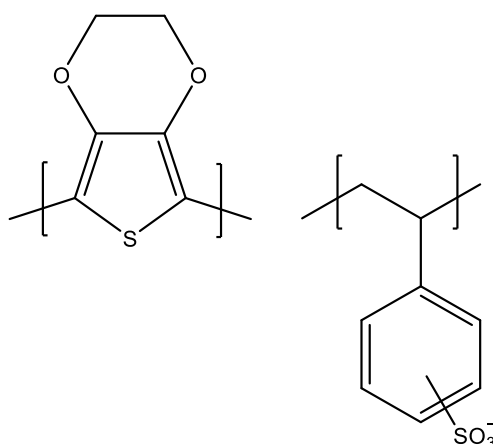


Figure 3. Structure chimique de PEDOT:PSS.

2. Résultats et Discussions

Comme le montre le [tableau 1](#), les paramètres électriques et optiques utilisés dans cette simulation ont été sélectionnés dans la base de données de OghmaNano et de la littérature, à 300K comme température de fonctionnement. Dans notre travail, toutes les simulations sont exécutées dans les présentes conditions.

Tableau 1. Paramètres de la couche active définis dans la simulation.

Paramètres	Valeurs
Densité des pièges à électrons ($\text{m}^{-3} \text{eV}^{-1}$)	3.8×10^{26}
Densité des pièges à trous ($\text{m}^{-3} \text{eV}^{-1}$)	1.45×10^{25}
Pente de la queue électronique (eV)	0.04
Pente de la queue du trou (eV)	0.06
Mobilité électronique ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}$)	2.48×10^{-07}
Mobilité des trous ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}$)	2.48×10^{-07}
Permittivité relative (au)	3.8
Nombre de pièges bands	20
Electron libre à électron piégé (m^{-2})	2.5×10^{-20}
Electron piégé à trou libre (m^{-2})	1.32×10^{-22}
Trou piégé à électron libre (m^{-2})	4.67×10^{-26}
Trou libre à trou piégé (m^{-2})	4.86×10^{22}
Densité effective d'états d'électrons libres (m^{-3})	1.28×10^{27}
Densité effective d'états de trous libres (m^{-3})	2.86×10^{25}
χ_i (eV)	3.8
E_g (eV)	1.1

2.1. Optimisation de la couche active

L'un des différents paramètres pouvant augmenter le rendement des CSOs est l'épaisseur de la couche pour une structure spécifique. Dans cette étude, la simulation électrique de différentes épaisseurs est variable par rapport à la couche active tandis que tous les autres paramètres restent conservés. Dans le [tableau 2](#), nous présentons les résultats de différents paramètres obtenus par notre simulation. L'absorbance de PTB7:PC70BM est ainsi présentée sur la [figure 4](#).

Tableau 2. Paramètres de sortie à différentes épaisseurs de couche active.

Epaisseur (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	Efficacité (%)
50	0.620	-6.01	77.57	2.89
100	0.623	-10.82	75.43	5.08
150	0.609	-10.22	72.26	4.50
200	0.607	-11.68	68.29	4.84
250	0.605	- 12.91	65.41	5.11
300	0.600	- 12.49	62.56	4.69

La structure de la cellule montre une meilleure absorption dans les spectres visibles. Le maximum de photons est absorbé dans l'intervalle compris entre 400 et 800 nm (visible) ([figure 4](#)). Nous avons remarqué que l'absorption des photons s'effectue dans la couche active. Ce qui montre que les résultats trouvés sont comparables avec l'expérience [\[23\]](#).

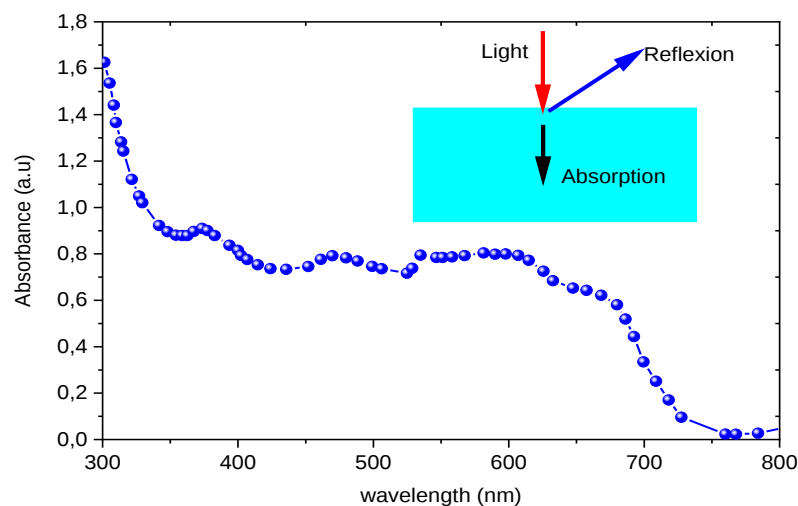


Figure 4. Spectre d'absorbance de PTB7: PC70BM.

L'efficacité quantique externe (EQE) calculée par OghmaNano est illustrée dans la figure 5 ; l'EQE suit l'absorption dans la partie visible du spectre, alors que les photons dans l'UV contribuent à peine au J_{sc} mesuré.

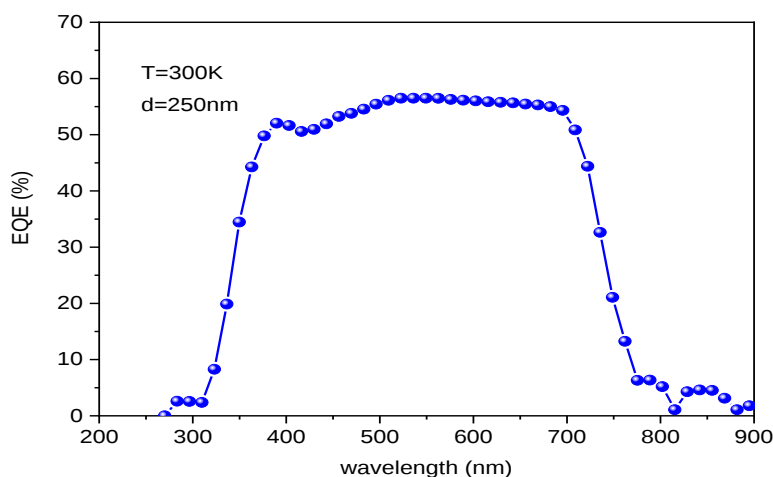


Figure 5. Spectres EQE de ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC70BM/Al à $d=250\text{nm}$.

Les caractéristiques J-V en fonction de l'épaisseur de la couche active sont présentées sur la figure 6.

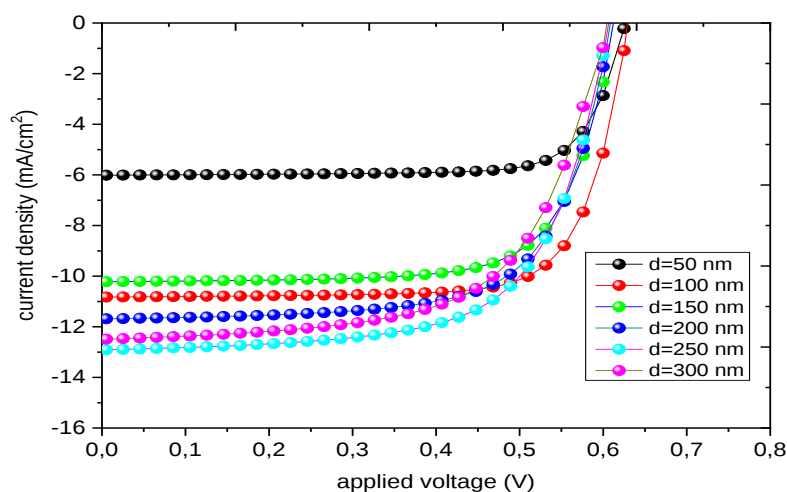


Figure 6. Caractéristiques de J-V pour différentes épaisseurs de la couche active.

Dans cette analyse, la meilleure caractéristique JV est obtenue avec une épaisseur de la couche active de 250 nm ; l'augmentation de l'épaisseur provoque une chute de la tension en circuit ouvert en raison du taux de recombinaison élevée. Lorsque l'épaisseur de la couche active augmente, le facteur de forme se dégrade, cela est dû à l'augmentation de la puissance interne [24].

Afin de valider notre simulation sur les performances des cellules solaires, un dispositif avec PEDOT:PSS comme HTM est ensuite proposé, simulé et comparé aux résultats expérimentaux rapportés dans [25], [26], [27] (Tableau 3). Les résultats de simulation que nous avons obtenus [19] et ceux obtenus expérimentalement sont comparables avec une différence d'efficacité ΔPCE de 0,01.

Table 3. Paramètres J-V des cellules solaires simulés et mesurés.

Résultats	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Efficacité (%)
[25]	0.77	- 9.70	40.00	2.97
[26]	0.58	- 14.10	62.40	5.10
[27]	0.67	- 15.94	67.20	7.18
[19] notre travail	0.61	- 12.91	65.41	5.11

2.2. Effet de la mobilité

Les cellules solaires organiques ont deux processus : l'extraction et la recombinaison des porteurs de charge. Ces deux processus sont mesurés par la mobilité de porteur de charge. L'augmentation de la mobilité des porteurs de charge ont un effet positif sur le transport et facilitent l'extraction. D'autre part, cette mobilité augmente la recombinaison bimoléculaire [28]. Au niveau de la couche hétérojonction donneur-accepteur, les excitons photo-générés sont dissociés en électrons et en trous. Il est considéré que la probabilité de dissociation des excitons est suffisamment élevée pour que leur concentration à l'interface donneur-accepteur soit nulle. Ainsi, uniquement les excitons générés avec une distance de la longueur de diffusion à partir de l'hétérojonction peuvent contribuer à la génération du photo-courant [28]. L'effet de la mobilité des porteurs de charge sur V_{oc} , J_{sc} , FF et l'efficacité de puissance de conversion (PCE) sont présentés dans le [tableau 4](#). La dépendance des caractéristiques de la cellule solaire J-V sur la mobilité des porteurs de charge est présentée dans la [figure 7](#).

Tableau 4. Paramètres de sortie à différentes mobilités des porteurs de charge.

Mobilité (m^2/Vs)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	Efficacité (%)
2.48×10^{-4}	0.54	-13.09	78.01	5.55
2.48×10^{-5}	0.59	-13.09	78.22	6.01
2.48×10^{-6}	0.60	-13.08	76.10	5.99
2.48×10^{-7}	0.61	- 12.91	65.41	5.11

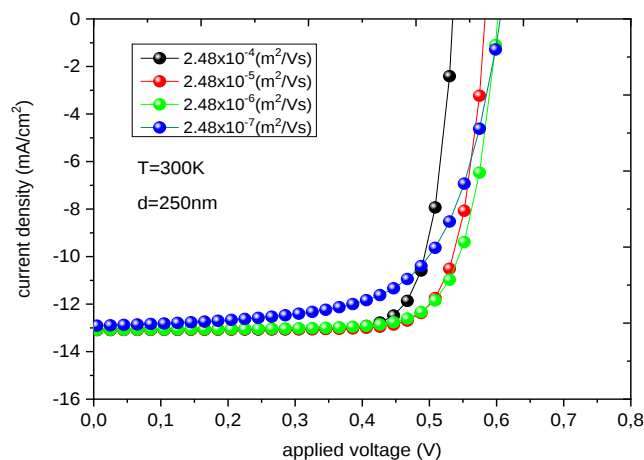


Figure 7. Effet de la mobilité des porteurs de charge sur les caractéristiques JV.

Il faut noter que les meilleurs rendements de la cellule solaire sont obtenus avec une mobilité de $2.48 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

2.3. Effet de la température

La figure 8a-b montre l'effet de la température sur les paramètres de sortie de la cellule solaire simulée. Nous rapportons que l'augmentation de la température provoque des variations en J_{sc} , V_{oc} , FF et PCE.

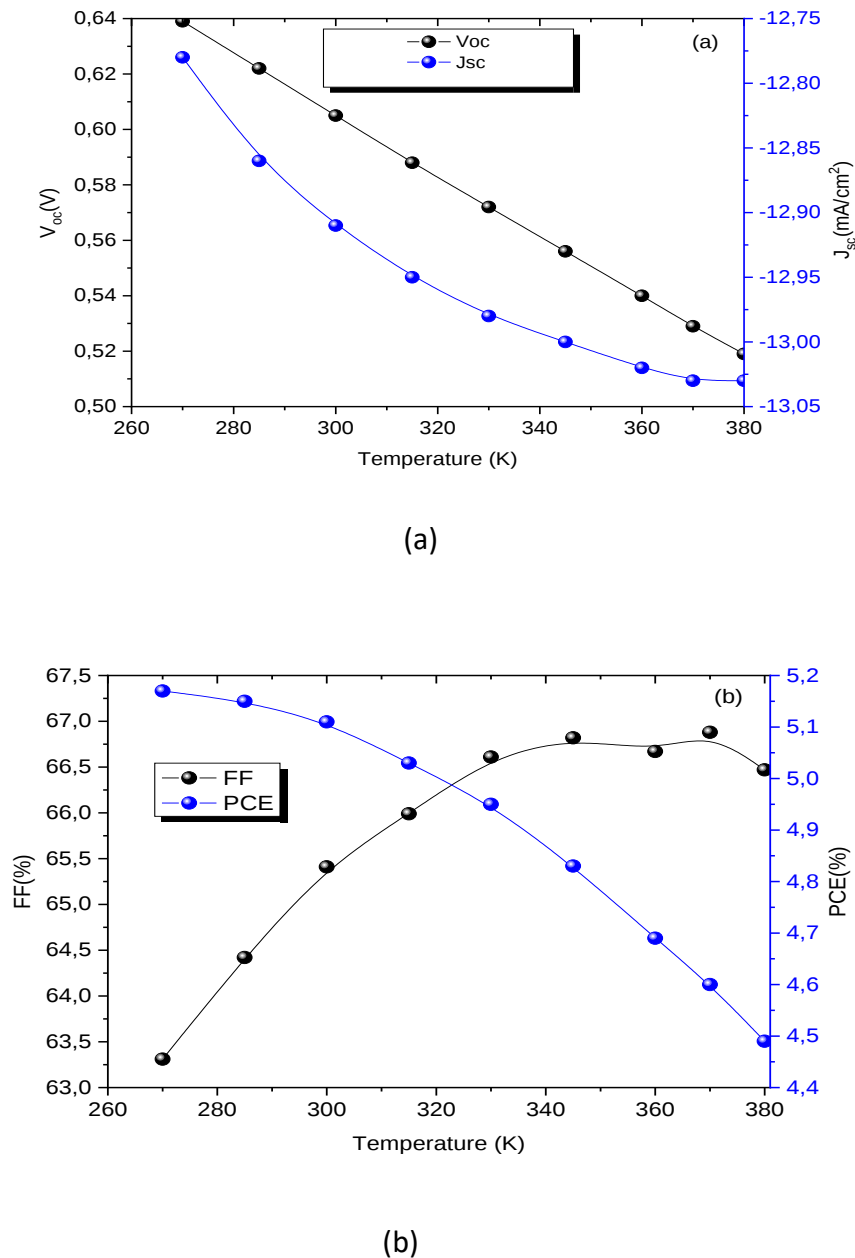


Figure 8. Variation de : (a) tension de circuit ouvert, densité de courant de court-circuit, (b) efficacité de conversion et facteur de forme (%) en fonction la température.

Le [tableau 5](#) présente la variation de V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE la couche active PTB7:PC70BM à différentes températures avec un épaisseur de 250 nm.

Tableau 5. Variation de puissance d'efficacité de conversion de mélange de polymères donneur-accepteur PTB7:PC70BM à différentes températures.

Température (K)	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF(%)	Efficacité %
270	0.639	-12.78	63.31	5.17
285	0.622	-12.86	64.42	5.15
300	0.605	- 12.91	65.41	5.11
315	0.588	-12.95	65.99	5.03
330	0.572	-12.98	66.61	4.95
345	0.556	-13.00	66.82	4.83
360	0.540	-13.02	66.67	4.69
370	0.529	-13.03	66.88	4.60
380	0.519	-13.03	66.47	4.49

L'augmentation de la température entraîne une diminution en V_{oc} . En revanche, l'impact de la température sur la densité de courant est négligeable ([Figure 8a](#)). La [figure 8b](#) montre l'effet de la température sur le facteur de forme et la puissance d'efficacité de conversion. Lorsque la température varie de $\Delta T=60K$, nous avons une augmentation relative en FF égale à 4.8% et une diminution relative de l'efficacité à 3.8%.

2.4. Effet de la résistance série

La résistance série est l'un des paramètres régissant le fonctionnement d'une cellule solaire organique. La [figure 9](#) montre l'effet de la variation de la résistance série R_s sur les caractéristiques J-V de la structure basée sur PTB7:PC70BM. Le résistance série affecte fortement l'efficacité et les performances du dispositif en réduisant le facteur de forme. Les meilleures cellules solaires organiques sont celles à faible résistance série.

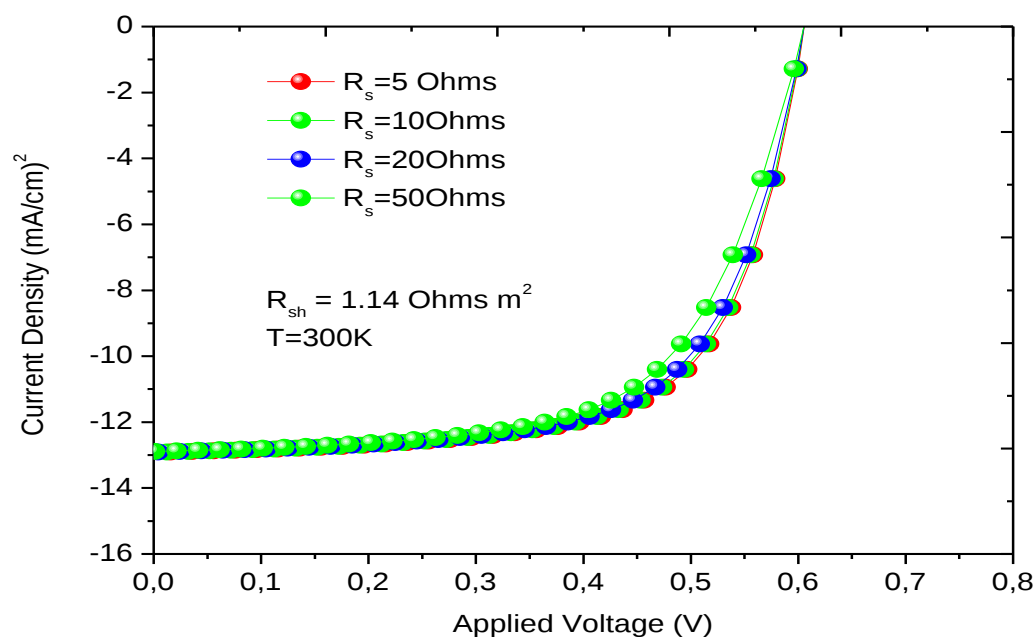


Figure 9. Effet de résistance séries sur les caractéristiques J-V.

2.5. Optimisation des couches interfaciales

L'intégration de couches interfaciales reste un point très délicat dans le développement de cellules photovoltaïques organiques. Pour réaliser la meilleure configuration de ces dispositifs, il est important de chercher la bonne combinaison entre : (i) les matériaux d'interfaces avec la cathode et l'anode), (ii) la structure du dispositif (conventionnelle ou inversée) et (iii) les procédés de fabrication [29].

Les couches interfaciales ont été intégrées aux dispositifs organiques pour sélectionner les charges extraites de la couche active et les collecter au niveau des électrodes selon leur polarité [30]. L'influence de l'épaisseur des couches PTB7:PC70BM et HTM sur les performances de la cellule solaire en utilisant PEDOT:PSS et Spiro-MeOTAD comme HTL est illustrée dans les figures (Figure 10a-d) suivantes .

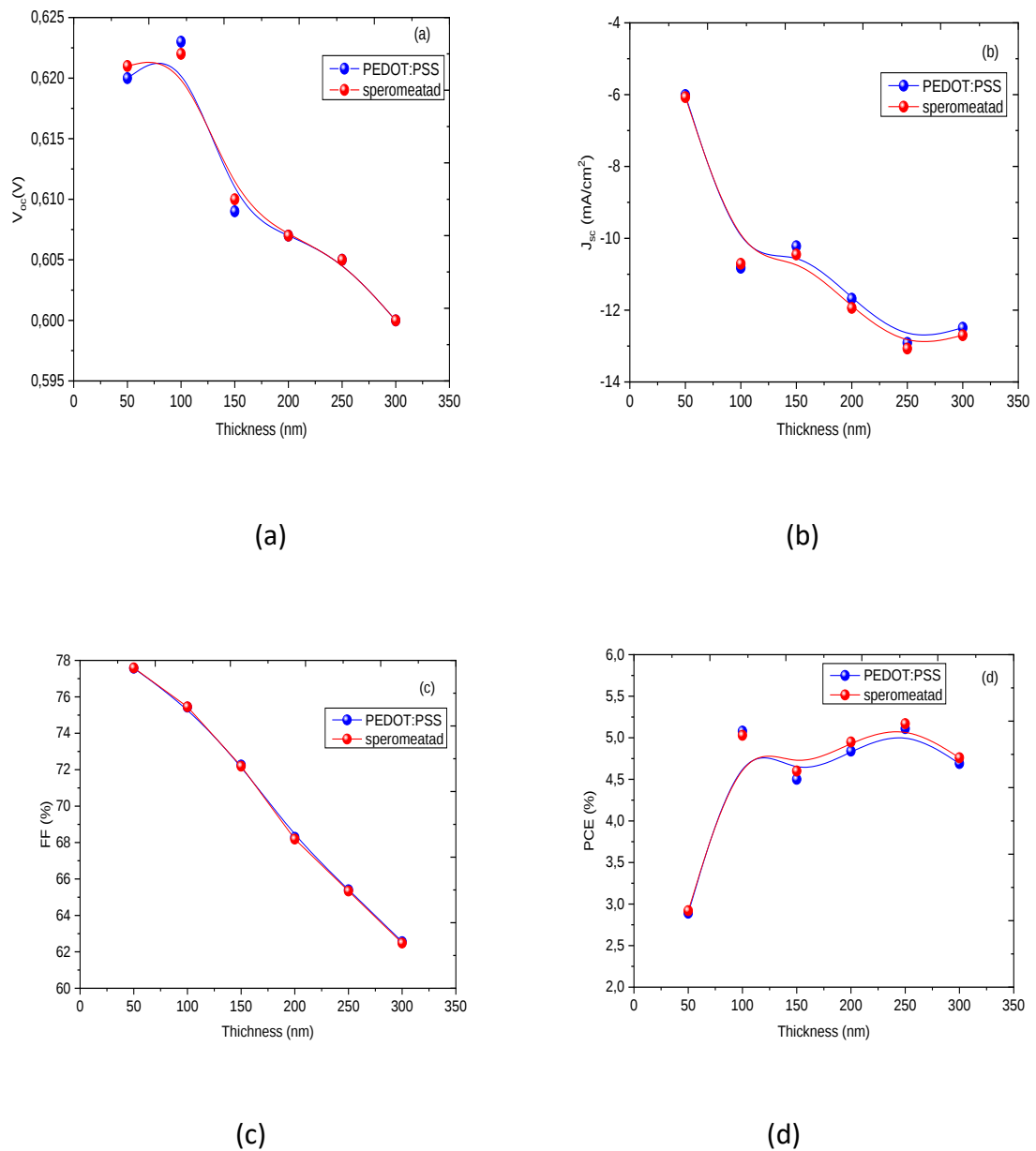


Figure 10. Variation des paramètres de sortie : (a) tension de circuit ouvert (V_{oc}), (b) densité de courant de court-circuit (J_{sc}), (c) FF (%) et (d) PCE (%) en fonction de l'épaisseur de la couche active.

L'influence de l'épaisseur de PTB7:PC70BM et des couches HTM sur les performances des cellules solaires est illustrée dans les figures 10a-c. L'augmentation de l'épaisseur d de la couche absorbante induit une diminution de la tension en circuit ouvert V_{oc} (figure 10a). De

plus, l'augmentation en d entraîne une augmentation significative de la densité de courant de court-circuit J_{sc} (figure 10b). Dans la figure 10c, l'effet de l'épaisseur d sur le facteur de forme FF a été simulé ; on remarque que l'évolution de l'épaisseur d diminue le facteur de forme (FF). Dans la figure 10d, l'influence de l'épaisseur d sur l'efficacité (PCE) a été prise en compte. Cette simulation nous montre que lorsque l'épaisseur d varie de 50nm à 300nm les paramètres de sortie J_{sc} , V_{oc} , FF et PCE atteignent 12.76 mA/cm², 0.6 V, 62.48 % et 4.76 %, respectivement. Nous remarquons que cette étude permet d'optimiser la structure de la cellule solaire présentée. La structure optimisée correspond à $d=250$ nm, avec PCE= 5.17%.

La figure 11 illustre l'effet de l'épaisseur d de la couche absorbante sur l'efficacité de la cellule solaire proposée pour différentes épaisseurs(D) de la couche PEDOT.

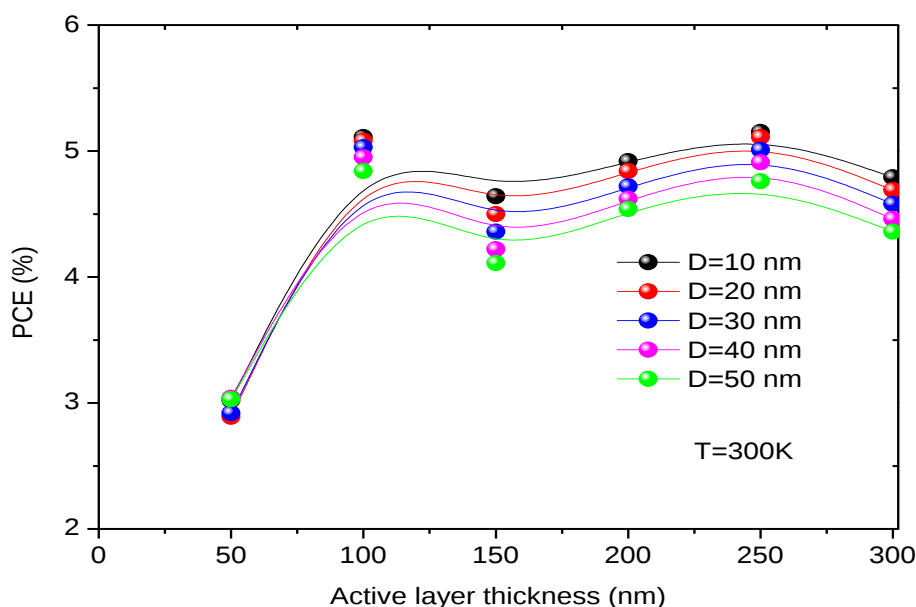


Figure 11. Effet de l'épaisseur de la couche active d sur l'efficacité de la cellule solaire à $T=300$ K.

Lorsque l'épaisseur d varie de 50 à 300nm, on détecte que le PCE varie de 3 à 4.70% avec $D=10$ nm, c'est à dire que l'on a une augmentation d'efficacité autour de 1.70%. Pour la structure optimale qui correspond à $d=250$ nm, en faisant varier l'épaisseur D de 10 à 50nm, le rendement de la cellule solaire diminue de 5.15% à 4.76%, soit on a eu des pertes de $\Delta PCE=0.39\%$ soit des pertes relatives de 7.57%. Ainsi pour optimiser les performances de la cellule solaire proposée, nous devons trouver une relation entre les deux épaisseurs d et D .

La figure 12 illustre la variation de l'efficacité de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur de la couche active (d) pour plusieurs épaisseurs de la couche Spiro-MeOTAD (e).

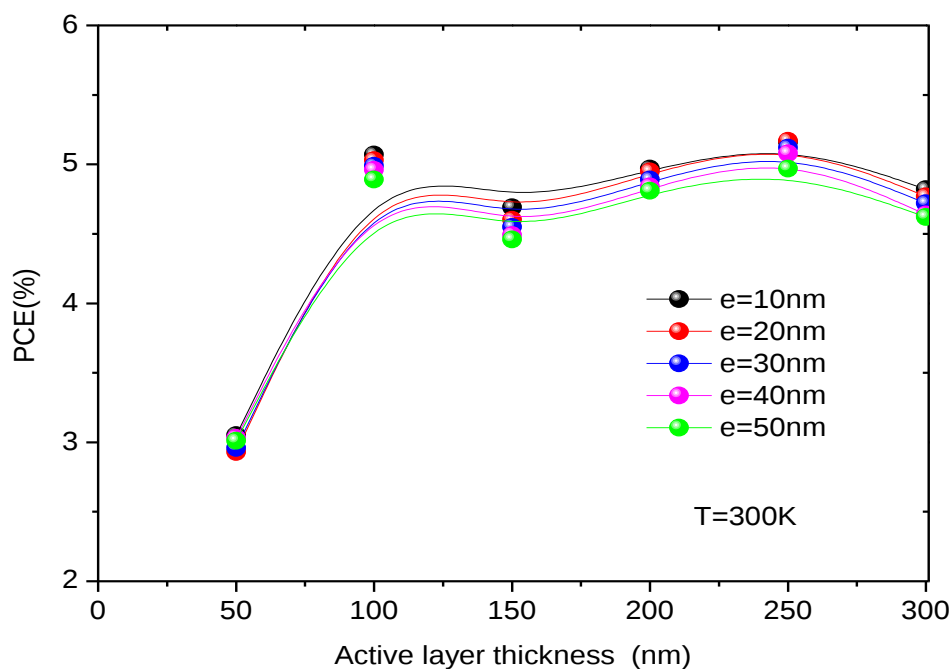


Figure 12. Effet de l'épaisseur de la couche active d sur l'efficacité de la cellule solaire à $T=300K$.

En faisant varier l'épaisseur e de 10 à 50nm avec et l'épaisseur de la couche active de 50 à 300 nm, l'efficacité de la cellule solaire diminue de 5.15 à 4.97, dans ces conditions on a eu des pertes de $\Delta PCE=0.18\%$, c'est à dire des pertes relatives sont autour de 3.50%. Cette partie de notre travail nous permet de trouver une relation entre les épaisseurs d , D et e afin de créer une cellule solaire performante.

2.6. Simulation optique

La distribution spectrale des photons incidents et des photons absorbés dans le dispositif illustré sur les figures 13-14 explique la bande interdite d'énergie correspondante des couches intermédiaires du dispositif. Le logiciel OghmaNano effectuera toujours une simulation optique si l'intensité lumineuse n'est pas réglée à zéro, mais il ne transférera pas toutes les informations calculées sur le disque car cela est trop lent. Il existe donc une

fenêtre de simulation optique pour explorer les performances optiques du dispositif (voir références [31], [32], [33]). Le spectre solaire d'entrée d'émission AM 1.5G a été utilisé dans la simulation du dispositif optique. La cellule solaire PTB7:PC70BM fonctionne dans la région du visible pour la conversion d'énergie.

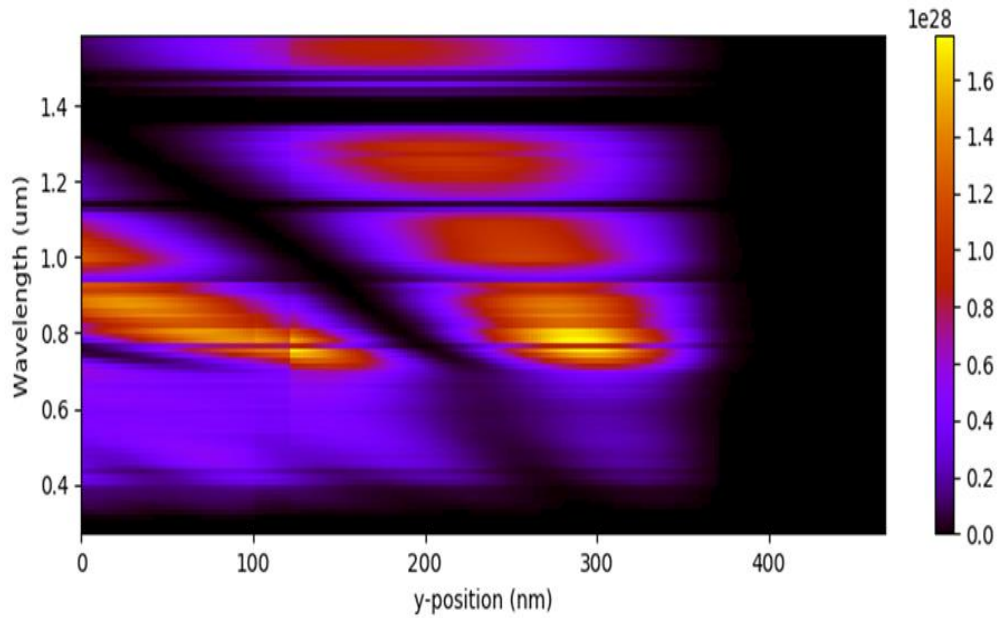


Figure 13. Distributions Spectrales des photons incidents du mélange polymère donneur-accepteur PTB7:PC70BM.

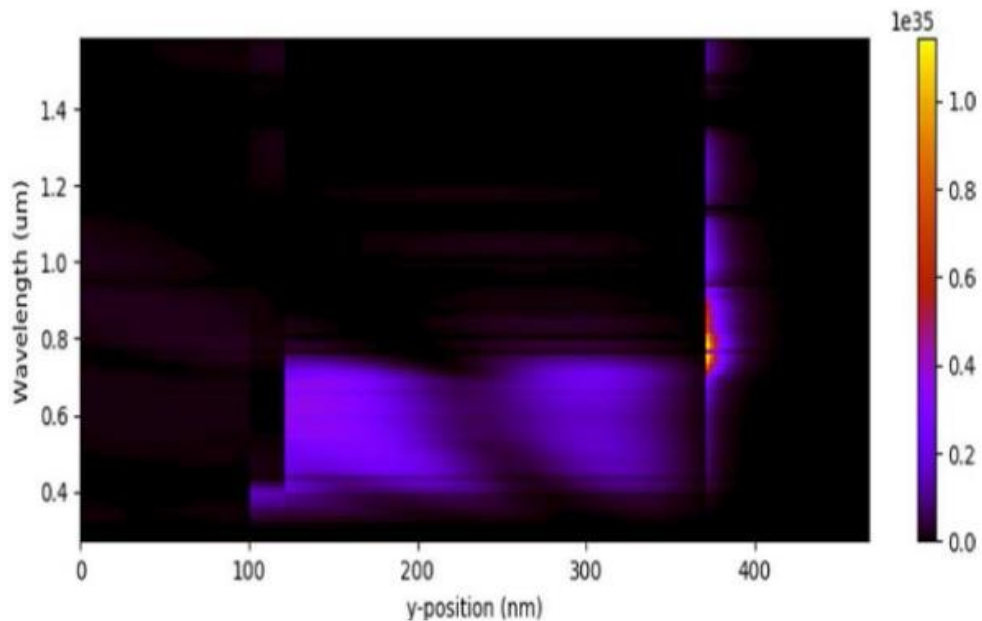


Figure 14. Distributions Spectrales des photons absorbés du mélange polymère donneur-accepteur PTB7:PC70BM.

2.7. Effet des électrodes

Les résultats obtenus, permettant de montrer l'influence de la nature de l'électrode sur les performances du dispositif électrique, sont résumés dans le [tableau 6](#), dont les meilleurs résultats sont obtenus avec la cellule photovoltaïque organique FTO/Ag.

Tableau 6. Performances du dispositif avec différentes paires d'électrodes.

Electrode	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
ITO/Al	0.605	-13.07	65.34	5.17
FTO/Ag	0.605	-13.14	65.33	5.20
FTO/Au	0.605	-13.09	65.31	5.18

A partir de la simulation des différents paramètres, les meilleures performances sont obtenues pour la structure FTO(100nm)/Spiro-MeOTAD(20nm)/PTB7:PC70BM(250nm)/Ag(100nm) avec un PCE de 5.20%. La caractéristique J(V) de la cellule optimisée est donnée dans la [figure 15](#). Les paramètres optimaux obtenus V_{oc} , J_{sc} , FF et P_{max} de la cellule solaire sont 0.60 V, 13.14 mA/cm², 65.3 % et 7.95 watts, respectivement.

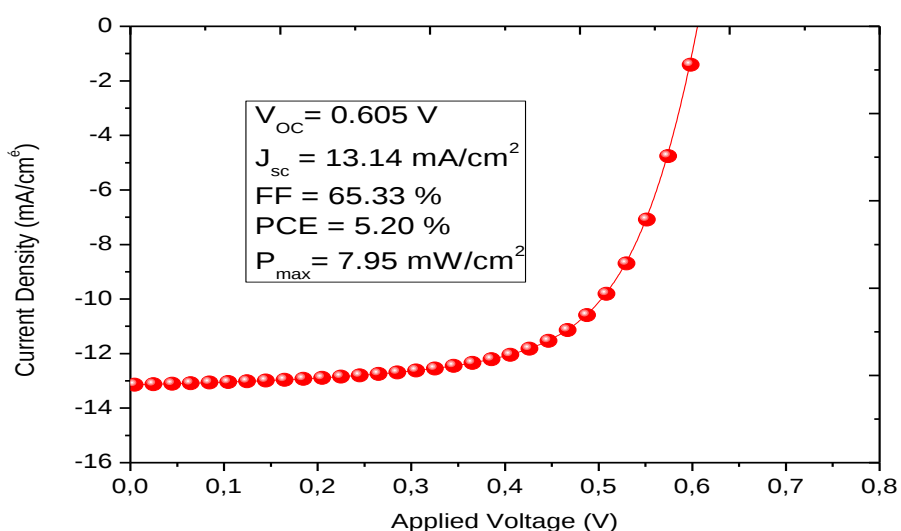


Figure 15. Cellule optimisée FTO/Spiro-MeOTAD(20nm)/PTB7:PC70BM(250nm)/Ag.

3. Conclusion

Dans ce travail, la simulation électrique et l'optimisation des cellules solaires organiques à l'aide du logiciel OghmaNano sont présentées avec la structure du dispositif : ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC70BM/Al. L'effet de l'épaisseur de la couche et de différents paramètres électriques tels que la mobilité des porteurs de charge, la température de la cellule et la résistance série sont étudiés. La meilleure caractéristique JV est obtenue avec une épaisseur de couche active de 250 nm. L'analyse de différentes structures des cellules solaires organiques simulées, du rôle de la couche d'interface utilisée comme couche de transport de trous et de l'effet de différentes électrodes a permis de choisir une structure optimisée avec des matériaux d'interface adaptés. La cellule solaire optimisée FTO/Spiro-MeOTAD (20nm)/PTB7:PC70BM (250nm)/Ag a donné les paramètres les plus élevés suivants : $J_{sc}=13.14\text{mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.6\text{V}$, $FF=65.3\%$ et $PCE=5.20\%$.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous procédons à l'amélioration des performances des CSOs, en utilisant des cellules solaires organique inversées.

Partie 2 : Structure inversée

1. Description de la structure

Dans cette structure inversée, le substrat en oxyde d'indium d'étain (ITO) est utilisé comme cathode, sur laquelle est déposé un matériau à faible travail de sortie, appelé couche de transport d'électrons (ETL) ou couche de blocage de trous. Du côté de l'anode, une couche d'argent en contact avec un matériau à haute fonction de travail, connue sous le nom de couche de transport de trous (HTL) ou couche de blocage d'électrons, est couramment utilisée comme couche tampon d'anode. En utilisant cette architecture, le PCE peut être considérablement amélioré, puisque le dispositif solaire présente une meilleure stabilité environnementale au niveau de la cathode, où le PCE est directement lié à la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), à la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et au facteur de forme (FF) [34], [35]. Cependant, la technologie des cellules solaires organiques inversées (CSOis) présente une énorme variabilité sous de nombreux aspects, notamment en termes de stabilité et de dégradation [36]. Parmi ceux-ci (SCOi), utilisant une hétérojonction en

volume, le Poly({4,8-bis[(2-éthylhexyl) oxy] benzo[1,2-b:4,5-b'] dithiophène-2,6-diyl Le }{3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl)carbonyl] thiéno[3,4-b] thiophènediyl)) (PTB7) et l'ester méthylique de l'acide butyrique [6,6]-phényl C71 (PC70BM) comme couche active , Il a été rapporté qu'il atteignait un PCE de l'ordre de 8 % même lorsqu'il était exposé à l'air pendant la fabrication [37], [38], [39].

Dans ce travail, la simulation électrique de la cellule solaire organique inversée à hétérojonction avec le dispositif : ITO/ETL/PTB7:PC70BM/HTL/Ag est réalisée. Dans ce dispositif (Figure 16), le mélange PTB7:PC70BM, qui est utilisée comme couche photoactive, forme une hétérojonction en volume. L'effet de différentes épaisseurs de couche active est étudié suite à l'étude des résultats simulés en fonction de différents paramètres tels que la température, l'épaisseur de HTL et l'ETL de la cellule. Enfin, la nature des différentes électrodes est discutée.

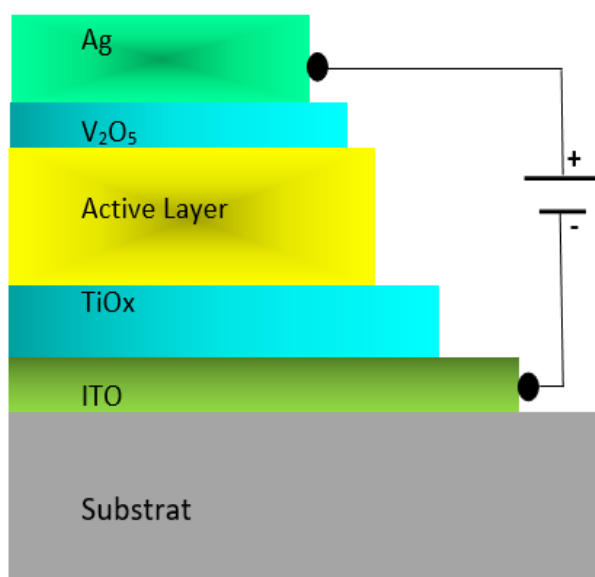


Figure 16. Structure inversée d'une cellule solaire à hétérojonction en volume conçue dans notre simulation

Dans cette structure, nous avons utilisé l'oxyde de titane (TiOx) qui a été largement étudié comme ETL dans les CSOis, car il présente une bonne transparence sous forme de films minces, une stabilité et mobilité électronique élevées [40]. Le TiOx est utilisé comme couche intermédiaire entre la cathode et la couche active, car elle peut agir à la fois comme une couche collectrice d'électrons et bloquant les trous. De plus, il peut également agir

comme un espaceur optique et redistribuer les intensités lumineuses dans la couche active pour améliorer l'efficacité de la formation d'exciton.

L'oxyde de vanadium (V_2O_5) est un oxyde de métal de transition utilisé pour remplacer le PEDOT:PSS comme HTL dans les CSOs, en raison de sa grande stabilité dans les conditions ambiantes. Dans ce travail, nous avons utilisé V_2O_5 comme un sélecteur de trous contact, car sa fonction de travail élevée (> 5 eV) est proche du niveau d'énergie HOMO des polymères donneurs. Il permet de former un bon contact ohmique [41], [42].

2. Résultats et Discussions

Les paramètres électriques et optiques utilisés dans cette simulation ont été sélectionnés dans la base de données d'OghmaNano à 300 K comme température de fonctionnement. Toutes les simulations que nous avons exécutées sont dans ces conditions. Le [tableau 7](#) ci-dessous présente les différentes épaisseurs des couches de la cellule.

Tableau 7. Paramètres de la simulation.

Nom de la couche	Epaisseur (nm)
ITO	120
TiOx	20
PTB7:PC70BM	(60, 80, 100, 120, 140, 160, 180)
V_2O_5	5
Ag	100

2.1. Optimisation de la couche active

La couche active, ou couche collectrice de lumière, joue un rôle très important dans l'amélioration des performances de la cellule puisque l'épaisseur a un impact sur l'absorption de la lumière et donc sur la génération d'excitons à l'intérieur de la couche active. Dans cette étude, à l'aide du logiciel OghmaNano, nous avons simulé le résultat de différentes épaisseurs de couche sur les caractéristiques électriques de CSOi ([Tableau 8](#)). La structure de la cellule étudiée dans cette partie est : ITO/TiOx/PTB7:PC70BM/ V_2O_5 /Ag. C'est une cellule inversée puisque la lumière entre par la cathode au lieu de l'anode. Pour cette cellule, la cathode est en oxyde d'étain dopé d'indium (ITO) alors que l'anode est en argent (Ag). La couche de transport d'électrons est du dioxyde de Titane (TiOx) de 20 nm et la

couche de transport de trous est de l'oxyde de vanadium V_2O_5 de 5 nm. Les caractéristiques $J(V)$ en fonction de l'épaisseur de la couche active sont présentées dans la [figure 17](#). Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche des paramètres électriques du dispositif est modifiée.

Tableau 8. Paramètres de sortie à différentes épaisseurs de couche active

Epaisseur (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Efficacité (%)
0.6e-07	0.848	11.45	66.56	6.47
0.8e-07	0.847	14.24	66.34	8.01
1e-07	0.843	15.13	65.55	8.36
1.2e-07	0.837	14.94	64.59	8.08
1.4e-07	0.832	14.74	63.13	7.74
1.6e-07	0.828	15.14	61.09	7.69
1.8e-07	0.825	15.75	58.72	7.63

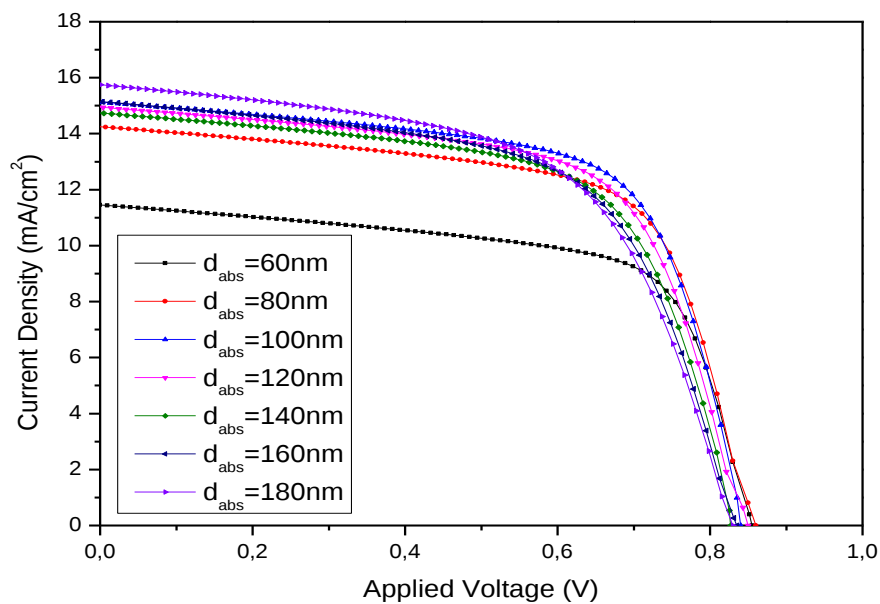


Figure 17. Densité de courant en fonction de la tension appliquée pour différentes épaisseurs de la couche active absorbante.

L'efficacité quantique externe (EQE) de différentes épaisseurs est représentée sur la [figure 18](#). L'EQE dépend de l'absorption lumineuse, de la charge le transport des porteurs, ainsi que le piégeage et la recombinaison des charges transporteurs. L'efficacité maximale

étant obtenue à 100 nm d'épaisseur du mélange polymère donneur PTB7 : PC70BM de 8,36%. Le [tableau 8](#) présente les résultats obtenus par simulation.

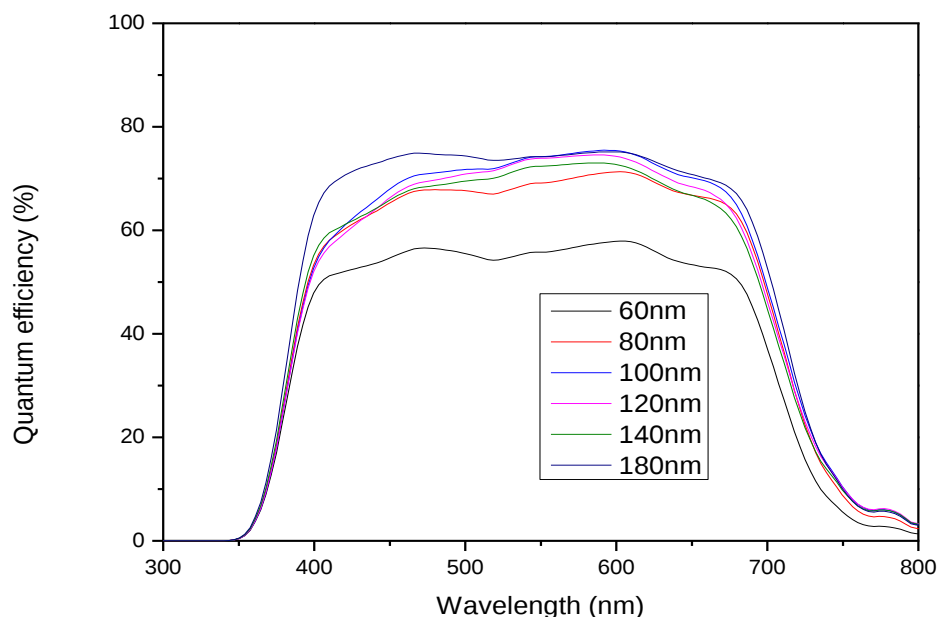


Figure 18. EQE de la cellule à différentes épaisseurs de couche active

Afin de valider nos résultats sur les performances des cellules solaires, la simulation est comparée aux résultats expérimentaux rapportés [\[43\]](#) ([Tableau 9](#)) qui sont comparables à ceux de l'expérience ($\Delta PCE=0.06$).

Tableau 9. Paramètres J-V des cellules solaires simulés et mesurés.

Résultats	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Efficacité (%)
[43]	0.739	17.4	64.1	8.3
Nos résultats	0.843	15.13	65.55	8.36

La [figures 19](#) représentent la variation des paramètres électriques PCE, V_{oc} , J_{sc} et FF en fonction de l'épaisseur de la couche active. Les meilleurs résultats sont donnés pour $d=100nm$ de la couche active. D'après ces résultats, on observe que J_{sc} , η et FF présentent des variations significatives avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active, tandis que V_{oc} semble être moins sensible. La photogénération et le transport des porteurs exprimés par J_{sc} sont contrôlés par l'absorption et la longueur de diffusion. La présence d'un

maximum dans la courbe de courant à une certaine épaisseur signifie que pour des épaisseurs plus faibles, l'absorption n'est pas complète. Tandis que des épaisseurs plus importantes dépassent le chemin moyen des excitons et réduisent le champ interne qui assure la dissociation des excitons, l'efficacité de la collecte des porteurs sera donc plus faible. FF diminue considérablement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active, ce qui est dû à l'effet de résistance série, tandis que V_{oc} diminue légèrement de 0.84 à 0.82V.

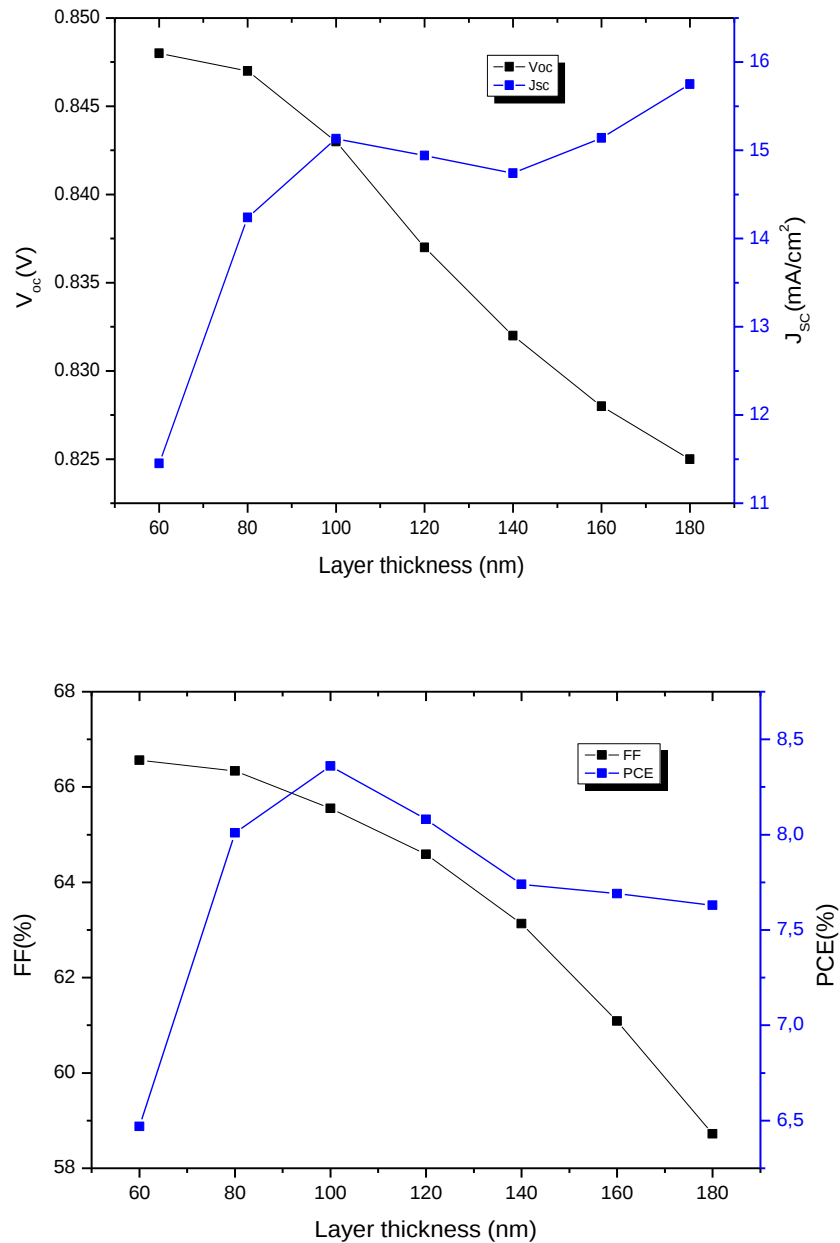


Figure 19. Variation de PCE (%), (V_{oc}), (J_{sc}) et FF (%) en fonction de l'épaisseur de la couche active (nm).

2.2. Effet de la température

La figure 20 montre l'influence de la température sur les caractéristiques J-V et le tableau 10 présente la variation de V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE du dispositif à différentes températures. L'influence de la température sur les performances de la cellule apparaît dans l'équation du courant donnée par la relation 1:

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{V}{n V_t}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

où le terme V_t représente la tension thermique donné par $V_t = (K_B T/q)$. Ce potentiel représente l'agitation thermique des charges dans le milieu étudié.

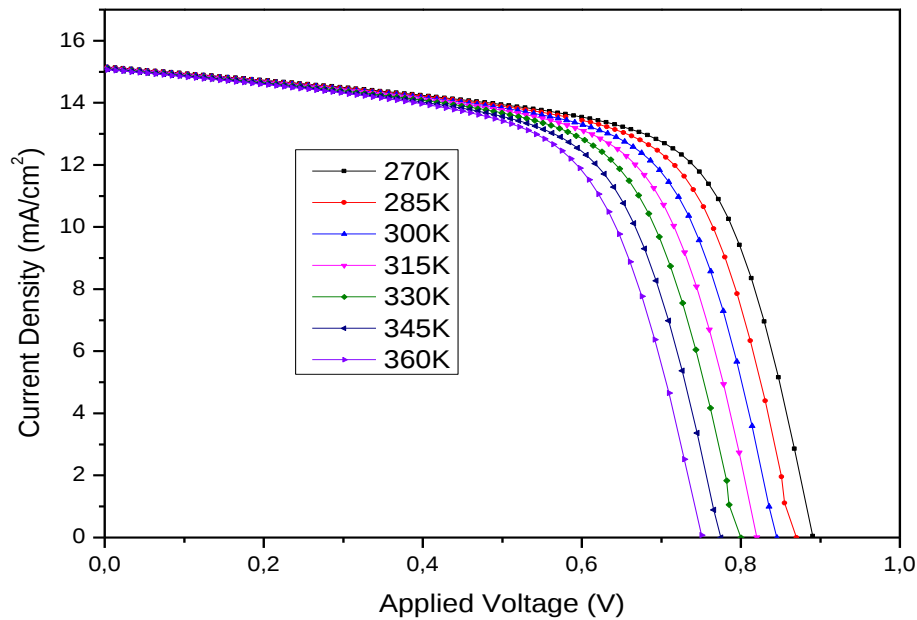


Figure 20. Caractéristiques J(V) à différentes températures

Tableau 10. Les paramètres de sortie à différentes températures.

Température (K)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Efficacité (%)
270	0.889	15.15	66.39	8.95
285	0.866	15.14	66.02	8.66
300	0.843	15.13	65.55	8.36
315	0.819	15.12	65.07	8.06
330	0.796	15.10	64.57	7.76
345	0.772	15.09	63.98	7.46
360	0.749	15.07	63.38	7.16

La figure 21 représentent les variations des paramètres de sorties en fonction de la température. Lorsque la température augmente, la tension en circuit ouvert V_{oc} diminue. Ainsi, PCE et FF, qui sont directement liés par V_{oc} et J_{sc} , varient en fonction de température.

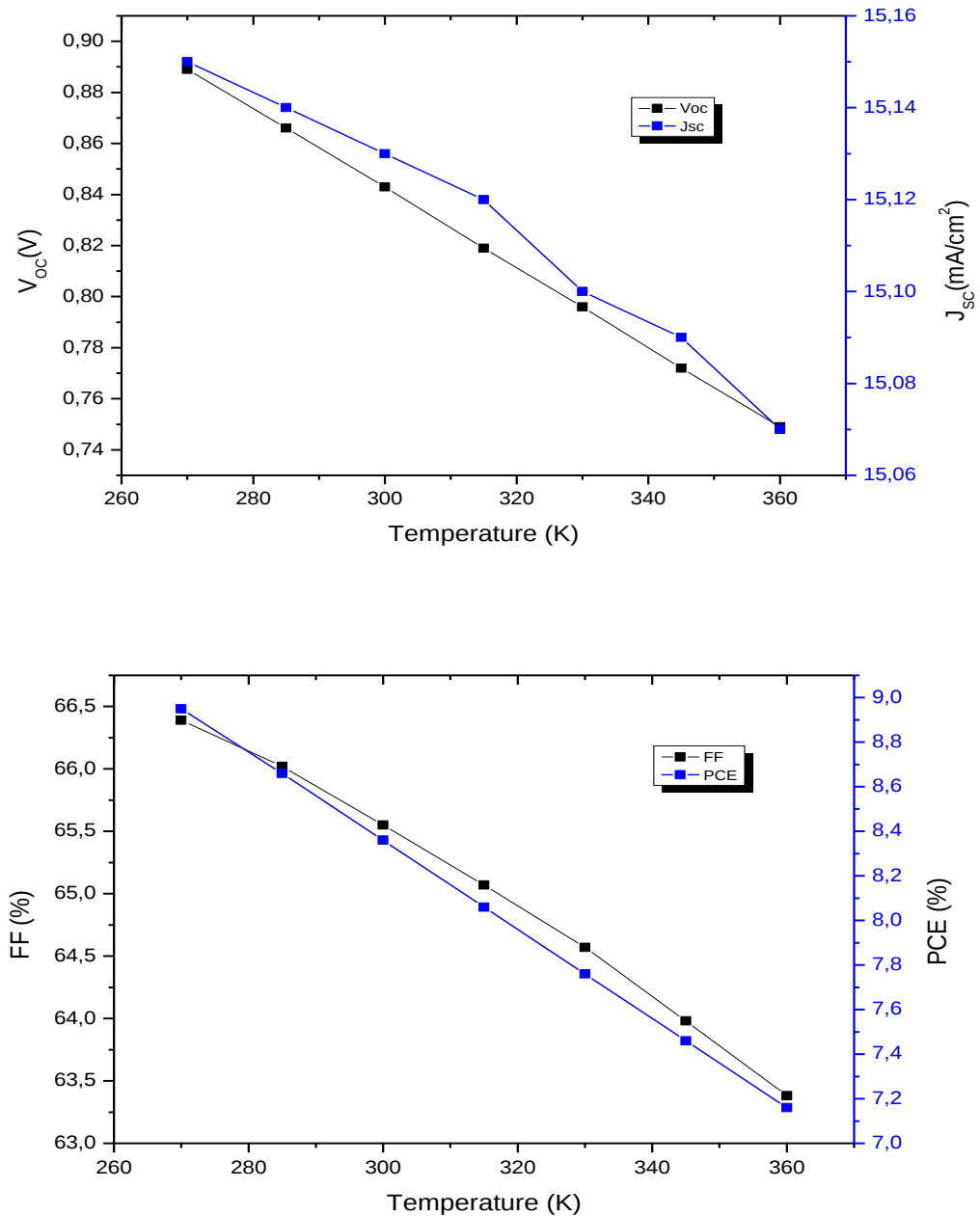


Figure 21. Variation de la tension de circuit ouvert (V_{oc}), du rendement de conversion (%), de la densité de courant de court-circuit (mA/cm^2) et du facteur de forme (%) en fonction la température

2.3. Effet des matériaux d'interface

2.3.1. Effet de la couche de transport de trous

L'importance de l'ETL et du HTL, également appelées couches tampons, réside dans la possibilité d'agir comme des couches de blocage d'excitons (EBL) et d'améliorer l'extraction/collecte des porteurs dans le dispositif [44]. Dans cette section, une étude de l'effet de l'épaisseur de HTL sur les performances de la CSOi est présentée.

L'effet de l'épaisseur de la couche de transport de trous pour la structure ITO/TiO_x/PTB7:PC70BM/V₂O₅/Ag est présenté sur la figure 22. L'épaisseur de la couche active (PTB7:PC70BM) est fixé à 100 nm, la couche de transport d'électrons est du TiO_x (20 nm), l'épaisseur de l'ITO est de 120 nm et celle de l'Ag est de 100 nm. L'épaisseur du V₂O₅ est variable de 5 nm à 40 nm. La meilleure efficacité est à 5 nm avec 8.36% (Tableau 11).

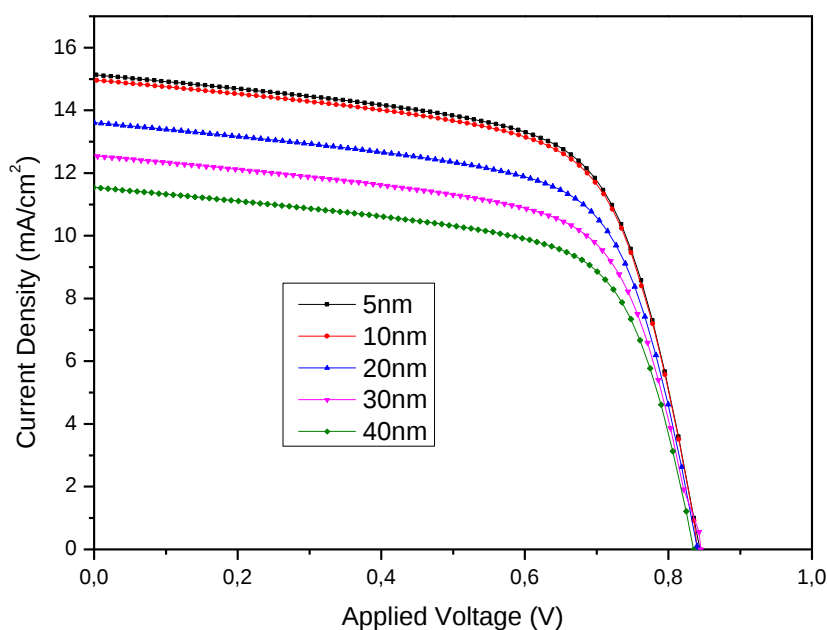


Figure 22. Densité de courant en fonction du voltage appliqué à différents épaisseurs de HTL (V₂O₅).

Tableau 11. Les paramètres de sortie pour différentes épaisseurs de HTL (V_2O_5).

Epaisseur de HTL (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Efficacité (%)
5	0.843	15.13	65.55	8.36
10	0.842	14.96	65.08	8.27
20	0.840	13.61	65.60	7.50
30	0.837	12.55	65.41	6.87
40	0.835	11.54	65.04	6.27

L'effet de différents HTLs est présenté sur la [figure 23](#). Les HTLs utilisés dans la simulation sont : le pentoxyde de vanadium (V_2O_5), le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate (PEDOT : PSS) et le trioxyde de molybdène (MoO_3). La figure montre que l'utilisation de 10 nm de PEDOT: PSS comme couche de transport de trous donne la meilleure efficacité, PCE = 8.58 %. Cela est dû au fonction de travail élevée du PEDOT:PSS (une bonne correspondance des polymères donneurs couramment utilisés avec le niveau HOMO, une bonne transparence dans la région visible, une conductivité électrique élevée et un transport plus facile des trous plutôt que des électrons [\[45\]](#)).

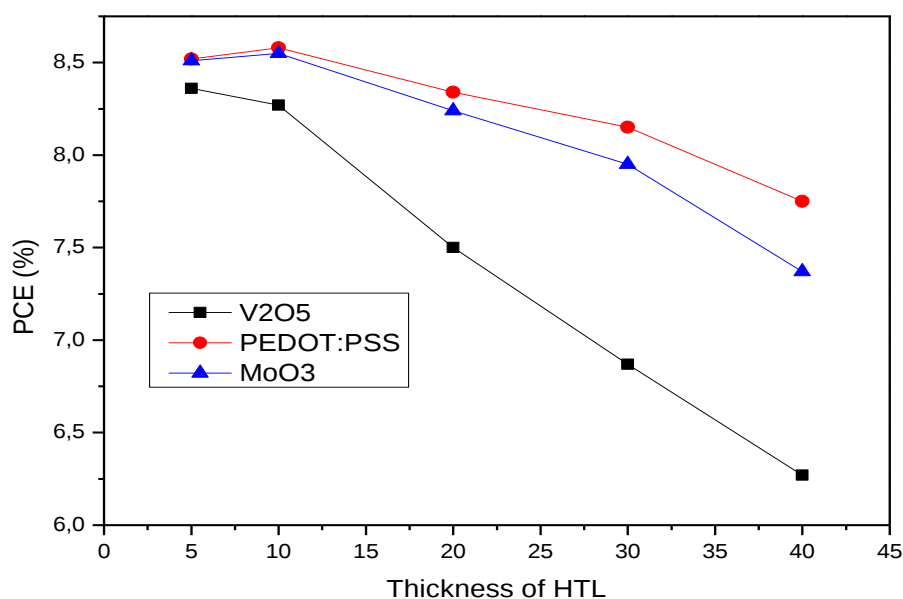


Figure 23. Effet de l'épaisseur de HTLs sur l'efficacité de la SCOI

2.3.2. Effet de la couche de transport d'électron

La cellule simulée est du type ITO/TiO_x/PTB7 : PC70BM/V₂O₅/Ag, l'épaisseur de la couche de transport d'électrons (ETL) varie de 10 à 40 nm avec un pas de 10 nm. La couche active PTB7 : PC70BM est 100 nm et V₂O₅ (HTL) est de 5 nm (Figure 24). Le meilleur résultat est donné pour une épaisseur de 20nm pour TiO_x avec un rendement de 8.36% (Tableau 12).

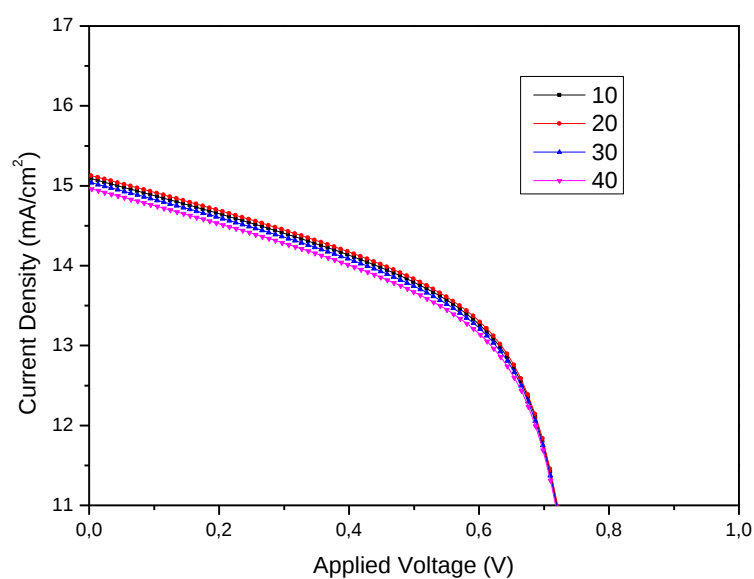


Figure 24. Densité de courant en fonction d'un voltage appliqué à différentes épaisseurs de ETL (TiO_x)

Tableau 12. Les paramètres de sortie pour différentes épaisseurs de ETL (TiO_x).

Epaisseur de ETL (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Efficacité (%)
10	0.843	15.09	65.55	8.34
20	0.843	15.13	65.55	8.36
30	0.842	15.04	65.53	8.31
40	0.842	14.96	65.55	8.26

La figure 25 montre l'effet de l'épaisseur des différentes couches de transport d'électrons ETLs sur le rendement de la cellule organique inversée. Les ETLs utilisés sont : TiOx, PCBM et ZnO. Le meilleur rendement est de 8.41 % avec une épaisseur de 10 nm pour ZnO.

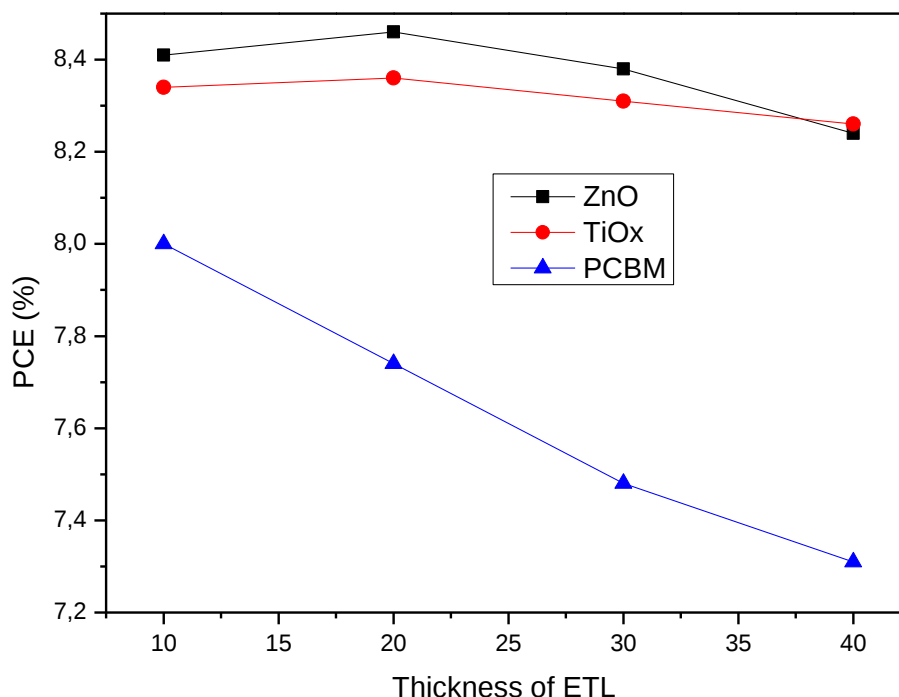


Figure 25. Effet de l'épaisseur de ETLs sur l'efficacité de la CSOi.

2.4. Effet des électrodes

La nature de l'électrode est un paramètre important qui doit être optimisé. Dans notre cas, deux électrodes différentes sont comparées : l'oxyde d'étain fluoré (FTO)/Ag et l'oxyde d'étain et d'indium (ITO)/Ag avec la même couche de matériau absorbant photo actif. La figure 26 et le tableau 13 montrent l'effet de l'électrode sur la caractéristique JV de la cellule simulée. La meilleure efficacité a été enregistrée avec FTO/Ag. Elle est de 8.60 %.

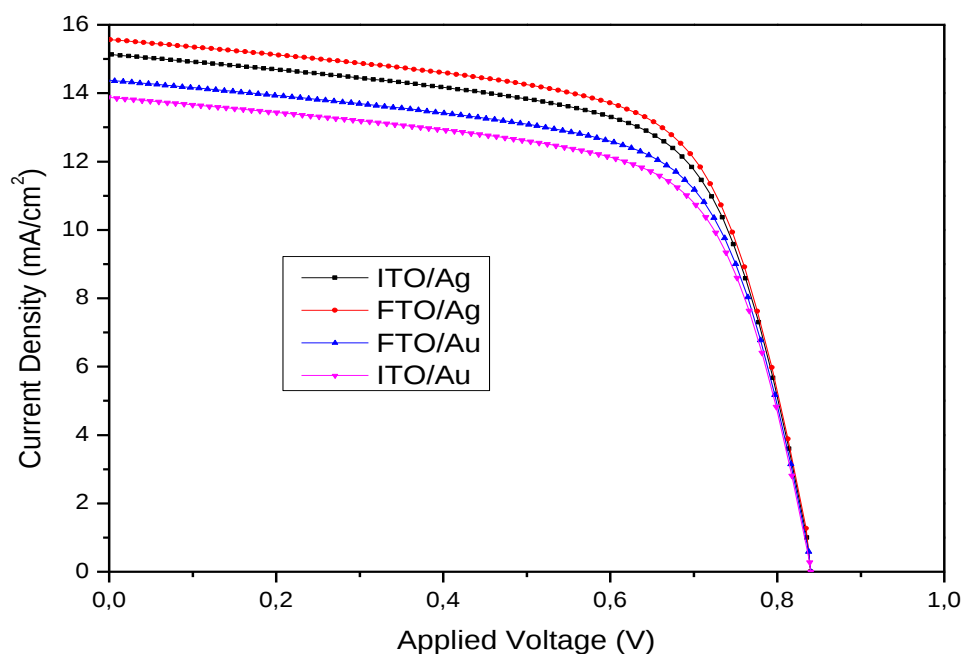


Figure 26. Densité de courant en fonction de la tension appliqué à différentes combinaisons d'électrodes.

Tableau 13. Performance de dispositive à différentes combinaisons d'électrodes

Electrode Combination	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Device efficiency (%)
FTO/Ag	0.843	15.57	65.52	8.60
FTO/Au	0.841	14.37	65.58	7.94
ITO/Ag	0.843	15.13	65.55	8.36
ITO/Au	0.840	13.87	65.58	7.65

3. Conclusion

Les cellules solaires organiques à hétérojonction en volume (BHJ), formées par l'interpénétration d'un polymère conjugué et de molécules accepteuses d'électrons, constituent une voie très prometteuse vers des cellules solaires flexibles et de bon marché.

Dans cette partie, la simulation électrique d'une cellule solaire à hétérojonction en volume inversée définie par ITO/ETL/PTB7:PC70BM/HTL/Ag est présentée et étudiée. L'utilisation du logiciel OghmaNano nous a permis de trouver l'efficacité maximale de puissance de conversion de la CSOI, en faisant varier l'épaisseur de différentes couches. Mais, également, le choix des matériaux utilisés comme couches de transport de trous (HTL) et d'électrons (ETL) influent sur les performances de la cellule. Les résultats montrent que les caractéristiques J-V sont affectées par différents paramètres tel que l'épaisseur de la couche active, ETL, HTL, ainsi que la température. Alors que l'efficacité de puissance de conversion peut être améliorée en ajustant l'épaisseur de ces différentes couches.

Références bibliographiques

- [1] H. Kallmann and M. Pope, 'Photovoltaic Effect in Organic Crystals', *J. Chem. Phys.*, vol. 30, no. 2, pp. 585–586, Feb. 1959, doi: 10.1063/1.1729992.
- [2] E. Bundgaard and F. C. Krebs, 'Low band gap polymers for organic photovoltaics', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 11, pp. 954–985, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.01.015.
- [3] Y. Zhao and W. Liang, 'Charge transfer in organic molecules for solar cells: theoretical perspective', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 1075–1087, Jan. 2012, doi: 10.1039/C1CS15207F.
- [4] C. W. Tang and A. C. Albrecht, 'Chlorophyll-a photovoltaic cells', *Nature*, vol. 254, no. 5500, Art. no. 5500, Apr. 1975, doi: 10.1038/254507a0.
- [5] I. B. Goldberg, H. R. Crowe, P. R. Newman, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, 'Electron spin resonance of polyacetylene and AsF₅-doped polyacetylene', *J. Chem. Phys.*, vol. 70, no. 3, pp. 1132–1136, Feb. 1979, doi: 10.1063/1.437613.
- [6] 'The Nobel Prize in Chemistry 1950 awarded jointly to O. Diels and K. Alder "for their discovery and development of the diene synthesis"', NobelPrize.org., <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1950/summary/>
- [7] C. W. Tang, 'Two-layer organic photovoltaic cell', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, Jan. 1986, doi: 10.1063/1.96937.
- [8] S. Sen and Dr. Md. R. Islam, 'Investigation of organic solar cell at different active layer thickness using electrical simulation', *IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP)*, vol. 10, no. 3, pp. 28–34, 2018.
- [9] J. M. J. Frchet and B. C. Thompson, vol. 47, pp. 58–77, 2008.
- [10] J. Bisquert and G. Garcia-Belmonte, 'On Voltage, Photovoltage, and Photocurrent in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells', *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 15, pp. 1950–1964, Aug. 2011, doi: 10.1021/jz2004864.
- [11] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, and J. Hou, 'Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 21, pp. 7148–7151, May 2017, doi: 10.1021/jacs.7b02677.
- [12] K. Sun, B. Zhao, V. Murugesan, A. Kumar, K. Zeng, J. Subbiah, and J. Ouyang, 'High-performance polymer solar cells with a conjugated zwitterion by solution processing or thermal deposition as the electron-collection interlayer', *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 45, pp. 24155–24165, Oct. 2012, doi: 10.1039/C2JM35221D.
- [13] J.-T. Chen and C.-S. Hsu, 'Conjugated polymernanostructures for organic solar cell applications', *Polym. Chem.*, pp. 2707–2722, (2011). doi:10.1039/c1py00275a.
- [14] M. Ghorab, A. Fattah, and M. Joodaki, 'Fundamentals of organic solar cells: A review on mobility issues and measurement methods', *Optik*, vol. 267, p. 169730, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.ijleo.2022.169730.

- [15] A. K. Mishra and R. K. Shukla, 'Simulation of photovoltaic material (donor blends PTB7:PC70BM) polymer for solar cell application', *Materials Today: Proceedings*, vol. 46, pp. 2288–2293, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.04.084.
- [16] Z. Jin, D. Gehrig, C. Dyer-Smith, E. J. Heilweil, F. Laquai, M. Bonn, and D. Turchinovich, 'Ultrafast Terahertz Photoconductivity of Photovoltaic Polymer–Fullerene Blends: A Comparative Study Correlated with Photovoltaic Device Performance', *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 21, pp. 3662–3668, Nov. 2014, doi: 10.1021/jz501890n.
- [17] Z. Li, G. Lakhwani, N. C. Greenham, and C. R. McNeill, 'Voltage-dependent photocurrent transients of PTB7:PC70BM solar cells: Experiment and numerical simulation', *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 3, p. 034502, Jul. 2013, doi: 10.1063/1.4813612.
- [18] L. Lu, Z. Luo, T. Xu, and L. Yu, 'Cooperative Plasmonic Effect of Ag and Au Nanoparticles on Enhancing Performance of Polymer Solar Cells', *Nano Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 59–64, Jan. 2013, doi: 10.1021/nl3034398.
- [19] S. Bensenouci, K. Rahmoun, and A. Aissat, 'Electrical simulation and optimization of organic photovoltaic cells based PTB7:PC70BM', vol. 20, no. 2, pp. 163–175, 2024, doi: 10.15251/JOR.2024.202.163.
- [20] F. J. Lim, A. Krishnamoorthy, and G. W. Ho, 'Device Stability and Light-Soaking Characteristics of High-Efficiency Benzodithiophene–Thienothiophene Copolymer-Based Inverted Organic Solar Cells with F-TiO_x Electron-Transport Layer', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 22, pp. 12119–12127, Jun. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b02383.
- [21] M.-F. Xu, X.-Z. Zhu, X.-B. Shi, J. Liang, Y. Jin, Z.-K. Wang, and L.-S. Liao, 'Plasmon Resonance Enhanced Optical Absorption in Inverted Polymer/Fullerene Solar Cells with Metal Nanoparticle-Doped Solution-Processable TiO₂ Layer', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 8, pp. 2935–2942, Apr. 2013, doi: 10.1021/am4001979.
- [22] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, and H. Yan, 'Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells', *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 5, p. 5293, Jul. 2014, doi:10.1038/ncomms6293.
- [23] J. Cruz-Gómez, G. I. García-Alvarado, M. Pal, S. A. Mayén-Hernández, F. De Moure-Flores, A. Sosa-Domínguez, R. Aruna-Devi, J. Santos-Cruz, 'Performance efficiency of an organic solar cell FTO:PTB7:PC70BM free of ITO and its degradation', *Optik*, vol. 247, p. 167961, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.167961.
- [24] K. Jahangir, G. A. Nowsherwan, S. S. Hussain, and S. Naseem, *ICRRD J. Int. Res. J. Scopus Stand. Acad. Res. J.2*, pp. 131–140, 2021.
- [25] G. T. Mola, W. E. Dlamini, and S. O. Oseni, 'Improving optical absorption bandwidth using bi-layer bulkheterojunction organic photoactive medium', *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 27, no. 11, pp. 11628–11633, Nov. 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5295-6.
- [26] L. Lu and L. Yu, 'Understanding Low Bandgap Polymer PTB7 and Optimizing Polymer Solar Cells Based on It', *Advanced Materials*, vol. 26, no. 26, pp. 4413–4430, 2014, doi: 10.1002/adma.201400384.

- [27] C. T. Howells, K. Marbou, H. Kim, K. J. Lee, B. Heinrich, S. J. Kim, and P. André, 'Enhanced organic solar cells efficiency through electronic and electro-optic effects resulting from charge transfers in polymer hole transport blends', *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 11, pp. 4252–4263, Mar. 2016, doi: 10.1039/C6TA00677A.
- [28] N. Singh, A. Chaudhary, S. Saxena, M. Saxena, and N. Rastogi, 'Electrical Simulation of Organic Solar Cell at Different Charge Carrier Mobility', *IOSR Journal of Applied Physics*, pp. 01–04, 2017.
- [29] Y. Jouane, *Apport des couches interfaciales à base d'oxyde de Zinc déposé par pulvérisation dans les performances des cellules photovoltaïques organiques compatibles avec des substrats flexibles*. Université Louis Pasteur - Strasbourg France, 2012.
- [30] O. Ourahmoun, 'Simulation of the Electrical Parameters of Organic Photovoltaic Cells under QUCS and GPVDM Software', *WSEAS TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS*, vol. 19, pp. 196–205, Sep. 2020, doi: 10.37394/23201.2020.19.22.
- [31] L. Sims, U. Hörmann, R. Hanfland, R. C. I. MacKenzie, F. R. Kogler, R. Steim, W. Brütting, and P. Schilinsky, 'Investigation of the s-shape caused by the hole selective layer in bulk heterojunction solar cells', *Organic Electronics*, vol. 15, no. 11, pp. 2862–2867, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.orgel.2014.08.010.
- [32] Y. Gao, R. C. I. MacKenzie, Y. Liu, B. Xu, P. H. M. van Loosdrecht, and W. Tian, 'Engineering Ultra Long Charge Carrier Lifetimes in Organic Electronic Devices at Room Temperature', *Advanced Materials Interfaces*, vol. 2, no. 4, p. 1400555, 2015, doi: 10.1002/admi.201400555.
- [33] Y. Liu, R. C. I. MacKenzie, B. Xu, Y. Gao, M. Gimeno-Fabra, D. Grant, P. H. M. van Loosdrecht, and W. Tian, 'Organic semiconductors with a charge carrier life time of over 2 hours at room temperature', *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 47, pp. 12260–12266, Nov. 2015, doi: 10.1039/C5TC02678D.
- [34] C.-C. Chueh, C.-Z. Li, and A. K.-Y. Jen, 'Recent progress and perspective in solution-processed Interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells', *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1160–1189, Apr. 2015, doi: 10.1039/C4EE03824J.
- [35] T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, H. Azimi, A. Seemann, K. Forberich, and C. J. Brabec, 'Fabrication, Optical Modeling, and Color Characterization of Semitransparent Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells in an Inverted Structure', *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 10, pp. 1592–1598, 2010, doi: 10.1002/adfm.201000176.
- [36] T.-Y. Chu, S.-W. Tsang, J. Zhou, P. G. Verly, J. Lu, S. Beaupré, and Y. Tao, 'High-efficiency inverted solar cells based on a low bandgap polymer with excellent air stability', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 96, pp. 155–159, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.09.042.
- [37] K. Wang, C. Liu, T. Meng, C. Yi, and X. Gong, 'Inverted organic photovoltaic cells', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 10, pp. 2937–2975, May 2016, doi: 10.1039/C5CS00831J.
- [38] J. Razzell-Hollis, J. Wade, W. C. Tsoi, Y. Soon, J. Durrant, and J.-S. Kim, 'Photochemical stability of high efficiency PTB7:PC70BM solar cell blends', *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 47, pp. 20189–20195, Nov. 2014, doi: 10.1039/C4TA05641H.

- [39] M. Jorgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, 'Stability/degradation of polymer solar cells', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 686–714, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2008.01.005.
- [40] T. Kuwabara, T. Nakayama, K. Uozumi, T. Yamaguchi, and K. Takahashi, 'Highly durable inverted-type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ITO and organic layer', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 11, pp. 1476–1482, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2008.06.012.
- [41] M. T. Greiner, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, and Z.-H. Lu, 'Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides', *Nature Mater*, vol. 11, no. 1, pp. 76–81, Jan. 2012, doi: 10.1038/nmat3159.
- [42] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, 'Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications', *Advanced Materials*, vol. 24, no. 40, pp. 5408–5427, 2012, doi: 10.1002/adma.201201630.
- [43] José G. Sánchez, 'High Efficient Inverted Polymer Solar Cells with Solution-Processed Electron Transport Layer', 2019.
- [44] S. Banerjee, S. K. Gupta, A. Singh, and A. Garg, 'Buffer layers in inverted organic solar cells and their impact on the interface and device characteristics: An experimental and modeling analysis', *Organic Electronics*, vol. 37, pp. 228–238, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.06.031.
- [45] S. Lattante, 'Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells', *Electronics*, vol. 3, no. 1, Art. no. 1, Mar. 2014, doi: 10.3390/electronics3010132.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail, nous avons été mené à étudier les caractéristiques et les paramètres de la structure d'une cellule photovoltaïque organique et de faire comprendre les phénomènes de conduction et de transport de charges. Parmi les structures les plus efficaces, on peut citer celles composées de mélanges de matériaux donneurs et accepteurs pour former des hétérojonctions en volume (BHJ). Les performances photovoltaïque, telles que la densité du courant J_{sc} , la tension V_{co} , le facteur de forme FF , le rendement η et l'efficacité quantique externe EQE ont été calculés à l'aide du logiciel de simulation OghmaNano.

Notre premier objectif était de donner et d'acquérir des connaissances de base sur ce nouveau type de cellules solaires photovoltaïques qui apparaissent comme une technologie alternative par rapport aux semi-conducteurs inorganiques.

En effet, les performances des cellules photovoltaïques organiques dépendent des matériaux semiconducteurs organiques utilisés dans les couches actives, type du donneur et de l'accepteur, des matériaux utilisés dans la fabrication des électrodes, de la structure et de l'architecture de la cellule. Dans le but d'améliorer ces performances, nous avons étudié différents paramètres tel que l'effet de l'épaisseur de la couche active, les couches anodiques où cathodiques ajoutées aux interfaces, l'effet de la température, l'effet de la résistance série et la nature de la cathode et de l'anode. Dans une première partie, nous avons défini les notions de base sur les propriétés générales des matériaux organiques conjugués en donnant un aperçu général sur le caractère semi-conducteur qui leur confère.

Dans une deuxième partie, pour simuler une cellule photovoltaïque organique, nous avons présenté les différents modèles utilisés dans la modélisation des structures d'hétérojonction en volume à base des matériaux organiques. Nous avons exposé ainsi les différentes équations fondamentales des semi-conducteurs qui sont utilisé dans la majorité des simulateurs de dispositifs semi-conducteurs. Pour notre simulation, le modèle du dispositif photovoltaïque organique choisi a été présenté.

Nous avons ensuite effectué une simulation numérique et l'optimisation d'une cellule solaire organique à base de PTB7:PC70BM. La première simulation est celle d'une structure conventionnelle tandis que, pour des raisons de stabilité et d'amélioration des performances

des cellules solaires organiques, la seconde présente une simulation d'une structure inversée. Les résultats simulés en fonction de différents paramètres tels que la température, l'effet de l'épaisseur des couches interfaciales HTL et l'ETL de la cellule sont étudiés. L'effet de la nature de différentes électrodes est ainsi discuté. Cette étude nous a montré que l'épaisseur de la couche tampon cathodique joue un rôle important dans l'amélioration de la photogénération du courant par la cellule, et donc de l'efficacité de la conversion. En outre, l'insertion des couches interfaciales est importante pour protéger la couche organique. Les simulations discutées dans cette partie ont montré clairement que l'ajout des couches interfaciales dans les cellules solaires organiques à hétérojonction en volume affecte fortement les caractéristiques optiques et électriques des dispositifs.

Comme perspectives, nous suggérons d'étudier les cellules tandem, qui admettent certains avantages par rapport aux cellules à hétérojonction en volume, et d'améliorer les performances, en étudiant l'influence de différents paramètres caractéristiques de ce type de cellules. Notons que l'avantage des cellules tandem est dû, essentiellement, à l'absorption complémentaire des sous-cellules qui présentent une densité optique plus élevée.



ANNEXES

ANNEXES

Publication internationale

Electrical simulation and optimization of organic photovoltaic cells based PTB7:PC70BM

S. Bensenouci ^a, K. Rahmoun ^a, A. Aissat ^{b,c*}

^a*Unit of Research on Materials and Renewable Energies, URMER, University of Tlemcen AbouBakr Belkaid, BP 119, Tlemcen 13000, Algeria*

^b*University of Ahmed Draia Adrar, Algeria*

^c*LATSI Laboratory, Faculty of Technology, University of Blida 1, Algeria*

This work presents electrical simulations and the optimization of the device structure ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC70BM/Al, using OghmaNano (Organic and hybrid Material Nano) software. The result analysis was given at different layer thickness and the best performance characteristics are obtained at 250 nm of the active layer. Then, the simulated results of different parameters such as charge carrier mobility, temperature and series resistance are investigated. Different structures of organic solar cells, the role of the interface layer used as a hole transport layer and the effect of electrodes are discussed. Finally, the energy level of the device is explained by the optical simulation and the optimized solar cell was proposed.

(Received December 9, 2023; Accepted March 15, 2024)

Keywords: Materials, Organic solar cells, PTB7: PCBM, Thickness, Detection

1. Introduction

Ternary organic solar cells (OSCs) have attracted wide attention in recent years. The first investigation of an OSC took place as early as 1959, the cell had a photovoltaic voltage of 200 mV with extremely low efficiency [1]. However, polymer-based photovoltaic devices exhibit low efficiencies compared to inorganic solar cells. Considered as a third generation of photovoltaic solar cells, organic solar cells have the potential to become serious competitors due to their many properties [2,3]. C.W. Tang [4] made one of the first organic solar cell in 1975 with a quite low efficiency. In 1979, Heeger, MacDiarmid and Shirakawa [5] have discovered that the conductivity of conjugated polymers can be increased by doping. Following to this contribution, they were awarded the Nobel Prize in chemistry in 2000. In 1986, the efficiency of the OSC reached is greater than 1% and electrical simulation achieved maximum efficiency of 13% [6,7]. An important development in organic PV came in the mid-1990s with the introduction of the bulk heterojunction (BHJ) device that has led to energy conversion efficiencies of about 5% [8]. In this device, an electron acceptor, generally a fullerene is used to improve morphology and processing, and a light absorbing polymer which is also a good hole carrier. In addition, each phase must be permanently connected for the transport of the respective charge carrier to separate electrodes [9]. So, the typical structure of an BHJ organic solar cell is constituted of a hole transport layer, generally poly (3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), is spin-coated on top of the anode. however, both hygroscopic and acidic with an associated reduction in device stability [10,11]. The active layer comprising the donor and the acceptor is sandwiched between the cathode and the hole transport layer (HTL) [12]. Using a bulk heterojunction based on the donor blends of Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-*b*]thiophenediyl}), (PTB7), and [6,6]-phenyl C71 butyric acid methyl ester (PC70BM) as active layer, the OSCs had great photovoltaic properties which are suitable for application in the light weight/flexible solar cell.

The active layer studied in this work, PTB7:PC70BM has achieved high performance power conversion efficiency in organic materials which has a potential lightweight, low cost, low band gap donor-acceptor polymer. This Donor blend polymer has shown an excellent charge

* Corresponding author: sakre23@yahoo.fr

<https://doi.org/10.15251/JOR.2024.202.163>

carrier life time, an absorption coefficient, and relatively a high carrier mobility [13]. However, the dependence of organic solar cell J-V characteristics at different active layer thickness is presented and the optimum active layer thickness is research to get the maximum efficiency using simulating software OghmaNano (Organic and hybrid Material Nano).

2. Theoretical analysis

OghmaNano is free general-purpose software for opto-electronic device simulation. This software has both electrical and optical model for accurate simulation [14,15]. The model solves all electrons, carrier continuity and drift-diffusion holes equations in the location space to describe the transport of charge carriers in the device. For the estimation of the electrostatic potential the Poisson's equation is also solves. In this model, the Shockley-Read-Hall (SRH) formalism is used to express recombination and carrier trapping, the distribution of trap states can be freely specified [16]. The basic equations used in this model are as followed.

$$\frac{\partial}{\partial x} \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \frac{\partial \phi}{\partial x} = q \cdot (n - p) \quad (1)$$

$$J_n = q \mu_e n \frac{\partial E_c}{\partial x} + q D_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2)$$

$$J_p = q \mu_p p \frac{\partial E_v}{\partial x} - q D_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (3)$$

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} = q \left(R_n - G + \frac{\partial n}{\partial t} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial J_p}{\partial x} = -q \left(R_p - G + \frac{\partial p}{\partial t} \right) \quad (5)$$

where q is the elementary charge, ϵ_0 , ϵ_r are the free and relative spacepermittivity respectively, n , p are the free electron and hole concentration, μ_e , μ_p are the electron and hole mobility, D_n , D_p are the electron and hole diffusion coefficient and R_n , R_p are the net recombination rate for electrons and holes. G is the free carrier generation rate.

In this model, there are two types of electrons (holes), free electrons (holes) and trapped electrons (holes). Free electrons (holes) have a finite mobility and trapped electrons (holes) cannot move at all and have a mobility of zero. To calculate the average mobility, the ratio of free to trapped carriers and multiply it by the free carrier mobility was taking as followed.

$$\mu_e(n) = \frac{\mu_{0,e} n_{free}}{n_{free} + n_{trap}} \quad (6)$$

$$\mu_p(n) = \frac{\mu_{0,p} p_{free}}{p_{free} + p_{trap}} \quad (7)$$

where $\mu_{0,e}$ and $\mu_{0,p}$ are the electron/hole mobility edge, n_{free} , n_{trap} are the density of free and trapped electron, p_{free} , p_{trap} are the density of free and trapped hole respectively.

The bulk heterojunction (BHJ) solar cell simulated has a structure: ITO/PEDOT: PSS/PTB7:PC70BM/Al. This BHJ organic solar cell device contains four layers. The front contact transparent layer is ITO of thickness 100nm, the polymer contact layer or hole transport layer (HTL) is PEDOT: PSS of thickness 20nm, the metal back contact layer is Aluminum of thickness 100nm, the active layer is the mixture of fullerene PC70BM and the conjugated polymer PTB7 [17-19]. The thickness of the active layer is ranges from 50nm to 300nm by a step of 50. The efficiencies corresponding to each thickness are noted. The electrical parameters like open circuit voltage (V_{oc}), short circuit current density (J_{sc}), and fill factor (FF) are determined. We can add or remove any of these layers. According to the analysis, the thickness, the material and layer type can be changed. As shown in Table 1, electrical and optical parameters, used in this simulation, were selected from OghmaNano database and literature, at 300K as operating temperature.

Table 1. Active Layer Parameters set in simulation.

Parameters	
Electron trap density ($\text{m}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	3.8×10^{26}
Hole trap density ($\text{m}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	1.45×10^{25}
Electron tail slope (eV)	0.04
Hole tail slope (eV)	0.06
Electron mobility ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}$)	2.48×10^{-7}
Hole mobility ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}$)	2.48×10^{-7}
Relative permittivity (au)	3.8
Number of traps bands	20
Free electron to trapped electron (m^{-2})	2.5×10^{-20}
Trapped electron to free hole (m^{-2})	1.32×10^{-22}
Trapped hole to free electron (m^{-2})	4.67×10^{-26}
Free hole to trapped hole (m^{-2})	4.86×10^{22}
Effective density of free electron states (m^{-3})	1.28×10^{27}
Effective density of free hole states (m^{-3})	2.86×10^{25}
χ (eV)	3.8
E_g (eV)	1.1

3. Results and discussions

One of the different parameters which can increase the productivity in OSC is the layer thickness for a specific structure. In this research, the electrical simulation for different thickness is variable of the active layer while all other parameters are the same. The structure of the OSC studies in this work modeled in Fig.1 and Table 2 presents the result obtained by OghmaNano simulation.

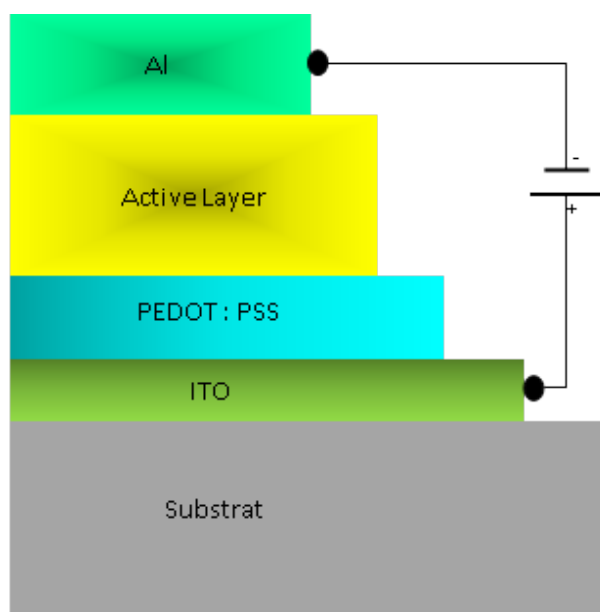


Fig.1. Typical structure modeling of an BHJ organic solar cell.

Table 2. Output parameters at different thickness of active layer.

Thickness (nm)	$V_{oc}(V)$	$J_{sc} (mA/cm^2)$	FF(%)	PCE (%)
50	0.620	-6.01	77.57	2.89
100	0.623	-10.82	75.43	5.08
150	0.609	-10.22	72.26	4.50
200	0.607	-11.68	68.29	4.84
250	0.605	-12.91	65.41	5.11
300	0.600	-12.49	62.56	4.69

The absorbance of PTB7: PC70BM is presented in Fig. 2. The device shows better absorption in visible spectra. Our results are compared with experimental [20] using FTO instead of ITO, the maximum of photons is absorbed in the range between 400 and 800 nm, and we notice that photons absorption is carried out in the active layer. The External Quantum Efficiency (EQE) calculated by OghmaNano software is shown in Fig.3; the EQE follows the absorption in the visible part of the spectrum, while they show an anti-symbatic behavior in the UV. This indicates that photons in the UV hardly contribute to the measured J_{sc} .

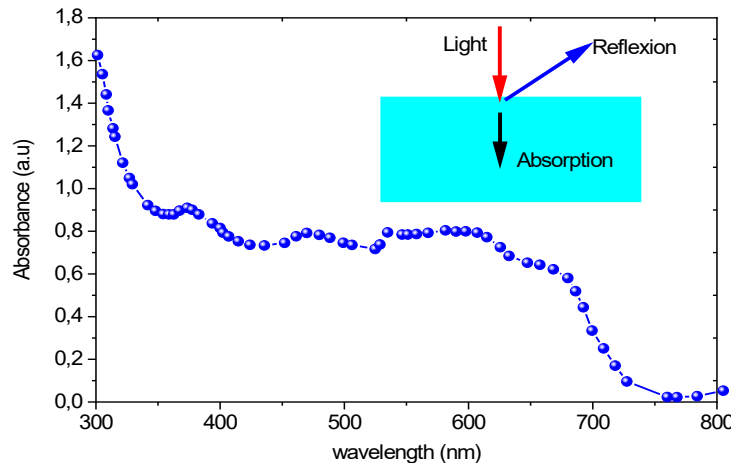


Fig.2. Absorbance of PTB7: PC70BM.

The J-V characteristics as a function of the thickness of the active layer are presented in Fig.4. In this analysis, the best J-V characteristic is obtained at 250 nm active layer thicknesses; the increase in thickness causes a drop in open circuit voltage due to the high recombination rate. When the thickness of the active layer increases the fill factor degrades, it is due to the increase of internal power depletion [21].

In order to validate our simulation on the solar cell performance, a device with PEDOT: PSS as HTM was simulated and compared with reported experimental [22-24] (table 3). This simulation results and those obtained experimentally by ref [22], are nearby with an efficiency difference $\Delta PCE=0.01$.

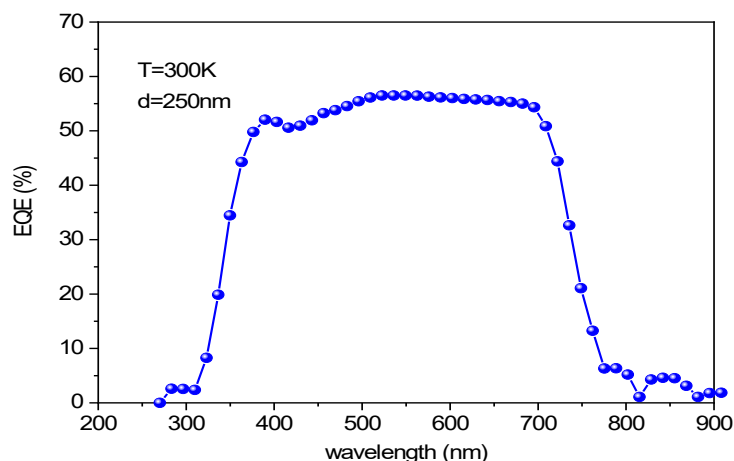


Fig.3. EQE spectra of ITO/PEDOT:PSS/PTB7 : PC70BM/Al d=250nm.

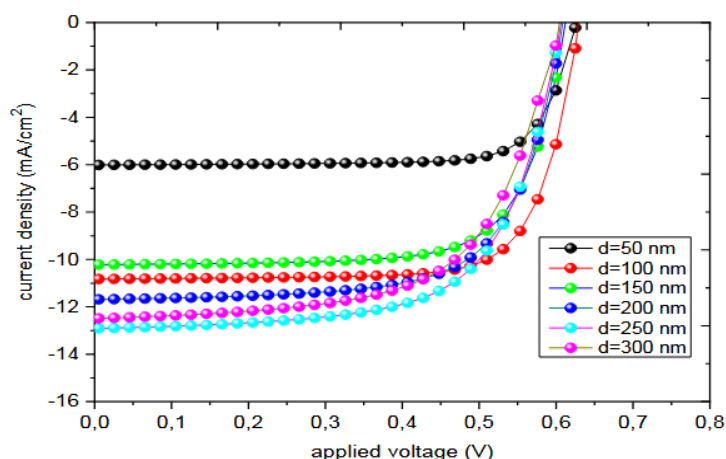


Fig. 4. J-V characteristic for different active layer thickness.

The J-V characteristics as a function of the thickness of the active layer are presented in Fig.4. In this analysis, the best J-V characteristic is obtained at 250 nm active layer thicknesses; the increase in thickness causes a drop in open circuit voltage due to the high recombination rate. When the thickness of the active layer increases the fill factor degrades, it is due to the increase of internal power depletion [21].

In order to validate our simulation on the solar cell performance, a device with PEDOT:PSS as HTM was simulated and compared with reported experimental [22-24] (table 3). This simulation results and those obtained experimentally by ref [22], are nearby with an efficiency difference $\Delta PCE=0.01$.

Organic solar cells have two processes, extraction and recombination of charge carriers, these two processes are driven by the mobility of the charge carrier. increasing the mobility of charge carriers would have a positive effect on transport, and facilitating extraction, but on the other hand it increases bimolecular recombination [25]. At the donor-acceptor hetero junction, the photo-generated excitons are dissociated into electrons and holes. It is considered that the excitons dissociation probability is high enough that their concentration at the donor acceptor interface is zero. So, only the excitons generated with a distance of diffusion length from the hetero junction can contribute to the photo-current generation [26]. The effect of charge carrier mobility on V_{oc} , J_{sc} , FF and the power conversion efficiency (PCE) is shown in table 4. The dependence of solar

cell J-V characteristics on charge carrier mobility is presented in Fig.5. The best solar cell efficiencies are achieved at the mobility of $2.48 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

Table 3. Simulated and measured solar cell J-V parameters.

	$V_{oc}(\text{V})$	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF(%)	PCE (%)
ref [22]	0.77	- 9.70	40.00	2.97
ref [23]	0.58	- 14.10	62.40	5.10
ref [24]	0.67	- 15.94	67.20	7.18
This work	0.61	- 12.91	65.41	5.11

Table 4. Output parameters at different charge carrier mobility.

Mobility (m^2/Vs)	$V_{oc}(\text{V})$	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF (%)	PCE (%)
2.48×10^{-4}	0.54	-13.09	78.01	5.55
2.48×10^{-5}	0.59	-13.09	78.22	6.01
2.48×10^{-6}	0.60	-13.08	76.10	5.99
2.48×10^{-7}	0.61	-12.91	65.41	5.11

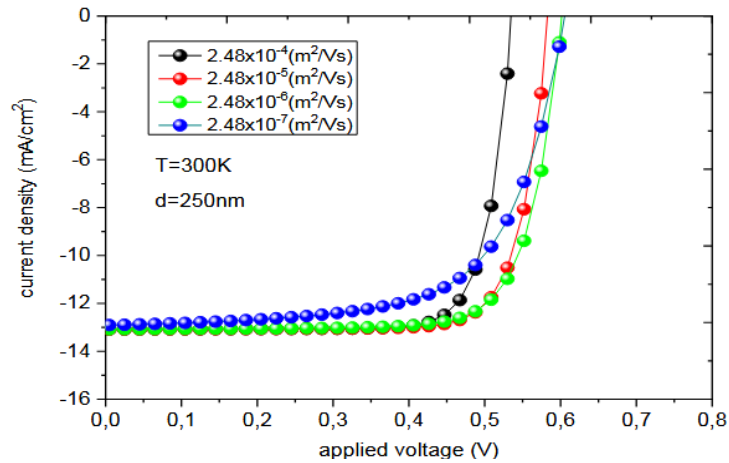


Fig. 5. Effect of charge carrier mobility on the J-V characteristic.

Table 5 presents the variation of V_{oc} , J_{sc} , FF and PCE of bends PTB7:PC70BM at different temperatures with a thickness of 250nm. Figure 6 (a,b) shows the temperature effect on the output parameters of the simulated solar cell. We report that increasing temperature causes variations in J_{sc} , V_{oc} , FF and PCE. The increase in temperature causes a decrease in open circuit voltage. On the other hand, the impact of the temperature on the current density is negligible (fig 6.a). Fig 6.b shows the effect of temperature on form factor and quantum efficiency. When the temperature varies from $\Delta T=60\text{K}$, we had a relative increase in FF equal to 4.8% and a relative decrease in efficiency which is equal to 3.8%.

Table 5. Variation of power conversion efficiency of donor blends PTB7: PC70BM polymer at different temperatures.

Temperature (K)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
270	0.64	-12.78	63.31	5.17
285	0.62	-12.86	64.42	5.15
300	0.60	-12.91	65.41	5.11
315	0.59	-12.95	65.99	5.03
330	0.57	-12.98	66.61	4.95
345	0.56	-13.00	66.82	4.83
360	0.54	-13.02	66.67	4.69
370	0.53	-13.03	66.88	4.60
380	0.52	-13.03	66.47	4.49

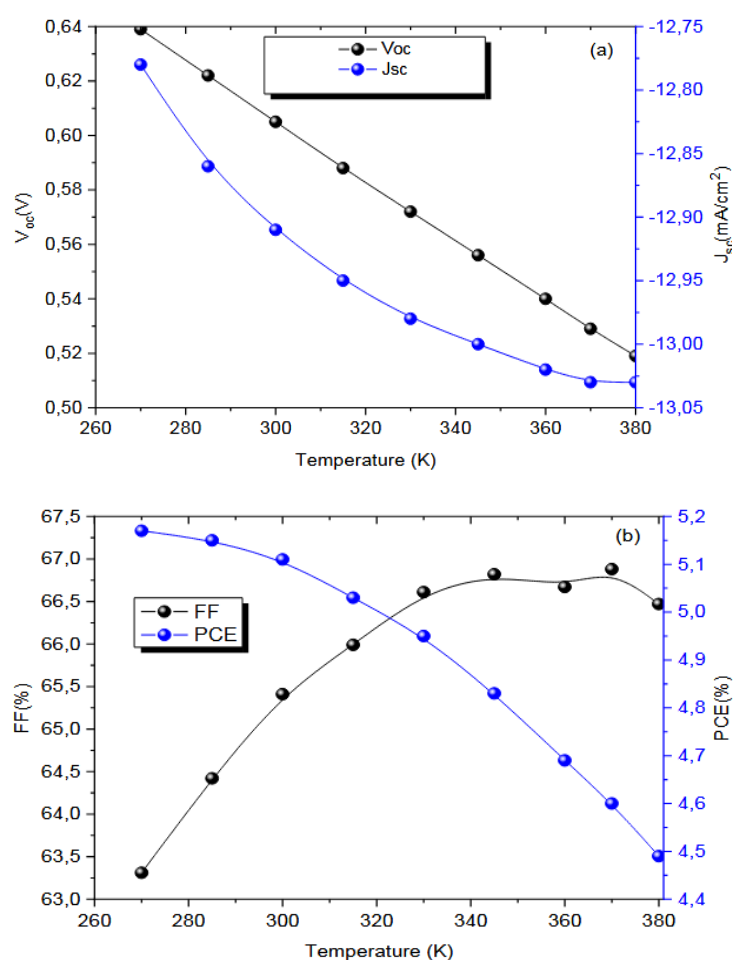


Fig.6. (a,b). The variation of a) Open-circuit voltage, short-circuits current density b) conversion efficiency, and fill factor (%) by varying the temperature.

Series resistance is one of the parameters governing the operation of an organic solar cell. Fig. 7 shows simulations of the effect of the variation of R_s on the J-V characteristics of the structure based on PTB7:PC70BM, present the effect of the series resistance on the characteristic parameters of the cell. The resistance series strongly affect the efficiency and the performance of the device through reduction of the fill factor. The best organic solar cells are those with low series resistance.

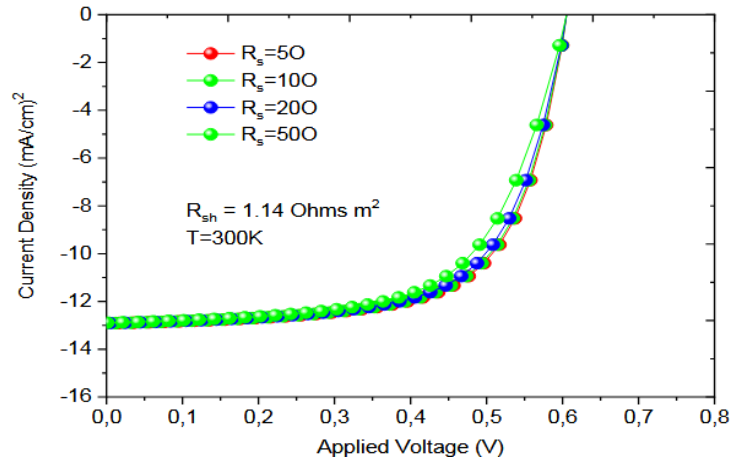


Fig.7. The effect of series resistance on J - V characteristics.

The integration of interfacial layers in organic photovoltaic cells remains a very delicate point in the development of organic photovoltaic cells. To realize the best configuration of these devices, it is a question of finding the right combination between: (i) the materials (interfaces with the cathode and the anode), (ii) the structure of the device (conventional or inverted), (iii) and manufacturing processes [27].

The interfacial layers were integrated into the organic devices to select the charges extracted from the active layer and to collect them at the electrodes according to their polarity [28]. The influence of the thickness of both PTB7:PC70BM and HTMs layers on the performance of the solar cell are shown in Fig.8 (a,b,c,d).

The influence of the PTB7:PC70BM thickness and HTM layers on the solar cell performance is shown in figure 8 (a,b,c). The increase in the thickness of the absorbent layer (d) induces a reduction in the open circuit voltage V_{oc} (Fig 8.a). Also, the increase in d causes a significant augment the short-circuit current density J_{sc} (fig 8.b). In figure 8.c the thickness d effect on the form factor FF has been simulated, we notice that the evolution of the thickness d decreases the fill factor (FF). In figure 8.d, the thickness d influence on the efficiency (PCE) has been taken into consideration. This simulation shows us when the thickness d varies from 50nm to 300nm the output parameters J_{sc} , V_{oc} , FF and PCE reach 12.76mA/cm², 0.6V, 62.48% and 4.76% respectively. We notice that this study allows us to optimize the structure of the solar cell presented. The optimized structure corresponds to d=250nm, with PCE= 5.17%.

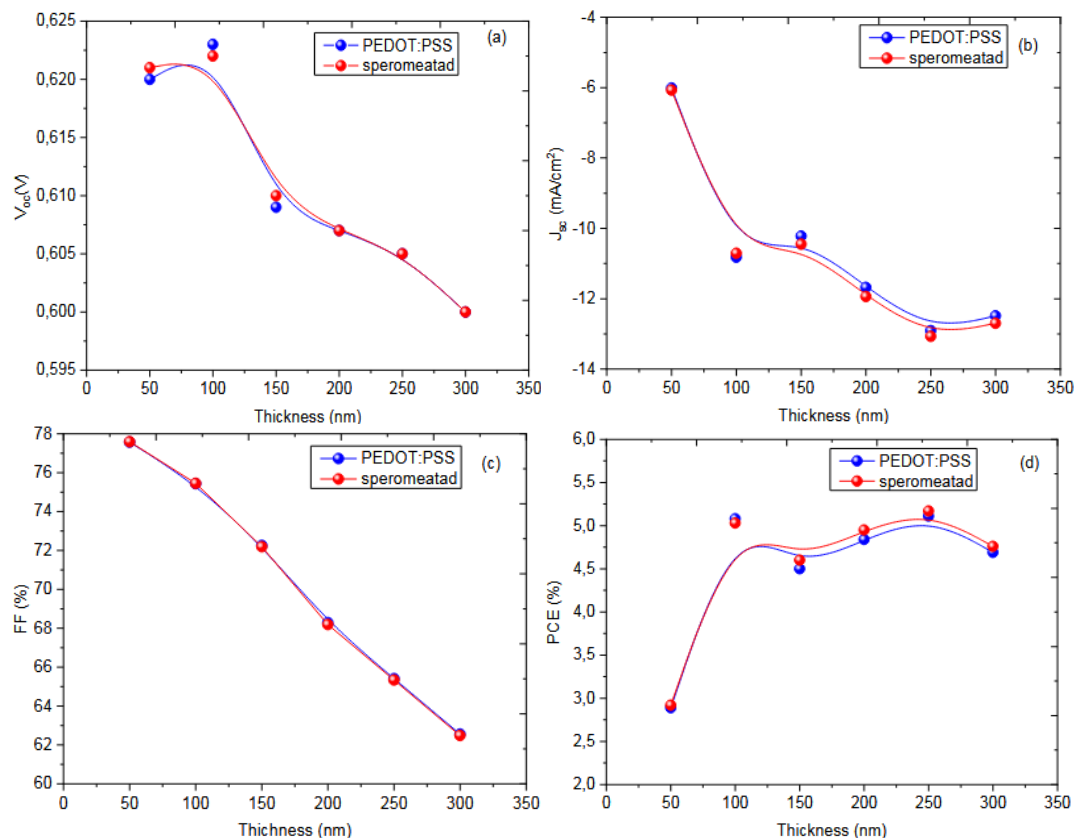


Fig. 8. (a,b,c,d). a) Open-circuit voltage (V_{oc}), b) short-circuit current density (J_{sc}), c) FF (%), d) PCE (%), via active layer thickness (nm) using PEDOT:PSS and Spiro-MeOTAD HTL.

Figure 9 illustrates the thickness (d) effect on the proposed solar cell efficiency for different thicknesses of the PEDOT layer (D). When the thickness d varies from 50 to 300nm we detect that the PCE varies from 3 to 4.70% with D=10nm, that is to say we had an increase in efficiency around 1.70%. For the optimal structure which corresponds to d=250nm and by varying the thickness D from 10 to 50nm the efficiency of the solar cell decreases from 5.15 to 4.76, that is to say we had losses of $\Delta PCE = 0.39\%$ that is to say relative losses of 7.57%. So to optimize the performance of the proposed solar cell, we have to find a compromise between the two thicknesses d and D.

Figure 10 illustrates the variation of the solar cell efficiency as a function of the thickness of the active layer (d) for several thicknesses of the Spiro-MeOTAD layer (e) with D=20nm. By varying the thickness (e) from 10 to 50nm with D=20nm and d=250nm, the efficiency of the solar cell decreases from 15.15 to 4.97, under these conditions we had losses of $\Delta PCE=0.18\%$, this that is to say relative losses around 3.50%. This part of our work allows us to find a compromise between the thicknesses d, D and e in order to create a high-performance solar cell.

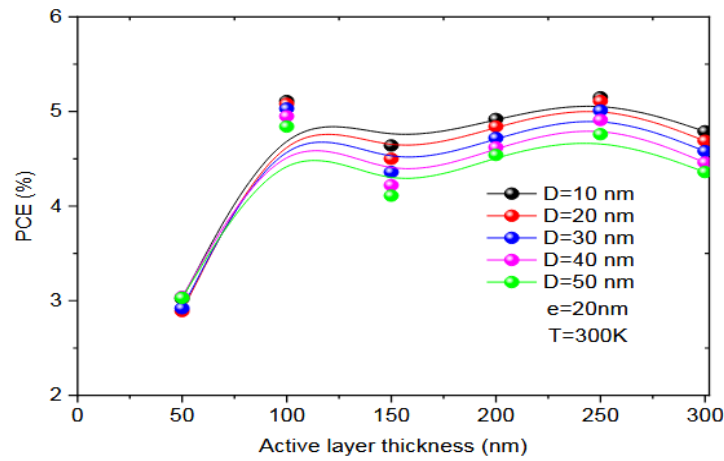


Fig.9. The thickness active layer (d) effect on the efficiency of the solar cell, for $e=20\text{nm}$, $T=300\text{K}$.

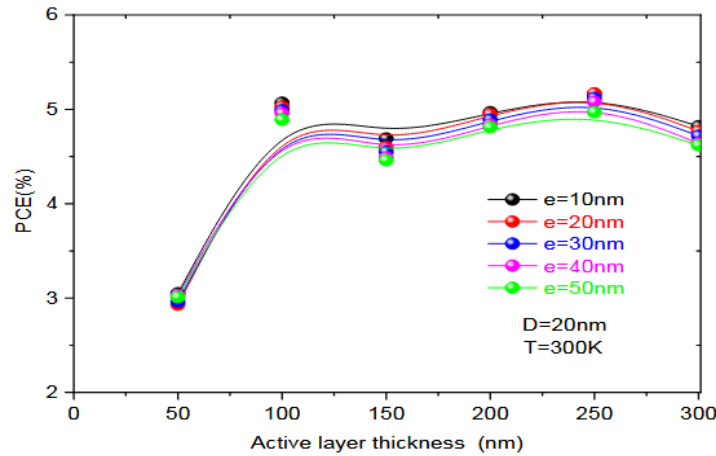


Fig.10. The thickness active layer (d) effect on the efficiency of the solar cell, for $D=20\text{nm}$, $T=300\text{K}$.

The spectral distribution of incident photons and the absorbed photons in the device shown in the Fig. 11, Fig.12 explain corresponding energy band gap of the intermediate layers of the device. OghmaNano will always perform an optical simulation if the light intensity is not set to zero, but it will not dump all the information it calculates to disk as this is too slow, therefore there is an optical simulation window to explore the optical performance of the device in more detail [29-31]. The emission input AM 1.5G solar spectrum was used in the optical device simulation, PTB7:PC70BM solar cell works in the visible region for the energy conversion.

The obtained results which allow showing the electrode nature influence on electric device performance are summarized in Table 6 and the best results are obtained with FTO/Ag OPV cell. From the simulation of different parameters, the best performance is obtained for the structure FTO (100nm)/Spiro-MeOTAD (20nm)/PTB7:PC70BM (250nm)/Ag (100nm) with PCE of 5.20%. The J(V) characteristic of the optimized cell is given in Fig.13. The obtained optimum parameters V_{oc} , J_{sc} , FF and P_{max} of the solar cell are 0.60V, 13.14mA/cm², 65.3% and 7.95 watts respectively.

Table 6. Device performance with different electrode pairs.

Electrode	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
ITO/Al	0.605	-13.07	65.34	5.17
FTO/Ag	0.605	-13.14	65.33	5.20
FTO/Au	0.605	-13.09	65.31	5.18

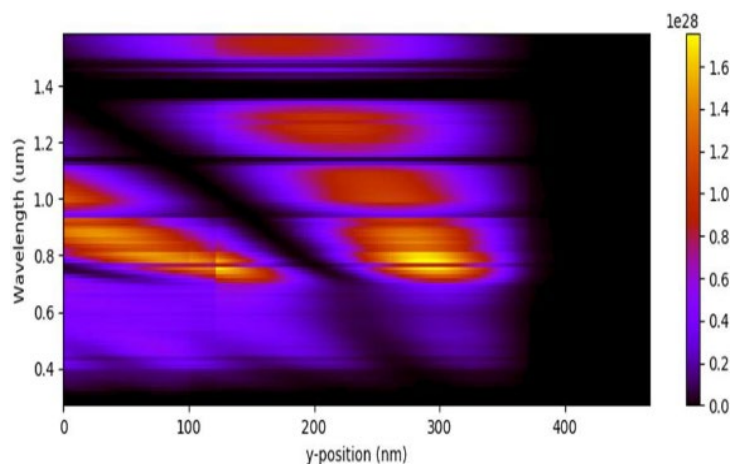


Fig. 11. Spectral distributions of incident photons of the donor blend PTB7:PC70BM polymer solar cell.

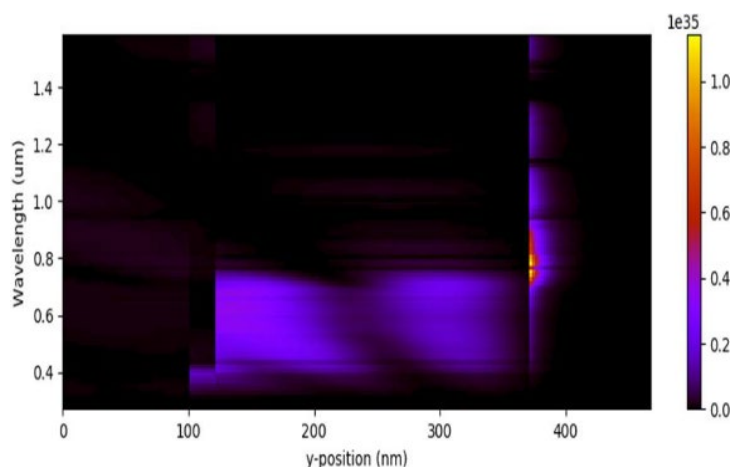


Fig. 12. Spectral distributions of absorbed photons of the donor blend PTB7:PC70BM polymer solar cell.

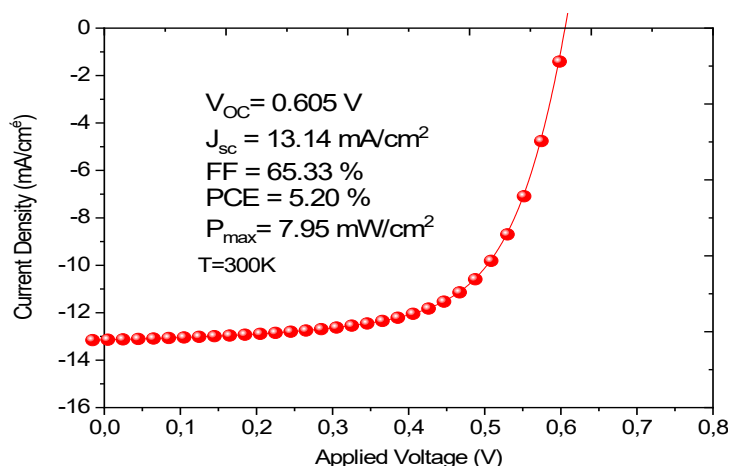


Fig. 13. Optimized Cell FTO/Spiro-MeOTAD(20nm)/PTB7:PC70BM(250nm)/Ag.

4. Conclusion

In this work, the electrical simulation and optimization of organic solar cells using OghmaNano software is presented with the device structure ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC70BM/Al. The effect of the layer thickness and different electrical parameters such as charge carrier mobility, the temperature of the cell and series resistance are investigated. The best of J-V characteristic is obtained at 250 nm active layer thickness. The analysis of different structures of organic solar cells simulated and the role of the interface layer used as a hole transport layer and the effect of different electrodes allowed us to choose an optimized structure with suitable interface materials. The FTO/ Spiro-MeOTAD (20nm)/PTB7:PC70BM(250nm)/Ag optimized solar cell gave the following output parameters; $J_{sc}=13.14 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.60\text{V}$, $FF=65.3\%$ and $PCE=5.20\%$. Future work consists of improving the organic solar cells performances, using new organic materials based on inverted structures.

Acknowledgements

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] H. Kallmann, M. Pope, J. Chem. Phys., 30 (1959) 585-586; <https://doi.org/10.1063/1.1729992>
- [2] E. Bundgaard, F. C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91(11), (2007) 954-985; <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.01.015>
- [3] Y. Zhao, W. Liang, Chem. Soc. Rev., 41(3)(2012),1075-1087; <https://doi.org/10.1039/C1CS15207F>
- [4] C. W. Tang, A. C. Albrecht, Nature, 254, 507-509(1975); <https://doi.org/10.1038/254507a0>
- [5] I. B. Goldberg, H. R. Crowe, P. R. Newman, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, J. Chem. Phys., 70(1979) 1132-1136; <https://doi.org/10.1063/1.437613>
- [6] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48(1986)183-185; <https://doi.org/10.1063/1.96937>
- [7] S. Sen, R. Islam, IOSR J. Appl. Phys. IOSR-JAP, 10 (2018)28-34
- [8] J. M. J. Frchet, B. C. Thompson, Chem. Int. Ed. 2008, 47, 58-77; <https://doi.org/10.1002/anie.200702506>
- [9] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, J. Phys. Chem. Lett., 2, 2011, 1950-1964;

<https://doi.org/10.1021/jz2004864>

- [10] K. Sun, B. Zhao, V. Murugesan, A. Kumar, K. Zeng, J. Subbiah, W. H. Wallace, J. David, Ouyang, J. Mater. Chem.22 (2012), 24155-24165; <https://doi.org/10.1039/c2jm35221d>
- [11] J.-T. Chen, C.-S. Hsu, Polym. Chem. 2,(2011) 2707-2722;<https://doi.org/10.1039/c1py00275a>
- [12] M. Ghorab, A. Fattah, M. Joodaki, Optik 267 (2022) 169730;<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169730>
- [13] A. K. Mishra, R. K. Shukla, Mater. Today Proc.. 46 (2021) 2288-2293; <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.084>
- [14] M. Sittirak, J. Ponrat, K. Thubthong, P. Kumnorkaew, J. Lek-Uthai, Y. Infahsaeng, J. Phys. Conf. Ser.1380 (2019) 012146; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1380/1/012146>
- [15] A. Hima,A. K. LeKhouimes, A. Rezzoug, M. BenYahkem, A. Khechekhouché I. Kemerchou, Int. J. Energ. 4 (2019) 56-59; <https://doi.org/10.47238/ijeca.v4i1.92>
- [16] R. C. I. MacKenzie, T. Kirchartz, G. F. A. Dibb, J. Nelson, J. Phys. Chem. C. 115 (2011)9806-9813; <https://doi.org/10.1021/jp200234m>
- [17] Z. Jin, D. Gehrig, C. Dyer-Smith, E. J. Heilweil, F. Laquai, M. Bonn, D. Turchinovich, J. Phys. Chem. Lett.5 (2014) 3662-3668; <https://doi.org/10.1021/jz501890n>
- [18] Z. Li, G. Lakhwani, N. C. Greenham, C. R. McNeill, J. Appl. Phys. 114(2013) 034502; <https://doi.org/10.1063/1.4813612>
- [19] L. Lu, Z. Luo, T. Xu, L. Yu, Nano Lett., 13(2013) 59-64;<https://doi.org/10.1021/nl3034398>
- [19] I. Etxebarría, A. Guerrero, J. Albero, G. García-Belmonte, E. Palomares, R. Pacios, Org. Electron. 15(2014) 2756-2762; <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.08.008>
- [20]J. C. Gomez, G.I. G. Alvarado, M. Pal , S.A. M. Hernandez , F. D. M. Flores, A. S. Domínguez, R. A. Devi, J. S. Cruz, Optik 247 (2021) 167961;<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167961>
- [21] K. Jahangir, G. A. Nowsherwan, S. S. Hussain, S. Riaz, S. Naseem, ICRRD J. Int. Res. J. Scopus Stand. Acad. Res. J.2 (2021) 131-140;<https://doi.org/10.53272/icrrd.v2i3.4>
- [22] G. T. Mola, W. E. Dlamini, S. O. Oseni, J Mater Sci: Mater Electron.27(2016) 11628-11633; <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5295-6>
- [23] L. Lu, L. Yu, Adv. Mater.26 (2014) 4413-4430;<https://doi.org/10.1002/adma.201400384>
- [24] C. T. Howells, K. Marbou, H. Kim, K. J. Lee, B. Heinrich, S. J. Kim, A. Nakao, T. Aoyama, S. Furukawa, J. H. Kim, E. Kim, F. Mathevet, S. Mery, I. D.W. Samuel, A. Al Ghaferi, M. S. Dahlem, M. Uchiyama, S. Y. Kim, J. W. Wu, J. C. Ribierre, C. Adachi, D. W. Kim, P. André, Journal of Materials Chemistry A,4 (2016)42521-4253;<https://doi.org/10.1039/C6TA00677A>
- [25] N. Singh, A. Chaudhary, S. Saxena, M. Saxena, N. Rastogi, IOSR Journal of Applied Physics, 9(2017) 01-04; <https://doi.org/10.9790/4861-0902020104>
- [26] N. Rastogi, N. Singh, S. Saxena, Universal Journal of Materials Science, 5 (2017) 83-87; <https://doi.org/10.13189/ujms.2017.050401>
- [27] Y. Jouane, Theses, Université Louis Pasteur - Strasbourg France, 2012.
- [28] Z. Yin, J. Wei, Q. Zheng, Adv.Sci. 3, (2016), 1500362
- [29] L. Sims, U. Hörmann, R. Hanfland, R. C. I. MacKenzie, F. R. Kogler, R. Steim P. Schilinsky, Org. Electron., 15 (2014) 2862-2867;<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.08.010>
- [30] Y. Gao, R. C. I. MacKenzie, Y. Liu, B. Xu, P. H. M. van Loosdrecht, W. Tian, Adv. Mater. Interfaces 2 (2015) 1400555; <https://doi.org/10.1002/admi.201400555>
- [31] Y. Liu, R.C.I. MacKenzie, B. Xu, Y. Gao, M. Gimeno-Fabra, D. Grant, P. H. M. van Loosdrecht, T. Wenjing, J. Mater. Chem. C. 3 (2015) 12260-12266; <https://doi.org/10.1039/C5TC02678D>

ملخص

الهدف من هذا العمل هو المحاكاة العددية وتحسين الخلايا الكهروضوئية العضوية حيث تتمتع هذه الفئة من المواد الكهروضوئية بخصائص مهمة جدًا، من حيث المرونة وإمكانية إنتاجها بمساحات كبيرة. وهذا يقودنا إلى دراسة خصائص ومعلومات الخلية الكهروضوئية العضوية وتقديم فهم لظاهرة التوصيل ونقل الشحنة.

من جهة أخرى يهدف هذا العمل إلى فحص المعلومات المختلفة بهدف تحسين أداء الخلية الكهروضوئية العضوية كتأثير سمك الطبقة النشطة والطبقات الأنودية أو الكاثودية المضافة إلى الواجهات بالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة والمقاومة المتسلسلة واختيار الكاثود والأنود. ولهذا السبب، أجرينا محاكاة عددية وتحسينًا للخلية استنادًا إلى PTB7:PC70BM الشمسية العضوية.

لقد أتاحت لنا النتائج التي تم تحقيقها إلى دراسة المعلومات الكهربائية المختلفة التي تؤثر بشدة على الخصائص البصرية وخصائص الجهاز.

الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية العضوية، المحاكاة، المردودية

Résumé

L'objectif de ce travail est la simulation numérique et l'optimisation des cellules solaires organiques (CSOs). Cette classe de matériaux photovoltaïques présentent des propriétés très importantes notamment dans leur flexibilité et la possibilité d'être réalisées avec de grandes surfaces. Ceci nous a mené à étudier les caractéristiques et les paramètres d'une cellule CSO et de donner une compréhension des phénomènes de conduction et de transport de charges. Dans le but d'améliorer les performances des CSOs, nous avons examiné les différents paramètres tel que l'effet de l'épaisseur de la couche active, les couches anodiques ou cathodiques ajoutées aux interfaces, l'effet de la température, l'effet de la résistance série et le choix de la cathode et l'anode. Comme modèle de CSOs, nous avons étudié une cellule à base de PTB7:PC70BM.

Les résultats réalisés nous ont permis d'étudier les différents paramètres qui affecte fortement sur les caractéristiques optiques et électriques des dispositifs.

Mots clés : cellules solaires organiques, simulation, hétérojonction en volume, PTB7:PC70BM, rendement.

Abstract

The objective of this work is the numerical simulation and optimization of organic solar cells (OSCs). This class of photovoltaic materials has very important properties, particularly in their flexibility and the possibility of being produced with large surfaces. This leads us to study the characteristics and parameters of an OSC cell and provides an understanding of the conduction and charge transport phenomena. In purpose to ameliorate the OSC performances, we examine different parameters such as the thickness effect of the active layer, the anodic or cathodic layers added to the interfaces, temperature and series resistance effects, and cathode and anode choice. As a model of OSCs, we studied a cell based on PTB7:PC70BM.

The results achieved allowed us to study different electrical parameters which strongly affect the optical and device characteristics.

Key words: organic solar cells, simulation, Bulk heterojunction, PTB7:PC70BM, efficiency.