



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM**  
**FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE**

N° D'ORDRE : D.../2019

**THESE**

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN- SCIENCES  
SPECIALITE: GENIE-ELECTRIQUE

Par

**BENDENIA Chahrazed**

**ETUDE ET SIMULATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES  
ET OPTIQUES DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES  
ORGANIQUES MULTICOUCHES**

Soutenue le 13-02-2019 devant la commission d'examen :

Président :	M. YAGOUBI Benabdellah	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	M. ANANI Macho	Professeur	Université de Sidi Bel Abbas
Examineur :	M. AIT KACI Hocine	Professeur	Université USTO d'Oran
Examineur :	M. BASSOU Ghaouthi	Professeur	Université de Sidi Bel Abbas
Examineur :	M. MESKINE Said	MCA	Université de Mostaganem
Encadreur :	M. HADRI Baghdad	Professeur	Université de Mostaganem

# ***Dédicace***

*A mes très chers parents. Je leur dois tout ce que je suis.*

*A mes frères et sœurs Safia, Souhila, Souad, Khalil et Abd Elhadi*

*A mes très tendres nièces Adila et Amira*

*A mes chers neveux Anis, Amir, Achrafeddine, Abderrahmane et Fares*

*A tous mes amis (es)*

*A tous ceux qui me sont chers*

## **REMERCIEMENTS**

En premier lieu, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail.

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire d'électromagnétisme et optique guidée de l'Université de Mostaganem, sous la direction du Professeur HADRI Baghdad à qui j'exprime ma profonde gratitude d'avoir accepté de diriger cette recherche. C'est grâce à sa compétence et à ses nombreuses idées que ce travail a pu être réalisé. Sans ses encouragements et aides je ne serais jamais arrivée à ce stade de ma formation. Il a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Je le remercie sincèrement de m'avoir initié au domaine du solaire organique et de m'avoir fait bénéficier de son expérience.

Un grand remerciement tout particulier au professeur RATIER Bernard, Directeur de Recherche au CNRS, à la tête de l'équipe « Optoélectronique plastique » de l'Université de Limoges, Laboratoire **XLIM-MINACOM**, qui m'a acceptée dans son laboratoire et n'a ménagé aucun effort pour le bon déroulement de mon stage. Ce fut un réel honneur d'avoir pu travailler à ses côtés et de bénéficier de ses remarques éclairées ainsi de l'espace de travail standard du laboratoire et d'accès à ses équipements.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Mr. YAGOUBI Benabdellah, Professeur à l'Université de Mostaganem, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury, en dépit de ses nombreuses occupations.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Mr. ANANI Macho, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, en acceptant d'examiner ce travail et de siéger à ce jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je suis aussi très reconnaissante à Mr. AIT KACI Hocine, Professeur à l'Université d'Oran d'avoir accepté d'examiner ce travail, malgré ses responsabilités.

Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance à Mr. BASSOU Ghaouthi, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, qui m'a fait l'honneur d'accepter l'examen de cette thèse.

Je tiens encore à remercier chaleureusement Mr. MESKINE Said, Maître de conférences à l'Université de Mostaganem, Pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ce travail.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans la précieuse aide et le soutien énorme de ma sœur Mme BENDENIA Souhila, Professeur à l'Université de Mostaganem, et Mme. DIB Hanaa,

Maître de conférences à l'Université de Mostaganem, je leur dois mes chaleureux remerciements et l'expression de ma profonde gratitude.

Beaucoup de personnes ont contribué à la réalisation de ce travail, par leur amabilité, leur soutien, leurs encouragements, leur disponibilité et leur aide. Je citerais, Johann BOUCLE, Sylvain VEDRAINE, Malika CHALH, Rémi ANTONY, Thierry TRIGAUD, Salim FARHAT, Alexandre GHENO et Youssef JOUANE. J'ai dû en oublier, que ces personnes me pardonnent...

Merci à mes amis qui m'ont soutenue depuis toujours...

Mes sincères remerciements iront à tous ceux que je n'ai pas cités et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Un immense merci à mes parents à qui je dédie cette thèse. Ils sont des personnes exceptionnelles qui m'ont donné l'opportunité magnifique d'étudier.

Je ne pourrais clore ces remerciements sans évoquer les personnes qui me sont les plus chères : mes sœurs, mes frères et mes très chère neveux.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
Bibliographie .....	5

## CHAPITRE I

### GENERALITE SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES DE TYPES P3HT/PCBM

I.1. Introduction.....	7
I.2. Généralités.....	7
I.3. L'énergie solaire.....	9
I.3.1 Cellules photovoltaïques.....	9
I.3.2. Cellules PV de première génération.....	10
I.3.3. Cellules PV de deuxième génération.....	10
I.3.4. Cellules PV de troisième génération (à haut rendement ou à très bas coûts).....	10
I.4. Les cellules photovoltaïques organiques (OPVS).....	12
I.4.1. Les matériaux semi-conducteurs organiques.....	13
I.4.1.1. Propriétés des semi-conducteurs organiques... ..	14
I.4.1.2. Structure énergétique dans les semi-conducteurs organiques.....	16
I.4.1.3. Caractère semi-conducteur des matériaux organiques.....	17
I.5. Mécanisme de conversion dans les couches organiques à hétérojonction en volume. ....	19
I.6. Grandeurs caractéristiques d'une cellule OPV.....	22
I.6.1.Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.....	22
I.6.2. Les paramètres photovoltaïques.....	23
I.6.2.1. La tension de circuit-ouvert ( $V_{oc}$ ).....	24
I.6.2.2. La densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ).....	24
I.6.2.3.Le facteur de forme (FF) .....	25
I.6.2.4. Le rendement de conversion de puissance ( $\eta$ ). .....	25
I.6.2.5.Le rendement quantique externe (IPCE).. ..	26
I.7. Les matériaux actifs pour le photovoltaïque organique.....	26
I.7.1. Polymères et petites molécules.....	26
I.7.2. Matériaux appliqués aujourd'hui.....	27

I.7.2. 1. Les polymères.....	27
I.7.2.2. Les fullerènes.....	27
I.8. Les filières technologiques du photovoltaïque organique.....	29
I.8.1 Géométrie des cellules organiques... ..	31
I.8.1.1. Cellules conventionnelles.....	31
I.8.1.2. Cellules inversées.....	31
I.8.1.3. Structure monocouche au de type Schottky.....	32
I.8.1.4. Structure bicouche (ou structure à hétérojonction PN).....	33
I.8.1.5. Structure à réseau interpénétré (ou hétérojonction en volume).....	34
I.8.1.6. Structure Tandem.....	35
I.8.1.7. Structure hybride.....	36
I.9. Apport des couches d'interface... ..	37
I.9.1. Effet des couches interfaciales sur les cellules organiques.....	37
I.9.2. Théorie des contacts interfaces/couche photoactive.....	37
I.9.3. Fonctions des couches interfaciales.....	38
I.9.3.1. Ajustement de la barrière d'énergie pour l'injection et l'extraction de charges.....	38
I.9.3.2. Formation d'une barrière de charge.....	39
I.9.3.3. Détermination de la polarité du dispositif.....	39
I.9.3.4. Protection contre une réaction chimique ou physique.....	39
I.9.3.5. Rôle de « l'optical spacer ».....	40
I.9.3.6. Modification des propriétés de surface. ....	40
I.9.4. Phénomène de ségrégation verticale aux interfaces.....	40
I.9.5. Matériaux des couches interfaciales.....	41
I.9.5.1. Les métaux.....	41
I.9.5.2. Les semi-conducteurs ou couches semi-conductrices.....	41
I.9.5.3. Les dipôles.....	43
I.9.5.4. Les matériaux émergents d'interface.....	43
I.10. Conclusion.....	44
Bibliographies.....	45

## CHAPITRE II

### PROCEDES DE CONCEPTION ET DE CARACTERISATION

II.1. Introduction...	51
II.2. Materiaux et choix d'utilisation..	51
II.2.1. Le Poly (3-hexylthiophène) (P3HT)..	52
II.2.2. Le (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl- [6,6]C <sub>61</sub> ) PCBM.....	52
II.2.3. Le Poly(3,4-éthylènedioxythiophène): poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT: PSS).	53
II.2.4. L'oxyde de zinc (ZnO).....	54
II.2.5. L'Argent (Ag).	55
II.2.6. L'oxyde de graphène (GO).	55
II.3. Structure des cellules élaborées.....	56
II.4. Mise en forme des cellules solaires organiques.....	56
II.4.1. Préparation de la cathode à base d'oxyde d'indium-étain (ITO).....	57
II.4.2. Gravure et nettoyage des substrats verre/ITO.....	58
II.4.3. Dépôt de ZnO.....	59
II.4.4. Dépôt de la couche active (P3HT:PCMB).....	59
II.4.5. Dépôt du PEDOT : PSS.....	61
II.4.6. Dépôt de l'anode.	62
II.5. Présentation des niveaux énergétiques des cellules élaborées.....	62
II.6. Etude d'interfaces.	63
II.6.1. Etude interfaciale de la couche tampon ZnO.....	64
II.6.2. Choix de l'épaisseur du film ZnO déposé sur verre/ITO.....	64
II.6.3. Etude interfaciale de la couche PEDOT :PSS dopée par l'oxyde de graphène (GO).....	65
II.6.3.1. Préparation des solutions GO/PEDOT:PSS.....	65
II.7. Techniques de caractérisation..	65
II.7.1. Mesure d'épaisseur...	65
II.7.2. Mesures spectroscopiques.....	66
II.7.3. Mesure de la conductivité électrique et le coefficient seebeck.....	68
II.7.3.1. Conductivité électrique.....	68
II.7.3.2. Coefficient seebeck.....	68

II.7.4. Mesure du Rendement de conversion (PCE).....	69
II.7.5. Mesure du rendement quantique externe (EQE ou d'IPCE).....	70
II.8. Conclusion.....	71
Bibliographie.....	72

### **CHAPITRE III**

#### **CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES OSCs**

III.1.Introduction.....	76
III.2. Caractérisation des cellules solaires organiques pour la couche tampon de ZnO.....	76
III.2.1. Analyse de la transparence optique des films de ZnO déposés sur verre/ITO .....	76
III.2.2. Caractérisation J(V).....	77
III.2.3. Rendement quantique externe (EQE ou IPCE).....	80
III.3.Caractérisation des cellules solaires organiques pour la couche anodique de GO/PEDOT:PSS.....	81
III.3. 1.Analyse de la conductivité électrique.....	81
III.3.2. Spectroscopie de transmission optique UV-Visible.....	83
III.3.3. Caractérisation J(V).....	84
III.3.4. Rendement quantique externe (EQE ou IPCE).....	86
III.8. Conclusion.....	87
Bibliographie.....	89

### **CHAPITRE IV**

#### **SIMULATION NUMERIQUE DES PERFORMANCES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES A BASE DE P3HT/PCBM**

IV.1. Introduction. ....	92
IV.2. Logiciels de simulation des cellules solaires.....	93
IV.3. Modèles pour le transport de charges.....	93
IV.3.1.Modèle du milieu effectif (EMM).....	93
IV.3.2.Modèle dérive-diffusion.....	95
IV.3.3. Recombinaison de Langevin.....	96
IV.3.4. Modèle de Shockley-Read-Hall (SRH).....	97

IV.3.5. Modèle du désordre Gaussien.....	97
IV.4. Modélisation numérique des cellules solaires organiques (osc).....	98
IV.4.1. Présentation de la cellule étudiée et modèle utilisé.....	98
IV.4.1.1. Description de la cellule.....	98
IV.4.1.2. Modèles utilisés pour la simulation.....	99
IV.4.2. Paramètres de la cellule simulée.....	101
IV.5. Résultats et discussions.....	102
IV.5.1. Validation du modèle.....	102
IV.5.2. Caractéristique J-V.....	103
IV.5.2.1. Effet de l'épaisseur de la couche tampon cathodique sur les caractéristiques J-V des cellules solaires.....	104
IV.5.2.2. Effet de l'épaisseur de la couche tampon cathodique sur le rendement quantique externe (EQE) des cellules solaires.....	106
IV.6. Conclusion.....	107
Bibliographie.....	108
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>112</b>
<b>ANNEXE A. Logiciel de simulation SCAPS-1D.....</b>	<b>A.1</b>

# INTRODUCTION GENERALE

Suite à la croissance démographique mondiale, une consommation excessive des ressources énergétiques naturelles s'est produite, dont les combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz), le nucléaire et les énergies renouvelables... Bien que ces ressources soient nombreuses et variées, elles sont susceptibles à disparaître. En outre, leur application accrue influe fortement sur l'environnement, le changement climatique, la pollution de l'air, les déversements de pétrole.

En vue de protéger l'environnement des catastrophes annoncées par les combustibles fossiles [1,2], de nombreuses recherches se sont orientées vers l'utilisation de nouvelles technologies énergétiques d'où l'apparition de l'énergie solaire photovoltaïque, la source énergétique la plus prometteuse qui a fait l'objet d'intenses recherches, et qui consiste à la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique, sans intermédiaire, directement grâce à un matériau semi-conducteur.

En effet, les semi-conducteurs organiques font l'objet d'un intérêt progressif particulièrement dans l'optoélectronique organique car ils présentent la possibilité d'être déposés en couches minces par des procédés de mise en forme peu onéreux et compatibles avec les techniques de fabrication de la microélectronique qui ont permis d'améliorer l'efficacité des dispositifs [3,4]. Leurs applications phares sont les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les transistors organiques et les cellules photovoltaïques organiques (OPV) ayant devenus primordiales pour la recherche au cours de la dernière décennie en raison de leur fabrication facile et de leur faible coût [5,2].

L'avènement de l'effet photovoltaïque (PV) est généralement assigné à Becquerel 1839 qui découvrit un effet photo-électrochimique [6] induit de l'illumination des électrodes métalliques, recouvertes avec du bromure d'argent ou du chlorure d'argent, lors de leurs introduction dans une solution aqueuse. Smith et Adam ont effectué les premiers états de photoconductivité respectivement en 1873 et 1876 dans le sélénium [7,8].

En 1986, C. W. Tang [9] obtient la première cellule photovoltaïque organique de rendement égal à 1%, en employant une hétérojonction organique composée de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et d'un dérivé du pérylène, d'où la naissance de l'électronique organique. En 1993, la première hétérojonction polymère/C60 a été réalisée par Sariciftci et en 1994, Yu réalisa la première hétérojonction dans le volume polymère/C60 [10].

A partir de 1995, les cellules à base de mélange interpénétré de type polymère conjugué P3HT:PCBM cohabitent avec les cellules bicouches, permettant ainsi d'atteindre des rendements de 3% avec le mélange de matériaux P3HT (poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl)) et PCBM ([6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle). En 2005, le rendement des cellules à base de polymères a atteint 5% [11,3].

Récemment, de nouveaux résultats sont présentés pour les cellules solaires organiques avec des rendements de conversion de plus de 10% [12], pour les dispositifs avec de nouveaux matériaux et procédés [13,14]. Les progrès réalisés dans ce domaine ont été largement dus à la combinaison entre l'optimisation de la morphologie des matériaux organiques ainsi que l'amélioration constante de leurs propriétés électroniques. Cette évolution est également la conséquence d'étude plus approfondie sur la qualité des électrodes et de leurs interfaces avec les couches actives organiques. Ces recherches montrent l'importance de désigner le semi-conducteur organique optimisé pour les applications des cellules solaires organiques en utilisant des modèles et des simulations numériques.

Un processus notable dans les cellules photovoltaïques organiques, qu'est le transport de charge à travers les interfaces, en raison de l'effet des interfaces assez remarquable sur les performances technologiques des dispositifs à semi-conducteurs organiques.

Il a été démontré via beaucoup de travaux l'intérêt des couches interfaciales dans l'élaboration des OSCs. Ainsi, Ces travaux révèlent la dépendance des performances électriques et de 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.

Alors, les couches interfaciales sont d'une nécessité accrue étant donné qu'elles assurent différentes fonctions aux niveaux d'interfaces.

Afin de développer des cellules photovoltaïques organiques dans les laboratoires de recherche, plusieurs étapes spécifiques interviennent dans leur conversion, dont leur compréhension est un facteur élémentaire.

Une étape fondamentale suit l'étape de réalisation des cellules qui est la caractérisation, du fait qu'on puisse s'informer sur les paramètres électrique et optique des différentes couches constituant la cellule et sur les caractéristiques photovoltaïques de la cellule considérée comme étant un dispositif. Par ailleurs, une optimisation expérimentalement ou par simulation de la cellule est nécessaire dans le but d'améliorer ces performances.

Les études menées ici, ont été réalisées au Laboratoire d'Electromagnétisme et Optique Guidée, Université de Mostaganem, en collaboration avec l'équipe « Optoélectronique plastique » du Laboratoire **XLIM- UMR CNRS 7252, Département MINACOM, Université de Limoges**. Il se veut une contribution à « l'Influence de l'insertion des couches interfaciales entre les électrodes et la couche photo active sur les caractéristiques de la cellule solaire organique de P3HT:PCBM ». Après avoir utilisé le modèle du milieu effectif, nous avons introduit cette configuration dans un simulateur de cellules solaires « SCAPS » (Solar Cell Capacitance Simulator) [15], développé à l'Université de Gand.

Ce travail de thèse porte sur l'appropriation de compétences requises dans les domaines de l'ingénierie et de la caractérisation des couches interfaciales introduites dans les OSC en effectuant une réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à structure inversée à base de mélange poly (3-hexylthiophene) (P3HT) et phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM).

Les premières études se sont axées sur les oxydes métalliques et en particulier l'oxyde de Zinc (ZnO) déposé à la tournette. A partir des analyses de caractérisation optique et courant/tension, nous avons examiné l'effet de la couche tampon cathodique sur les performances des cellules solaires. Puis, nous avons établi une simulation des cellules avec le logiciel SCAPS-1D en suivant un modèle que l'on appelle le modèle du milieu effectif (EMM) [16,17].

Les secondes études se sont orientées sur l'insertion de l'oxyde de graphène GO dans la couche anodique PEDOT:PSS afin de comprendre l'effet de la transparence, de la conductivité de la fonctionnalité de cette couche sur l'amélioration de l'efficacité du dispositif.

En fait, le déroulement de cette thèse fait actuellement l'objet d'une synthèse manuscrite répartie en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous commençons par un historique sur le photovoltaïque qui sera suivi par des généralités sur les semi-conducteurs organiques. Par la suite, nous présentons les matériaux composites polymères et leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique. Puis, nous évoquons le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques et leurs paramètres électriques et le circuit équivalent. Finalement, nous discutons les différentes structures des dispositifs, finalement, nous démontrons l'intérêt d'interfaçage dans le domaine du solaire organique et les types de matériaux utilisés comme couches interfaciales appliquées entre les électrodes et la couche active dans les OPV ainsi

que leurs fonctions.

Au deuxième chapitre, nous abordons les matériaux organiques utilisés dans la conception des cellules solaires organiques à BHJ. Puis, nous décrivons en détail les méthodes d'élaboration et de caractérisation des dispositifs photovoltaïques ainsi que les moyens employés dans leurs analyses.

Le troisième chapitre sera consacré en premier temps sur l'étude des caractérisations optiques des films minces de ZnO de différentes épaisseurs pour la cathode. Ensuite, les mêmes essais seront présentés pour des échantillons de GO/PEDOT:PSS, avec des teneurs variées en GO, utilisés pour la couche anodique. Par la fin, nous discuterons des résultats obtenus sur les caractéristiques électriques et optiques de nos cellules étudiées.

Dans le quatrième chapitre, nous effectuons des simulations de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM en utilisant le simulateur SCAPS-1D. Afin de modéliser une cellule la plus réaliste possible, nous étudions l'impact de l'épaisseur de la variation de la couche tampon ZnO sur les performances des cellules. Nous prenons en compte également les concentrations des défauts d'interfaces métal/organique.

Nous obtenons une meilleure efficacité pour une épaisseur de 20 nm ZnO.

Finalement, une conclusion et des perspectives terminent cette thèse.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. H. Moss, J.A. Edmonds, K.A. Hibbard, M.R. Manning, S.K. Rose, D.P. van Vuuren, The next generation of scenarios for climate change research and assessment. *Nature*. 463 (2010) 747–756.
- [2] N. K. Elumalai, C. Vijila, R. Jose, A. Uddin, S. Ramakrishna, “Metal oxide semiconducting interfacial layers for photovoltaic and photocatalytic applications”, *Mater Renew Sustain Energy*. (2015) 4-11.
- [3] M. M. Mandoc, L. J. A. Koster and P. W. M. Blom, “Optimum charge carrier mobility in organic solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 133504.
- [4] V. A. Trukhanov, V. V. Bruevich, D. Yu. Paraschuk, “Effect of doping on performance of organic solar cells”, *Phys. Rev.* 84 (2011) 205318
- [5] R. F. Service, Outlook brightens for plastic solar cells. *Science*. 332 (2011) 293
- [6] A. E. Becquerel, “Recherche sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen de courants électriques.” *Compte rendu académique des sciences*, 9, (1839)145-561
- [7] W. Smith, Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current, *Nature* 7 (1873) 303.
- [8] W. G. Adams, R. E. Day. The Action of Light on Selenium in *Proceeding of the Royal Proc. R. Soc. London*, 25, (1877) 113-117.
- [9] C. W. Tang, “Two layer organic photovoltaic cell”, *Appl. Phys. Lett.* (1986) 48-183.
- [10] H. S panggaard, F. C. Krebs, A brief history of development of organic and polymeric photovoltaic, *Solar Energy Materials & solar cells* 83 (2004) 125-156.
- [11] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network morphology, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1617–1622.
- [12] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et al. Solar cell efficiency tables (version 49), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 25 (2017) pp. 3–13.
- [13] S.B. Hacène, T. Benouaz, Influence of charge carrier mobility and surface recombination velocity on the characteristics of P3HT:PCBM organic solar cells, *Phys. Status Solidi A* 211. (2014) 862–868.
- [14] S. Mori, H. Oh-oka, H. Nakao et al., Organic photovoltaic module development with inverted device structure, *MRS Proceedings*, 1737 (2015).

- [15] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave, Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin solid films*, (2000) 361-362.
- [16] B. Minnaert, and M. Burgelman, Numos, Modelling MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunction solar cells, (2007) 327-339.
- [17] S. Khelifi, K. Decock, J. Lauwaert, H. Vrielinck, D. Spoltore, F. Piersimoni, J. Manca, A. Belghachi, M. Burgelman, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 094509.

# CHAPITRE I

## GENERALITE SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES DE TYPES P3HT/PCBM

### I.1. INTRODUCTION

Nous exposerons dans ce premier chapitre, le potentiel de l'énergie solaire comme source d'énergie alternative pour souligner l'importance de développer l'énergie photovoltaïque à bas coût de production. Un bref historique et un aperçu de l'état de l'art sur les différentes technologies de cellules photovoltaïques permettant de produire de l'électricité, grâce à la lumière solaire seront également présentés. Par la suite, nous présenterons les cellules photovoltaïques organiques plus en détail puisqu'elles font l'objet de ce travail.

D'abord, nous définirons la notion de semi-conducteur organique et présenterons quelques exemples parmi les plus étudiés de ces matériaux. Les mécanismes physiques mis en jeu lors de la conversion de la lumière du soleil en électricité seront ensuite présentés. Ainsi, nous finirons par les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques, puis nous définirons les paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque appelés aussi paramètres photovoltaïques.

Enfin, la présentation de matériaux utilisés dans le cadre de cette étude ainsi que l'effet des couches interfaciales sur les cellules organiques sont pris en considération.

### I.2. GENERALITES

La population mondiale dépasse aujourd'hui sept milliards d'habitants, et devrait atteindre neuf milliards d'ici cinquante ans, ce qui entraînera une augmentation de la consommation d'énergie, notamment dans les pays en voie de développement. Aujourd'hui, la consommation mondiale d'énergie requiert les combustibles fossiles à hauteur de 81 %, le nucléaire pour 5 % et les énergies renouvelables pour 14 % [1]. Les réserves de pétrole sont estimées à près de 140 milliards de tonnes ce qui représente, plus de 42 années de réserve au rythme actuel de sa consommation. Les réserves actuellement exploitées de gaz naturel et de charbon sont respectivement estimées à 65 ans et à 160 ans [1,2]. Au-delà du problème des

réerves disponibles s'ajoute le problème de la pollution et de la formation de gaz à effet de serre lors de l'utilisation de ces combustibles fossiles.

Pour subvenir aux besoins énergétiques mondiaux, et en tenant compte de la diminution des ressources fossiles, il est nécessaire de diversifier les ressources d'énergie et de se tourner vers les énergies renouvelables. Parmi les énergies renouvelables, l'énergie solaire présente des avantages indéniables, puisque cette dernière est abondante et inépuisable. A la fin de l'année 2014, l'ensemble du photovoltaïque (PV) mondial ne représentait qu'un peu plus de 1 % de la demande mondiale en électricité, malgré une augmentation d'un facteur 100 en 14 ans [3]. Le marché du photovoltaïque est donc en pleine évolution. Cela se traduit par l'amélioration des rendements de conversion énergétique ainsi que par la diminution des coûts de production des dispositifs photovoltaïques qui ont permis de réduire leur prix de 75% en moins de 10 ans.

Aujourd'hui, 99% des cellules photovoltaïques sont à base de silicium. Il existe majoritairement deux technologies, celle à base de silicium cristallin (monocristallin ou polycristallin) et celle à base de silicium amorphe. Celle à base de silicium cristallin est la plus répandue, et permet d'obtenir les meilleurs rendements de conversion énergétique de l'ordre de 27,6% contre 20,8% pour les cellules à base de silicium monocristallin et polycristallin [4]. Les principales limitations de ces cellules sont : le temps de retour sur investissement énergétique (l'énergie nécessaire à leur fabrication dépassait celle générée pendant leur durée de vie, aucune économie n'étant réalisée), Le prix de revient de ces cellules, l'énergie importante nécessaire pour produire du silicium mono ou polycristallin, la masse des modules ainsi que leurs propriétés mécaniques. Ces dernière ont amené le secteur du photovoltaïque à diversifier ses axes de recherches.

Contrairement aux cellules au silicium très répandues aujourd'hui, les cellules solaires organiques pourront être imprimées sur des feuilles. Elles sont donc plus flexibles et largement plus légères. Le faible coût de fabrication sera un autre avantage de cette technologie alternative qui se distinguera par le fait que les cellules solaires seront fabriquées par des processus d'impression grande surface tels que la sérigraphie [5], le jet d'encre [6] ou même l'application au pinceau [7] faisant intervenir des polymères fonctionnalisés à cet effet. L'épaisseur de la couche active des cellules solaires organiques est d'environ 100 nm, soit 1/200ème de l'épaisseur d'un cheveu. Elles sont donc très légères et peuvent s'adapter presque toutes les formes voulues. Le photovoltaïque organique est un domaine fortement multidisciplinaire nécessitant des compétences pointues.

### **I.3. L'ENERGIE SOLAIRE**

La matière première de l'énergie photovoltaïque est la lumière solaire. Source d'énergie inépuisable à l'échelle humaine, le rayonnement solaire reçu chaque année à la surface de la terre est d'environ  $1,6 \times 10^{18}$  kWh. Cette quantité d'énergie représente plus de 10000 fois la consommation mondiale d'énergie, toutes formes et usages confondus [8]. Cette importante quantité d'énergie peut constituer une solution d'avenir pour répondre à la problématique de réduction de gaz à effet de serre par le développement des énergies solaires photovoltaïques à bas coût de production.

#### **I.3.1 Cellules photovoltaïques**

Découvert en 1839, par le physicien Français Antoine Becquerel, l'effet photoélectrique, communément appelé l'effet photovoltaïque correspond à l'apparition d'une tension aux bornes d'un matériau semi-conducteur exposé à la lumière. Smith et Adams ont respectivement confirmé en 1873 et 1876, la photoconductivité en travaillant sur du Sélénium [9]. Cela conduisit aux premiers tests des cellules photovoltaïques. Trente ans plus tard, en 1906, Pochettino et en 1913 Volmer découvrirent la photoconductivité dans l'anthracène. A partir de ces travaux, les recherches s'intensifièrent jusqu'à la reconnaissance, à la fin des années 1950 du potentiel d'utilisation des matériaux organiques comme des photorécepteurs dans les systèmes d'imageries. L'intérêt commercial et aussi scientifique ont conduit à une recherche accrue de la photoconductivité et des sujets connexes. Au début des années 1960, il a été découvert que de nombreux colorants, comme le bleu de méthylène, avaient des propriétés semi-conductrices. Ces colorants font donc partie des premiers matériaux organiques avoir été testés pour la conversion photovoltaïque [10,11]. Mais, la compréhension de l'effet photovoltaïque à partir des cellules photoélectriques organiques a été facilité grâce à l'étude de dispositifs fabriqués à partir de molécules organiques, comme les carotènes, les chlorophylles, les phthalocyanines, etc.

Pendant ce temps, en 1954, les premières cellules inorganiques, à base du silicium cristallin, fabriquées dans les laboratoires de la compagnie Bell par Chapin et al. [12] permettaient déjà l'obtention des rendements de conversion proches de 6 %. Il existe aujourd'hui, plusieurs technologies des cellules photovoltaïques réparties en trois générations de cellules, en fonction des matériaux utilisés pour leur fabrication dont la Figure I.1 présente l'évolution du rendement de conversion en laboratoire au cours des années.

### **I.3.2. Cellules PV de première génération**

Les cellules PV de première génération sont issues des « wafers » de silicium (Si) ou Si massif. Le Si est le matériau semi-conducteur le plus abondant que l'on trouve en grande quantité dans le sable, car il représente 32% de la masse de la croûte terrestre. Le rendement théorique de ces cellules est limité à 33,7% (courbes bleues Figure I.1). En outre, malgré la maturité de la technologie, le rendement des panneaux commercialisés n'excède pas 20%. Enfin, l'inconvénient majeur de ces cellules réside dans les coûts de production du Si qui, s'élève à environ 70% du coût final d'un panneau PV.

### **I.3.3. Cellules PV de deuxième génération**

En plus du silicium amorphe qui fait le lien entre les deux générations, les recherches dans le domaine des matériaux semi-conducteurs ont conduit à l'apparition d'une diversité de technologies utilisant des complexes de matériaux en couches minces [13,14]. Parmi elles, il y a l'Arséniure de Gallium (**Ga-As**) dont le haut rendement et le coût très élevé conduisent à en réserver l'usage essentiellement au domaine spatial, le Tellure de Cadmium (**CdTe**), le Cuivre/Indium/Sélénium (**CIS**), le Cuivre/Indium/Gallium/Diséléniure/Disulfure (**CIGSS**) et le Cuivre/Indium/Gallium/Sélénium (**CIGS**). Cette génération a permis de baisser les coûts de production, mais les rendements restent autour de 10% à l'échelle commerciale. Outre la rareté des matériaux comme le sélénium, l'indium et le gallium qui entraîne inéluctablement des coûts de fabrication plus élevés [15], cette technologie pose des problèmes d'intégrabilité, car certains matériaux (Cd, Te, Se) sont néfastes pour l'environnement. En effet, la Directive Européenne de 2006 interdisait déjà l'utilisation du Cadmium dans les piles [16]. Ces cellules ne semblent pas être la solution à grande échelle dans la course énergétique du 21<sup>ème</sup> siècle.

### **I.3.4. Cellules PV de troisième génération (à haut rendement ou à très bas coûts)**

On y trouve en premier, la technologie des cellules à jonction qui utilisent principalement des concentrations de matériaux III-V, dont parmi elles : des cellules tandem et des cellules multi-jonctions. La superposition d'au moins deux couches de semi-conducteurs différents, permet d'améliorer l'absorption du spectre solaire et par conséquent, l'efficacité [17]. Les rendements de ces cellules dépassent les 40% [18]. Cependant, les procédés de fabrication sont très complexes ce qui rend les coûts de productions élevés et réduit l'utilisation de cette technologie à des applications spécifiques. Ensuite, il y a une autre technologie des

cellules appelées hybrides. Leur fonctionnement est fondé sur la sensibilisation d'un oxyde métallique semi-conducteur (SC) à large bande interdite par un colorant qu'on appelle aussi sensibilisateur. Ces cellules suscitent un grand intérêt à cause de leur mise en œuvre facile et du faible coût des matériaux mis en jeu. A ce jour, les meilleurs rendements avec ce type de technologie se situent autour de 12%. Mais, elles ne font pas l'objet de cette étude. Enfin, la dernière technologie de cette génération concerne des cellules utilisant uniquement des matériaux organiques, appelées cellules photovoltaïques organiques (OPVs) qui font l'objet de cette étude et que nous allons décrire dans les paragraphes suivants.

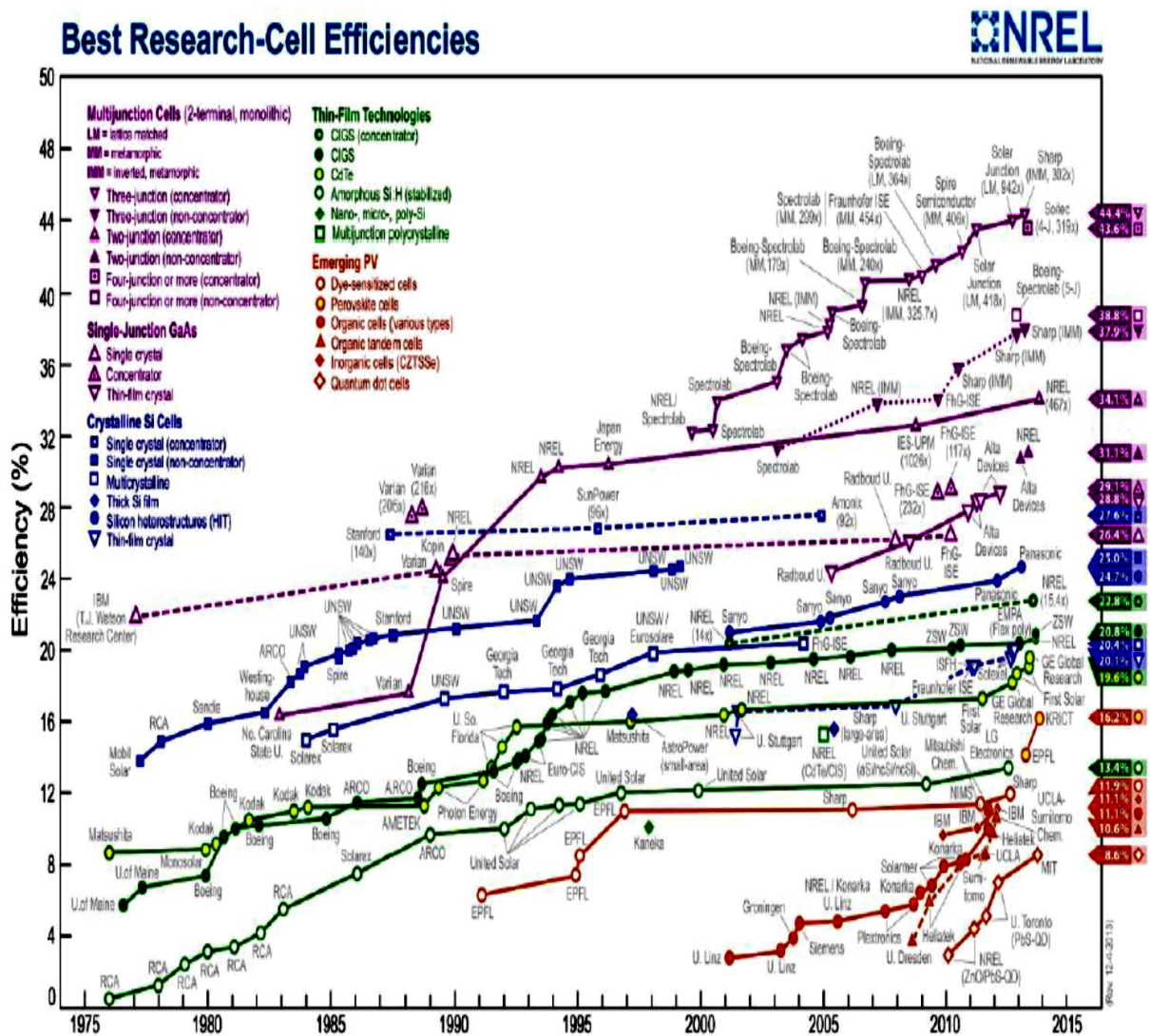


Figure I.1 : Evolution du rendement des différentes technologies photovoltaïques.

Source : Lawrence Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory (NREL).

#### **I.4. LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES (OPVS)**

Ces cellules ont suscité l'attention de nombreux chercheurs quand, en 1986, Tang et son équipe [19] confirmèrent les prédictions effectuées par Merritt en 1978 [20] sur la possibilité d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre du pour cent en mettant ensemble des matériaux donneur et accepteur dans la couche photo-active d'une cellule.

Ce concept des structures interpénétrées a depuis été largement exploité dans un certain nombre de cellules donneur/accepteur, y compris colorant/colorant, polymère/colorant, polymère/polymère et les mélanges polymères / fullerènes.

En effet, la forte affinité électronique du fullerène dans les mélanges polymère / fullerène ont fait l'objet d'un grand nombre d'études au cours des deux dernières décennies. Les plus étudiées sont les mélanges à base du couple modèle composé d'un polymère, le P3HT et d'un dérivé de fullerène, le PCBM que nous avons choisi dans cette étude. Mais, en dépit de progrès rapides, le photovoltaïque organique est encore au stade de la recherche en laboratoire.

Cependant, l'intérêt de ces cellules vient du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent l'avantage de pouvoir être réalisé sur de grandes surfaces, à grande vitesse ou par des techniques d'impression classiques. Elles ouvrent également la voie aux applications légères, nomades et souples. En outre, grâce à des coûts de fabrication et de matériaux très bas, ces cellules devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que les concurrents inorganiques. Disposant des facilités d'intégration et de mise en œuvre aisée, cette technologie a ouvert la voie au développement et à l'amélioration d'autres matériaux et structures spécifiquement pour la conversion photovoltaïque. Dans cette optique, les cellules à base de nouveaux polymères de type « low band gap » [21] ont des rendements de conversion supérieurs à 6% [22]. De même, les nouvelles structures de type tandem ont permis une amélioration significative des rendements de conversion à plus de 10% [23]. En 2013, la valeur record de 12% de rendement est annoncée par la compagnie Allemande Heliatek, à l'aide d'une technologie exploitant des petites molécules conjuguées [17R=24]. Une course aux records est actuellement en cours entre les principaux acteurs du secteur (Heliatek, Mitsubishi,...) [25].

En revanche, les OPVs possèdent encore des durées de vie jugées inférieures à celles des filières inorganiques et il y a aussi des difficultés à reproduire les process à cause de la disparité des propriétés physico-chimiques (la masse moléculaire, la régiorégularité,..) de matériaux qui varient d'une synthèse à l'autre. Cette variation des propriétés a des répercussions directes sur la morphologie des couches actives qui doit respecter une séparation de phases, de l'ordre de 10 à 20 nm de taille de domaines et une meilleure percolation afin de permettre une séparation

efficace des charges aux interfaces et une migration optimale des porteurs de charge dans les deux matériaux, donneur (P3HT) et accepteur (PCBM) d'électrons.

Etant donné que les propriétés des matériaux organiques sont encore difficilement reproductibles dans le cadre d'une production industrielle des cellules OPVs. Ces matériaux peuvent aussi voir leurs propriétés physico-chimiques altérées sous les effets du temps. Alors que ces mêmes propriétés sont responsables de l'organisation morphologique au sein des couches photo-actives qui sont quant à elles, responsables de la conversion photovoltaïque et de la diffusion des charges photo-générées vers des électrodes, afin de produire le courant électrique. Il est donc primordial d'étudier l'effet de ces propriétés sur les performances des cellules afin d'évaluer leur impact sur les conditions de réalisation, c'est-à-dire, sur le process. C'est ce à quoi nous nous attèlerons dans le chapitre II consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques du polymère donneur, le P3HT, sur les performances des cellules en changeant les conditions de traitement et les paramètres de réalisation des cellules.

Ce travail est donc consacré à l'étude des OPVs à hétérojonction en volumes dont la couche active est constituée de P3HT et de PCBM qui sont respectivement les matériaux donneur et accepteur d'électrons.

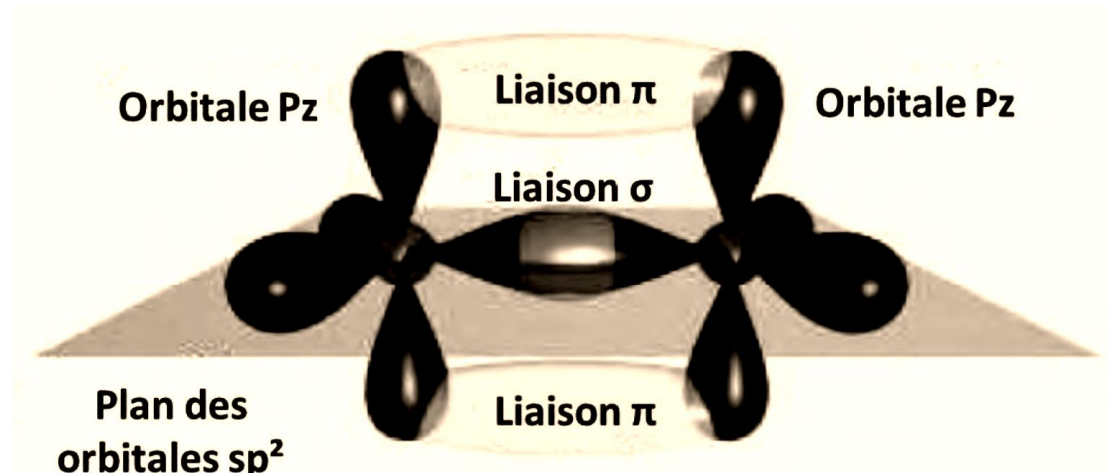
#### **I.4.1. Les matériaux semi-conducteurs organiques**

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

Un semi-conducteur organique est un composé organique sous la forme d'un cristal ou d'un polymère, qui a des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'une bande interdite. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique ou électronique des plastiques. Par organique on entend que les molécules utilisées sont à base de carbone, comme les molécules à la base de la vie [26].

Dans les semi-conducteurs organiques, tels que les polymères conjugués, les liaisons entre les atomes de carbone qui forment le squelette du polymère sont alternativement simples et doubles; cette structure insaturée permet une délocalisation électronique (ou conjugaison) le long du squelette. Comme le montre la figure I.2, les atomes de carbone constituant le squelette

conjugué sont dans un état d'hybridation  $sp^2$ . Chacun des trois électrons de valence de l'orbitale hybride  $sp^2$  participe à trois liaisons simples dites de type  $\sigma$  avec trois atomes voisins, le quatrième étant logé dans une orbitale  $p_z$  à l'origine de la formation d'une liaison  $\pi$  [27].



**Figure I.2: schéma des orbitales et des liaisons de la molécule d'éthylène.**

Par recouvrement des liaisons  $\pi$ , une délocalisation électronique peut s'établir au sein de la structure conjuguée. Cette délocalisation est à l'origine d'une conductivité électrique faible le long du squelette (entre  $10^{-6}$  et  $10^2$  S/cm) qui peut être activée thermiquement. C'est pourquoi ces matériaux organiques  $\pi$ -conjugués sont dit semi-conducteurs intrinsèques. Une des conséquences importantes de leur structure conjuguée est que la majorité de ces matériaux sont rigides, et donc insolubles et infusibles. Cet inconvénient a pu être contourné grâce à des modifications chimiques, notamment par l'introduction sur la chaîne principale de groupements latéraux solubilisant.

#### I.4.1.1. Propriétés des semi-conducteurs organiques

Ces semi-conducteurs organiques sont en général classés en deux catégories : les molécules de faibles masses molaires nommées « petites molécules » et les polymères. La figure I.3 présente des exemples parmi les principales familles de semi-conducteurs organiques.

## Polymères

## Petites molécules

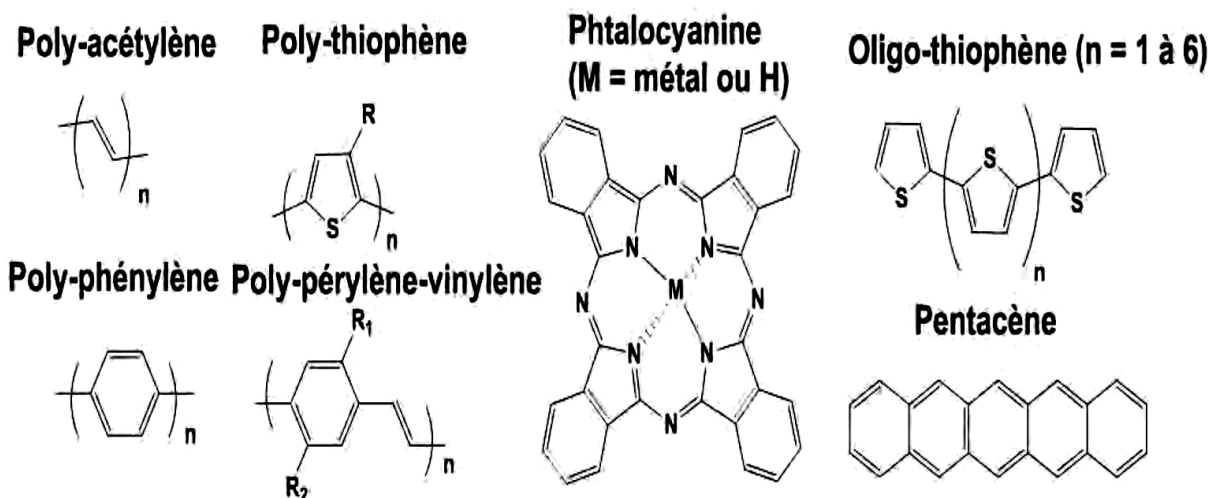
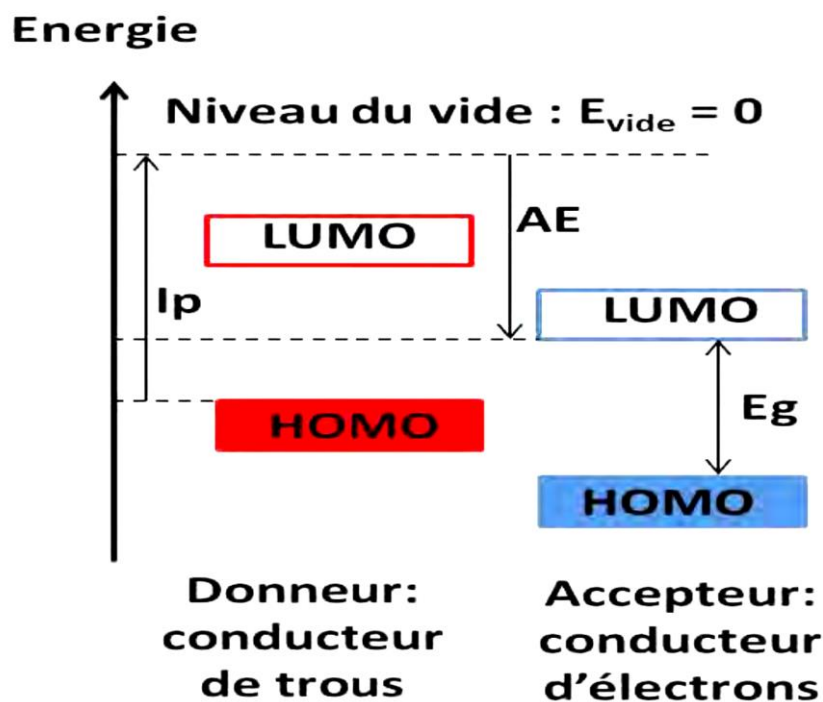


Figure I.3: Exemples de structures chimiques de polymères et de petites molécules.

Un électron peut passer de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) à l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) s'il a assez d'énergie pour franchir la largeur du gap HOMO-LUMO, appelé bande interdite ( $E_g$ ). De façon générale, la bande interdite d'un semi-conducteur organique est inférieure à 3 eV. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, l'orbitale HOMO d'un semi-conducteur organique est analogue à la bande de valence (BV) d'un semi-conducteur inorganique et l'orbitale LUMO à la bande de conduction (BC). On peut distinguer deux types de semi-conducteurs organiques. Des semi-conducteurs de type donneur d'électrons (D) qui sont de bons conducteurs de trous et possèdent une HOMO d'énergie élevée (cf. Figure I.2). Les semi-conducteurs de type accepteur d'électrons (A) qui sont de bons conducteurs d'électrons et possèdent une LUMO de basse énergie. Dans le cas des cellules OPV, un couple D-A est choisi en fonction du niveau d'énergie de leurs HOMO et LUMO respectives. Ainsi le matériau donneur (D), dont le potentiel d'ionisation (IP) est plus faible que celui du matériau accepteur (A) donnera facilement un électron au matériau (A) (cf. Figure I.4) qui acceptera facilement un électron puisque son affinité électronique (AE) est plus élevée que celle du matériau (D) (cf. Figure I.4).

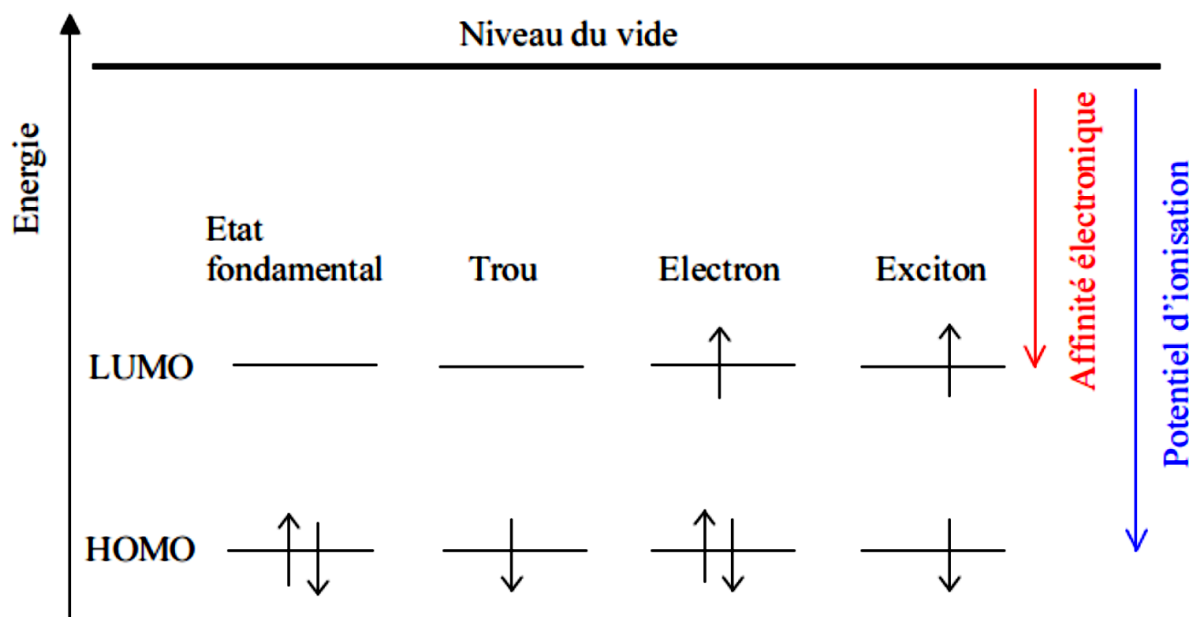


**Figure I.4 : Diagramme d'énergie des orbitales frontières des matériaux D et A.**

Les mobilités des porteurs charges dans les semi-conducteurs organiques sont plus faibles que dans le silicium (environ  $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le silicium monocristallin et entre  $0,1$  et  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le silicium amorphe). A titre d'exemple, la plupart des polymères organiques ont une mobilité entre  $10^{-4}$ - $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La détermination des mobilités de porteurs de charges dans les matériaux organiques est un sujet controversé. En effet, les valeurs obtenues dépendent des méthodes de mesures utilisées (mesure de temps de vol (TOF)), caractérisation de matériaux en configuration transistors à effet de champ ou diode, mesure de courant limité par charge d'espace (SCLC) [28].

#### I.4.1.2. Structure énergétique dans les semi-conducteurs organiques

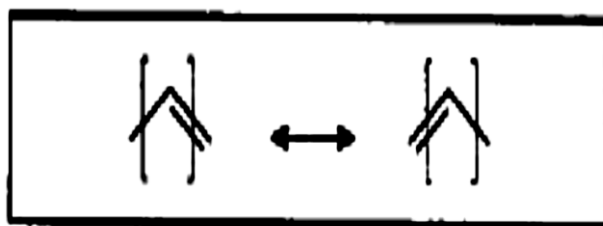
La structure énergétique des orbitales moléculaires dans les semi-conducteurs organiques est montrée sur la figure I.5. Dans une molécule dans l'état fondamental, les orbitales moléculaires de plus basse énergie sont remplies avec deux électrons de spins opposés tandis que les orbitales moléculaires de plus haute énergie sont vides. Un électron excédentaire sur la molécule occupe l'orbitale moléculaire vide la plus basse (LUMO : Lowest Un occupied Molecular Orbital). Lorsque un électron manque à l'orbitale moléculaire pleine la plus haute en énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) la charge nette de la molécule est positive et on parle de trou sur la molécule.



**Figure I.5: Représentation simplifiée des niveaux LUMO et HOMO d'une molécule dans l'état fondamental d'un trou, d'un électron et d'un exciton [29].**

#### I.4.1.3. Caractère semi-conducteur des matériaux organiques

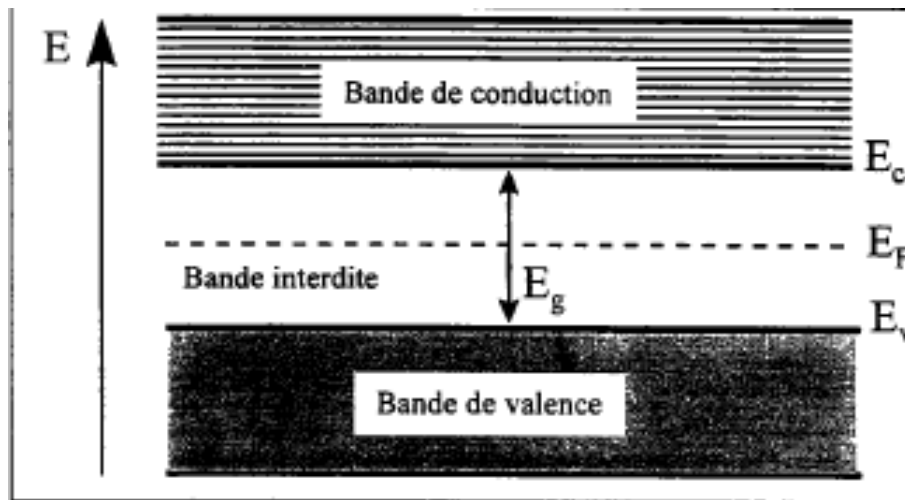
Dans un matériau organique, le caractère semi-conducteur est dû à la présence d'un système conjugué (figure I.6), c'est-à-dire à l'alternance des liaisons simples et doubles. La différence de longueur des liaisons permet d'envisager deux formes résonnantes énergétiquement équivalentes :



**Figure I.6: Forme résonnante d'un système conjugué [30].**

Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à un orbitale moléculaire. Celle-ci peut avoir deux niveaux d'énergie distincts. Pour la liaison  $\pi$ , la plus basse énergie  $\pi$  est dite liante, elle permet la formation d'une bande de valence appelée conventionnellement par HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Alors que la plus haute énergie  $\pi^*$  est dite anti-liante qui permet la création d'une bande de conduction appelée

aussi LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction est notée  $E_g$  et appelée « gap » (figure I.7) [30].



**Figure I.7: Structure de bandes d'énergie simplifiée dans un matériau semi-conducteur [30].**

#### I.4.1.4. Applications

L'utilisation des semi-conducteurs organiques trouve de nombreuses applications dans les domaines suivants :

- Les OLEDs (Diodes Electroluminescentes organiques) ;
- Les transistors organiques à effet de champ (OFETs) ;
- Cellules photovoltaïques organiques (PVOs);

## I.5. Mécanisme de conversion dans les couches organiques à hétérojonction en volume

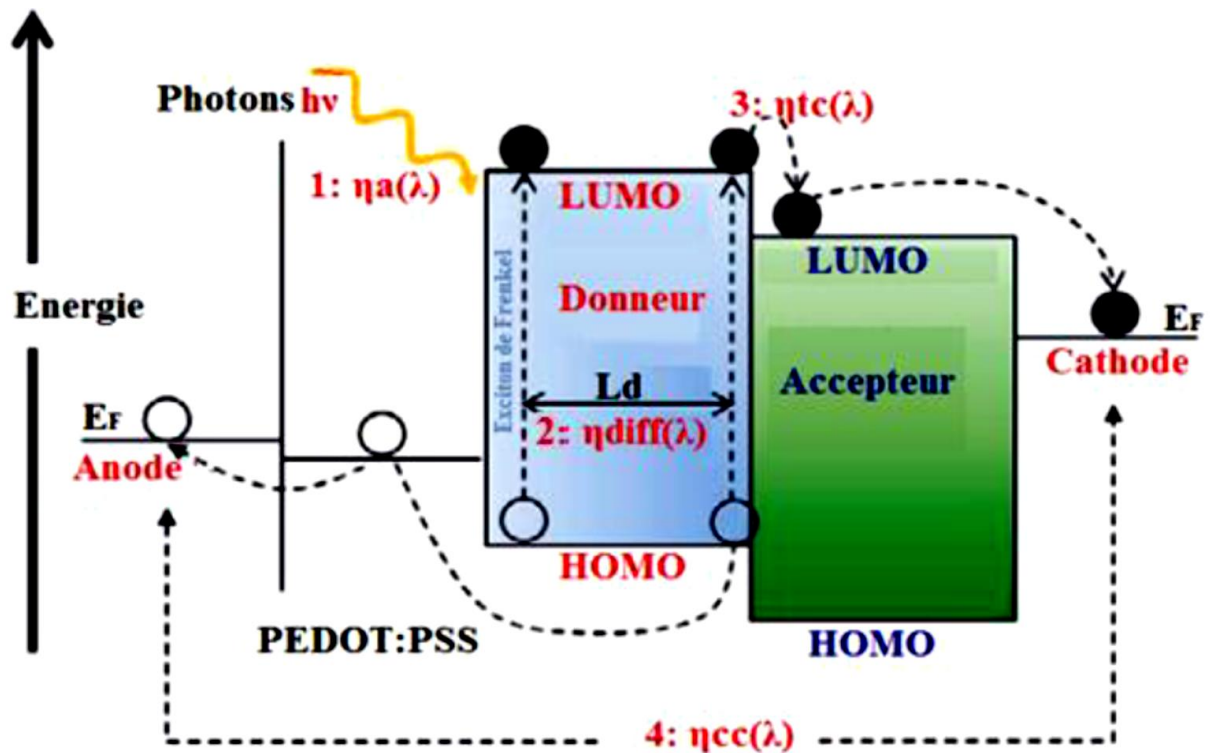
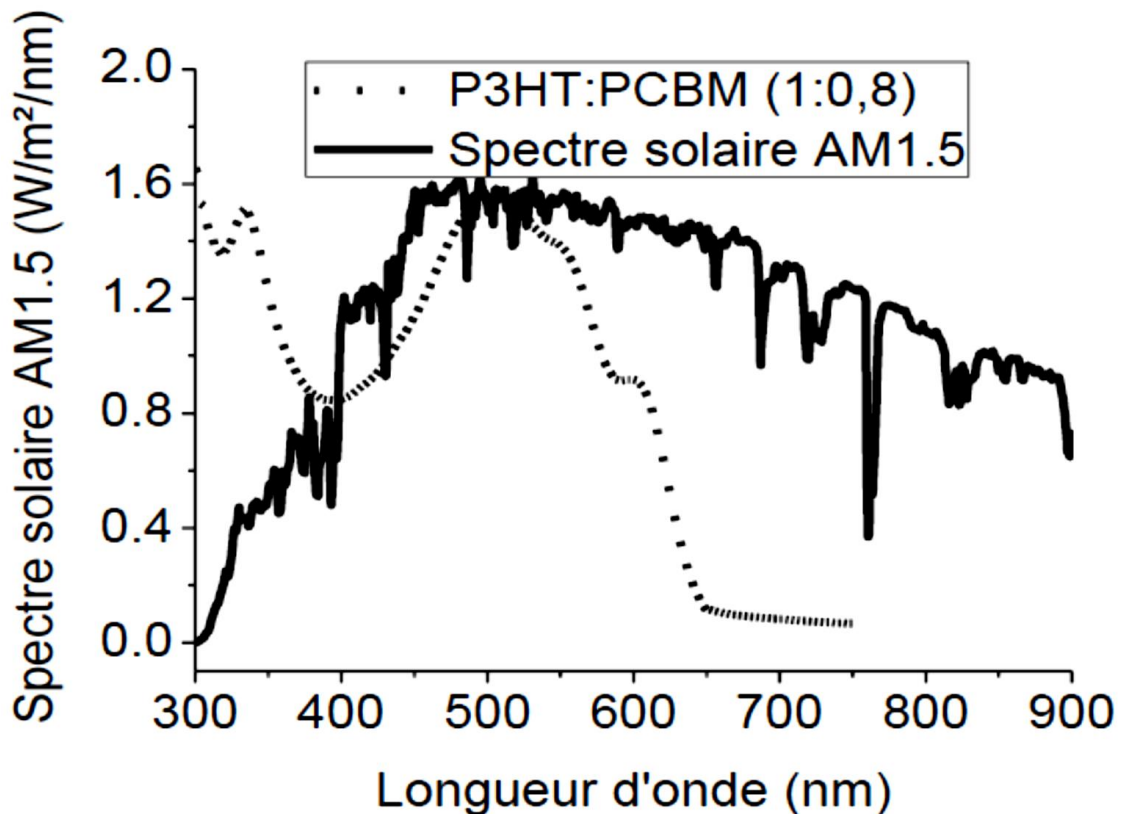


Figure I.8 : Schéma descriptif montrant les étapes de génération du photo-courant dans une hétérojonction organique.

La Figure I.8 illustre les quatre grandes étapes fondamentales impliquées dans le mécanisme de la conversion de photons de lumière en électricité dans les OPVs.

Tout d'abord, lors de l'absorption de la lumière, un électron dans le matériau donneur subit une excitation photo-induite de la plus haute orbite moléculaire occupée (HOMO) à la plus basse orbite moléculaire inoccupée (LUMO) du matériau organique, formant un exciton de Frenkel [31,32] (électron ( $e$ ) et trou ( $h^+$ ) sont liés par des forces de coulomb). Le rapport des excitons de Frenkel générés à l'ensemble des photons d'incident, en termes d'énergie, est défini comme le rendement d'absorption ( $\eta_a$ ). Les excitons dans les matériaux organiques ont une énergie de liaison de 0,5 à 1 eV, en raison de leur faible permittivité diélectrique ( $\epsilon = 3 - 4$ ) [33]. En comparaison, l'énergie thermique ( $kT$ ) à la température ambiante (298 °K) est approximativement de 0,025 eV, ce qui est très inférieur à l'énergie de liaison (0,5-1 eV) d'un exciton dans un matériau organique. Ainsi, si le matériau organique est utilisé comme donneur d'électrons dans les OPVs, un second de type accepteur d'électrons est nécessaire pour

assurer un champ interne plus grand à l'interface pour rompre n'importe quel exciton qui s'y trouve en porteurs de charges libres. Les matériaux les plus utilisés sont les fullerènes, qui ont une affinité électronique supérieure à celle des polymères ou des petites molécules. La Figure I.9 montre une comparaison entre le spectre d'absorption de la couche active P3HT : PCBM et le spectre solaire standard AM1,5.



**Figure I.9 : Comparaison du spectre du P3HT: PCBM et du spectre solaire standard AM1, 5.**

En second lieu, les excitons doivent diffuser aux interfaces donneur-accepteur (D-A) sur une longueur finie, appelée longueur de diffusion des excitons ( $L_d$ ) pour empêcher les recombinaisons. Puisque la valeur typique de  $L_d$  dans les matériaux organiques est de 10 nanomètres (nm) [34]. La taille idéale des domaines donneurs et accepteurs est moins de 20 nm. Le rapport du nombre d'excitons qui atteignent l'interface D-A au nombre total d'excitons créés par la photo-excitation est défini comme le rendement de diffusion des excitons ( $\eta_{diff}$ ).

Troisièmement, un exciton à l'interface D-A subit le processus de transfert de charge (TC) à un rythme ultra-rapide (environ 100 fs) [35] pour former un exciton de TC, où le trou et l'électron restent dans les phases de matériaux donneur et accepteur respectivement, tenus ensemble par l'attraction de Coulomb. L'efficacité de la dissociation des excitons par transfert de charges ( $\eta_{tc}$ ) est définie comme le rapport du nombre d'excitons qui ont subi le processus de transfert de charges au nombre d'excitons ayant atteint l'interface D-A.

Quatrièmement, les excitons de transfert des charges se dissocient sous l'action d'un champ électrique interne présent à l'interface, en trous et en électrons, qui sont ensuite transportées par les phases donneurs et accepteurs, respectivement, à leur électrode respective. Le transport des porteurs libres vers les électrodes respectives se produit pendant une durée de temps allant de la nano à la microseconde. Le rendement de collecte des charges ( $\eta_{cc}$ ) est défini comme étant le rapport entre le nombre des porteurs qui ont été collectés par les électrodes et le nombre d'excitons qui ont subi le processus du transfert des charges.

### **Récapitulatif sur le processus de conversion PV**

- 1- Absorption des photons ( $h\nu$ ) :  $\eta_a$
- 2- Diffusion des excitons :  $\eta_{diff}$
- 3- Dissociation des excitons par transfert de charges :  $\eta_{tc}$
- 4- Transport et collecte des charges électriques par leur électrode respective :  $\eta_{cc}$

En effet, les conditions de dissociation des excitons et de transport de charges dans les mélanges interpénétrés imposent des dimensions particulières sur la morphologie des couches. La largeur des domaines de phases de type p ou n ne doit pas dépasser  $2L_d$  et des chemins de percolation doivent relier les domaines de phases aux électrodes. Au final, la morphologie des couches de mélanges interpénétrés va dépendre non seulement des propriétés physico-chimiques des matériaux, et essentiellement des conditions expérimentales comme la nature du solvant, la proportion massique entre les deux matériaux et le traitement thermique. Pour comprendre et tenter de palier les problèmes posés par le contrôle de la morphologie de la couche active des OPVs, de nouvelles techniques dérivées du microscope à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) sont de plus en plus employées.

## I.6. GRANDEURS CARACTERISTIQUES D'UNE CELLULE OPV

Dans cette partie nous présentons les caractéristiques électriques de base communes à toutes les cellules solaires. Dans l'obscurité, la densité de courant en fonction de la tension (caractéristique  $J(V)$ ) des cellules solaires ressemble à la réponse exponentielle d'une diode, avec un courant ( $I$ ) très élevé en polarisation directe, et faible en polarisation inverse. La densité de courant dans la cellule (diode) dans l'obscurité,  $J_D$ , suit l'équation suivante :

$$J_D = \frac{I_D}{A} = J_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{nKT} - 1\right) \right] \quad (I.1)$$

Où  $A$  est la surface de la diode,

$J_0$  : la densité de courant de saturation sous polarisation inverse,

$e$  : la charge électrique élémentaire de l'électron,

$n$  : le facteur d'idéalité ( $n=1$  pour une diode idéale),

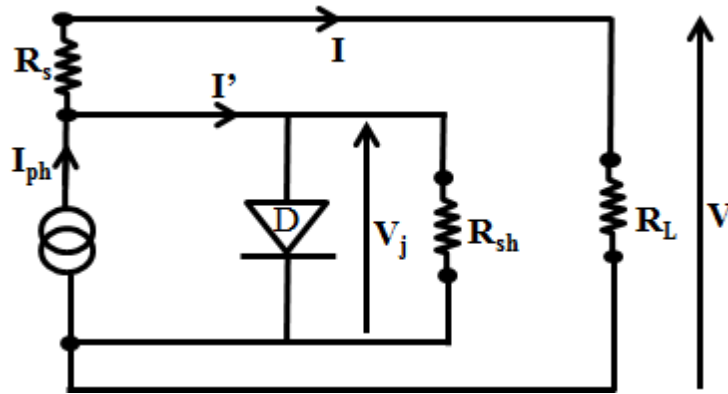
$k$  : la constante de Boltzmann et  $T$  la température [36].

Sous éclairage, la cellule génère un photo-courant ( $I_{ph}$ ) inverse par rapport au fonctionnement de la diode (de  $n$  vers  $p$ , ou de l'accepteur vers le donneur). Dans cette situation, la caractéristique  $J(V)$  de la cellule peut être décrite par l'équation I.3 en enlevant le courant supplémentaire photo-généré, on obtient l'équation (I.2).

$$J_D = J_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{nKT} - 1\right) \right] - J_{ph} \quad (I.2)$$

### I.6.1.Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle

Dans les cellules réelles, il faut tenir compte des résistances de contacts entre les électrodes et la couche active et des pertes ohmiques dues à la résistivité des matériaux. Ces résistances sont représentées sous la forme d'une résistance  $R_s$  placée en série avant la résistance de charge  $R_L$  du circuit externe. De même, les fuites de courant qui apparaissent à travers la cellule, ainsi que les phénomènes de recombinaison des charges photo-générées dans la cellule, peuvent être modélisés à l'aide d'une résistance parallèle ( $R_{sh}$  : résistance shunt) connectée en parallèle avec la diode idéale. Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclairage est présenté sur la Figure I.10.



**Figure I.10: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclairement.**

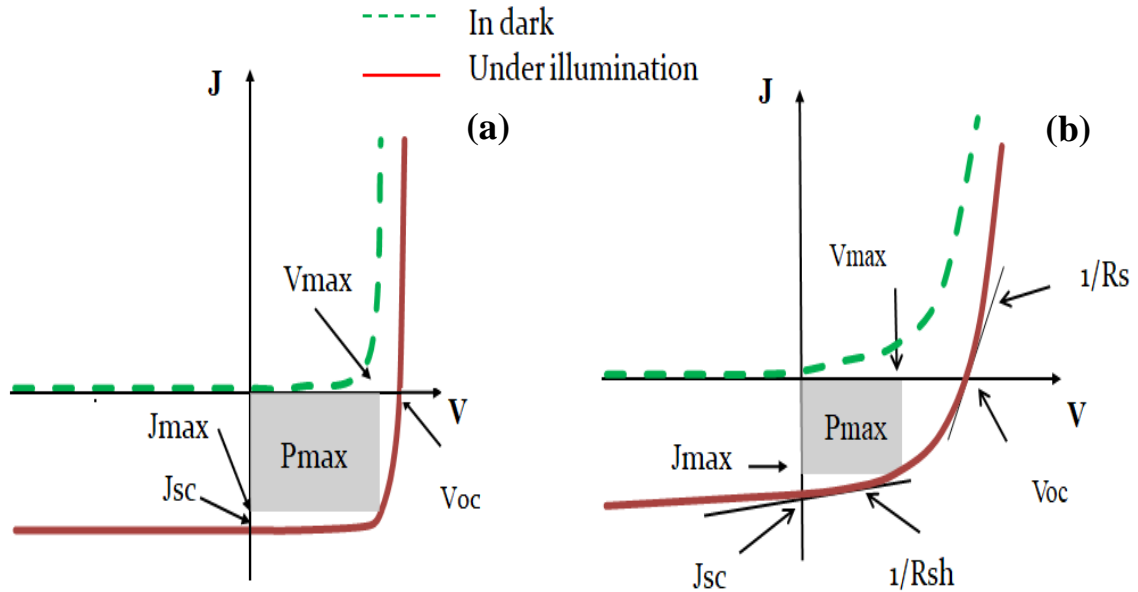
On note  $V$  la tension à travers la cellule,  $I$  le courant sortant de la cellule et  $V_j$  la tension à travers la jonction. Le courant  $I$  peut être écrit sous la forme suivante :

$$I = I_{ph} - I' = I_{ph} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{eV_j}{nKT}\right) - 1 \right] - \frac{V_j}{R_{sh}} \quad (\text{I.3})$$

A partir de cette équation, on peut constater que pour une cellule parfaite, la résistance série doit être nulle et la résistance parallèle doit tendre vers l'infini. Ces deux résistances peuvent être déterminées graphiquement à partir du tracé de la caractéristique  $J(V)$ . La pente de la courbe  $J(V)$  au point  $J=0$  représente l'inverse de la résistance série ( $1/R_s$ ), et la pente au point  $V=0$  l'inverse de la résistance parallèle ( $1/R_{sh}$ ) (Figure I.11(b)).

### I.6.2. Les paramètres photovoltaïques

La Figure I.11 représente les caractéristiques  $J(V)$ , dans l'obscurité et sous éclairement, d'une cellule photovoltaïque. Une telle représentation permet d'évaluer la plupart des performances photovoltaïques d'une cellule. Ces paramètres sont la tension de circuit-ouvert ( $V_{oc}$ ), la densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion de puissance ( $\eta$ ).



**Figure I.11: Caractéristiques  $J(V)$  d'une cellule photovoltaïque idéale (a) et réelle (b).**

#### I.6.2.1. La tension de circuit-ouvert ( $V_{oc}$ )

La tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) est la tension aux bornes de la cellule solaire lorsque le courant est nul ( $J=0$ ), c'est-à-dire lorsque le dispositif est en circuit ouvert ( $R_L \rightarrow \infty$ ). La puissance, qui est le produit du courant et de la tension, est nulle à cette tension. Toutefois,  $V_{oc}$  représente la limite de la puissance à laquelle des tensions peuvent être produites. Elle dépend du type de cellule, de la nature des matériaux de la couche active, et de la nature du contact entre la couche active et les électrodes.

#### I.6.2.2. La densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ )

$J_{cc}$  est la densité de courant lorsque  $V=0$ , c'est-à-dire lorsque les deux électrodes de la cellule sont court-circuitées ( $R_L=0$ ). Encore une fois, la puissance est nulle à ce stade, mais  $J_{cc}$  représente le point de début de la production d'électricité. Il dépend de l'intensité lumineuse, de la surface de la diode et de la mobilité des porteurs. Dans les cellules idéales,  $J_{cc}$  est égal à la densité de courant photo-générée ( $J_{ph}$ ), mais dans les cellules réelles il est réduit de sa valeur idéale par la résistance série (équation I. 3).

Lorsque  $R_{sh}$  décroît, la pente de la courbe au point  $J_{cc}$  augmente, ce qui diminue la tension  $V_{oc}$  de la cellule. De même, l'augmentation de la résistance  $R_s$  diminue la pente de la courbe au point  $V_{oc}$ , ce qui diminue le courant  $J_{cc}$ .

#### I.6.2.3. Le facteur de forme (FF)

Alors que la tension  $V_{oc}$  et la densité de courant  $J_{cc}$  sont les limites de la production énergétique d'une cellule solaire, la densité de puissance maximale ( $P_{max}$ ) délivrée par la cellule se produit à la densité de courant  $J_{max}$  et la tension  $V_{max}$ , qui sont toujours inférieurs à  $V_{oc}$  et  $J_{cc}$  en raison du comportement de la diode et des résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$  (Figure I.11). Graphiquement,  $P_{max}$  correspond à la surface du rectangle défini dans le 4ème quadrant de la courbe  $J(V)$  (Figure I.11) entre l'origine du repère (0 ; 0) et le point de puissance maximale ( $V_{max}$  ;  $J_{max}$ ).

$$P_{max} = V_{max} \times J_{max} \quad (I.4)$$

Le facteur de forme (FF), nommé aussi facteur de remplissage (Fill Factor), est défini comme le rapport entre les densités de puissance maximale réelle ( $P_{max}$ ) et idéale ( $V_{oc} \times J_{cc}$ ); il s'écrit sous la forme suivante :

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{cc}} \quad (I.5)$$

FF représente la mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique  $J(V)$ . La diminution de la résistance série et l'augmentation de la résistance parallèle augmentent le FF en approchant la cellule idéale où  $FF=1$ .

#### I.6.2.4. Le rendement de conversion de puissance ( $\eta$ ou PCE)

Le rendement de conversion de puissance ( $\eta$ ), nommé aussi efficacité ou rendement théorique, est le paramètre photovoltaïque le plus discuté d'une cellule solaire. Il est défini par le rapport entre la densité de puissance électrique maximale délivrée par la cellule, et la puissance totale lumineuse incidente par unité de surface ( $P_i$ ).

$$\eta = \frac{V_{max} \times I_{max}}{P_i} = \frac{V_{oc} \times J_{cc} \times FF}{P_i} \quad (I.6)$$

Le rendement  $\eta$  des cellules peut être augmenté en maximisant les trois paramètres du numérateur. A partir de ce rendement on peut déterminer la surface qui doit être recouverte de cellules solaires pour produire une quantité donnée d'énergie. Cependant, il y a toujours des compromis entre  $\eta$  et le coût de fabrication des cellules qui doivent être équilibrés.

### I.6.2.5. Le rendement quantique externe (IPCE)

Le rendement quantique externe d'un dispositif (EQE : External Quantum Efficiency), nommé aussi IPCE (Incident Photon to Current Efficiency), traduit la fraction de photons incidents convertis en courant. L'EQE dépend des longueurs d'ondes absorbées, et l'origine de cette dépendance est liée à l'absorption dans les couches actives des cellules qui varie en fonction de la longueur d'onde. A une longueur d'onde  $\lambda$ , l'EQE est le rapport entre le nombre d'électrons générés ( $n_e$ ) et le nombre de photons incidents ( $n_{ph}$ ), et il est défini par la relation suivante :

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_e(\lambda)}{n_{ph}(\lambda)} = \frac{J_{cc}(\lambda)/e}{P_i(\lambda)/\left(\frac{hc}{\lambda}\right)} \quad (I.7)$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $c$ 'est la célérité de la lumière et  $e$  est la charge électrique. En remplaçant ces trois constantes par leur valeur numérique, on obtient :

$$IPCE(\lambda) = 1240 \times \frac{J_{cc}(\lambda)}{P_i(\lambda) \times \lambda} \quad (I.8)$$

Avec ;  $J_{cc}$  exprimée en  $A/cm^2$ ,  $P_i$  en  $W/cm^2$  et  $\lambda$  en nm.

## I.7. LES MATERIAUX ACTIFS POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE

### I.7.1. Polymères et petites molécules

Deux groupes de matériaux cohabitent sous la dénomination d'électronique organique, ceux à base de polymères et ceux à base de petites molécules [37]. Ils sont identiques au niveau du fonctionnement physique mais diffèrent par les procédés de fabrication mis en œuvre et par les caractéristiques obtenues. Les composants en petites molécules, fabriqués par évaporation sous vide, technique classique en microélectronique, sont à un stade commercial sous forme d'écrans OLEDs dont l'utilisation devrait se généraliser dans les dispositifs mobiles.

Les polymères sont constitués de molécules dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'entités élémentaires (monomères) et sont mis en œuvre par des techniques très peu coûteuses, comme la sérigraphie. Bien que la structure des films moléculaires obtenue soit faiblement organisée ce qui affecte la mobilité, les composants polymères motivent un fort regain d'intérêt en raison de la simplicité des techniques de fabrication employées.

## I.7.2. Matériaux appliqués aujourd'hui

### I.6.2. 1. Les polymères

Si les sept à huit dernières années ont vu une progression rapide des performances des cellules photovoltaïques organiques, c'est en grande partie grâce au contrôle possible de la nano-morphologie des couches actives de ces dispositifs. Ainsi, jusqu'en 2002, les dérivées du poly(phenylenevinylene) (PPV) ont été les principaux matériaux utilisés comme composants absorbeurs et donneurs d'électrons. En dépit des propriétés très prometteuses du P3HT pour le transport des charges et de leur excellente caractéristique d'absorption, les dérivées du PPV sont préférées pour leurs propriétés de formation de film par rapport aux dérivés du polythiophène (P3HT).

Polymère conducteur et matériau photoactif très connu, le P3HT - Poly(3-alkylthiophenes) s'est imposé comme le composant donneurs d'électrons le plus utilisés dans le photovoltaïque organique [38]. Il permet des rendements énergétiques des cellules photovoltaïques organiques de l'ordre de 4,4% [39]. Cependant, le rendement le plus élevé certifié dans la littérature a été obtenu récemment *Mitsubishi Chemical* avec 11% et 6% à partir du polymère PCDTBT (associé avec un accepteur PC70BM – voir ci-après), qui est un matériau donneur d'électrons de plus en plus employé dans le domaine du photovoltaïque organique [40]. Les structures chimiques des polymères P3HT et PCDTBT sont respectivement représentées sur les figures I.12a et I.12b.

### I.7.2.2. Les fullerènes

Dans la littérature, les meilleurs rendements des cellules photovoltaïques organiques ont été obtenus à partir de solutions à base de fullerène comme accepteur d'électrons [41]. Plus particulièrement, on mettra en avant les molécules PCBM - [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester et PC70BM - [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester, dont les structures sont illustrées sur la figure I.12.c et I.12.d. Les fullerènes ont des caractéristiques véritablement uniques avec une très forte affinité avec les électrons et une importante capacité de mobilité de ces derniers.

Ces matériaux sont de très bons accepteurs d'électrons lorsqu'ils sont exploités dans les cellules photovoltaïques organiques.

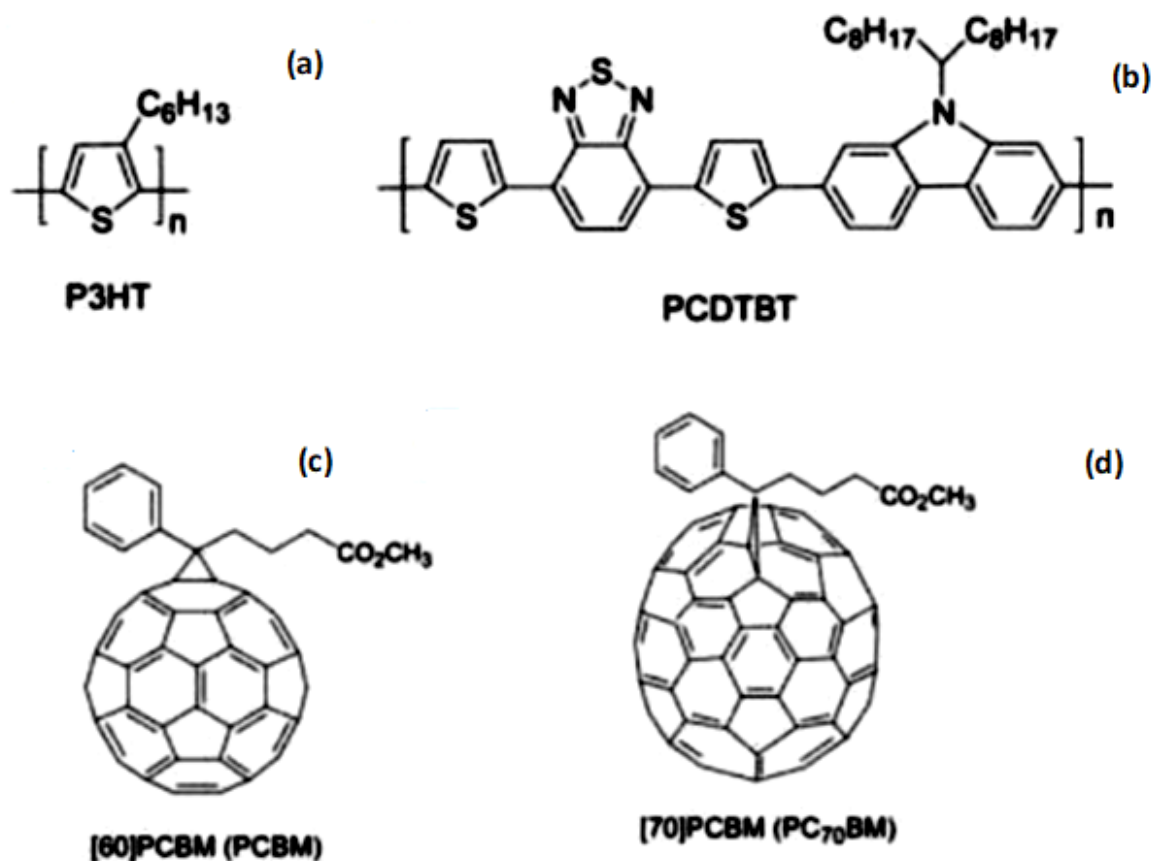


Figure I.12 : Récents éléments de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique - polymères : P3HT (a), PCDTBT – fullerènes (b), PC60BM (c), PC70BM (d).

La figure I.13 compare les niveaux des orbitales de la LUMO et HOMO des principaux matériaux organiques conjugués utilisés dans les cellules photovoltaïques en les comparant avec les électrodes communément appliquées pour l'anode (ITO) et la cathode (Al) [42]. La valeur de la bande interdite du P3HT est de 1,7 eV soit l'une des valeurs les plus faibles des polymères conjugués.

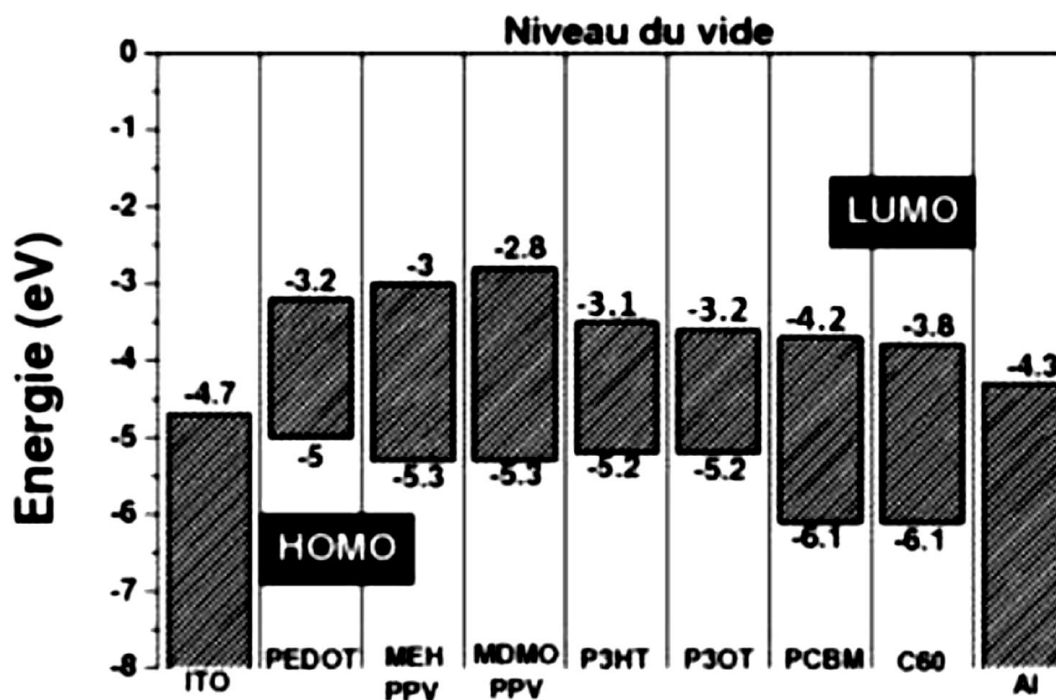


Figure I.13 : Diagrammes des bandes d'énergie des polymères conjugués et des accepteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques [42].

## I.8. LES FILIERES TECHNOLOGIQUES DU PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE

Si l'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, les premières cellules présentaient des rendements de conversion en énergie  $\eta$  très faibles, de l'ordre de 10–5%. Dès 1978, Merritt prévoyait que les valeurs de  $\eta$  pourraient dépasser les 1% [43], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang (PCE = 0,95 %) [44]. Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXIe siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5% avec les travaux publiés par Shaheen [45], 3,6 % avec ceux de Peumans [46] sous éclairement AM1,5 avec une puissance lumineuse de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$  et enfin 4,2% avec une double hétérostructure de C60 et de phthalocyanine de cuivre [47]. Aujourd'hui, le record au niveau industriel est détenu par la firme *Konarka* avec un rendement qui dépasse les 5% [48]. L'équipe de Heeger a même obtenu un rendement de 6,7% avec des cellules de type « tandem ». Cette valeur reste encore très faible si on la compare aux rendements obtenus par les autres technologies. Cependant, plusieurs raisons justifient les efforts consentis pour développer la filière organique,

et qui résident dans les avantages que présentent ces matériaux. En effet, ils peuvent être mis en forme facilement, par voie sèche ou voie humide (tournette, jet d'encre, ...) avec des techniques issues de l'industrie de la microélectronique. De plus, les quantités de matériaux utilisées sont relativement faibles, les films ayant des épaisseurs de 100 nm. L'ingénierie moléculaire permet en outre d'adapter les valeurs de la bande interdite et des niveaux d'énergie. Enfin, cette technologie permettrait d'accéder à des modules photovoltaïques flexibles et/ou de grandes surfaces.

Cependant, si aujourd'hui les rendements en laboratoire obtenus avec les cellules organiques (9-12%) sont loin de concurrencer les cellules solaires industrielles à base de silicium cristallin (15 à 20%), l'accélération des recherches et des innovations pourrait rapidement rendre cette filière parfaitement viable. La course au rendement est lancée entre différentes équipes de chercheurs du monde entier [49]. A noter que l'efficacité de ces cellules, une fois manufacturées et commercialisées, sera naturellement réduite. Les différentes filières du photovoltaïque sont généralement classées dans les cinq catégories suivantes :

- **Cellules multijonctions** (multijunction cells) ;
- **Gallium arsenide (GaAs) à simple jonction** (single-jonction GaAs) ;
- **Cellules cristallines à base de silicium (Si)** (crystalline Si cells – c-Si) : monocristallin, polycristallin couche mince cristalline ;
- **Technologies à couches minces** (thin-film technologies) : amorphe (a-Si, photocristallin ou nanocristallin : nc-Si), Cadmium telluride (CdTe), Copper indium gallium selenide (CIGS) ;
- **photovoltaïque émergent** (emerging photovoltaic) : cellules solaires de Grätzel (dyesensitized solar cells), cellules solaires organiques (à base de polymère ou de petites molécules), cellules inorganiques, cellules à quantum dots (quantum dot cells).
- A noter que les cellules solaires organiques (CSOs) sont parfois désignées sous le nom de la **troisième génération** de la technologie solaire, après le silicium cristallin (première génération) et la technologie des couches minces solaires (deuxième génération). Les cellules solaires organiques peuvent être divisées en deux catégories : les cellules à base de polymères (molécules de grande taille) et celles à base d'oligomères (petites molécules). Dans la section suivante, le descriptif de ces différentes technologies du solaire organique sera présenté.

## I.8.1 Géométrie des cellules organiques

Les cellules photovoltaïques organiques sont des dispositifs optoélectroniques permettant de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique, dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques. Elles peuvent être de deux types structuraux :

### I.8.1.1. Cellules conventionnelles

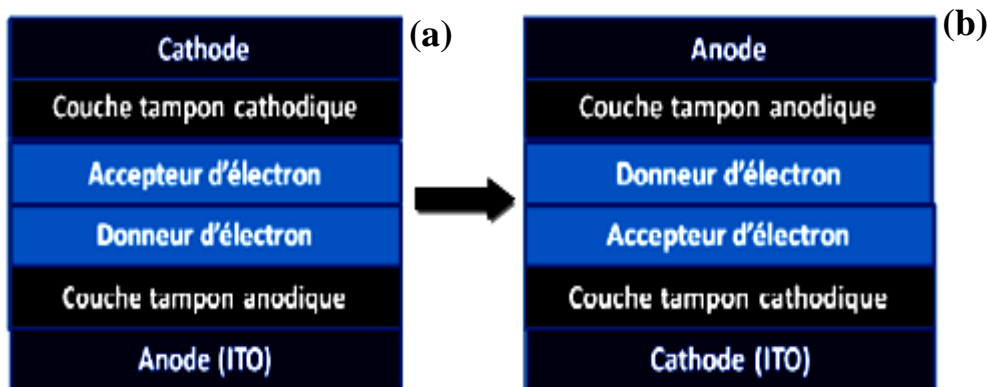
À l'origine ce type de structure bicouche est proposé par Tang [50]. Les cellules photovoltaïques organiques conventionnelles sont illuminées à travers l'électrode anodique, laquelle collecte et extrait les charges positives (+) comme le montre la figure I.14 a. Dans la plupart des cas, l'anode est composée par un oxyde transparent conducteur (transparent conductive oxide – TCO) déposé sur un substrat transparent. L'ITO est encore le matériau le plus utilisé pour cette fonction. L'électrode cathodique, qui se trouve à l'opposé de la structure, est souvent réalisée à partir un métal opaque, tel que l'aluminium (Al) dont le travail d'extraction est relativement faible.

### I.8.1.2. Cellules inversées

Dans cette structure, les cellules sont illuminées par la cathode, qui est un substrat/électrode transparent, d'où sont collectées et extraites les charges négatives (-) comme le montre la figure I.14 b. L'ITO reste également le principal matériau utilisé pour la cathode dans la structure inverse. L'électrode anodique se trouve à l'opposé de la structure et est définie par un métal opaque, tel que l'argent (Ag) dont le travail d'extraction est relativement important.

Les cellules photovoltaïques organiques inverses présentent aujourd'hui des performances photovoltaïques très proches de celles exposées par les cellules conventionnelles [51]. Elles restent cependant encore en-dessous des meilleurs résultats de rendement enregistrés par les structures conventionnelles [52]. L'intérêt de ces cellules ne se limite cependant pas au seul rendement, qui peut être rapidement amélioré avec un retour d'expérience plus importante. La structure inverse présente surtout deux avantages indéniables par rapport à celle conventionnelle :

- elles exposent souvent des performances de stabilité dans un environnement naturel beaucoup plus élevées.
- fournissent une plus forte flexibilité dans les conceptions des cellules et plus particulièrement pour des structures à jonctions multiples ou tandem (que nous introduisons ci-après)

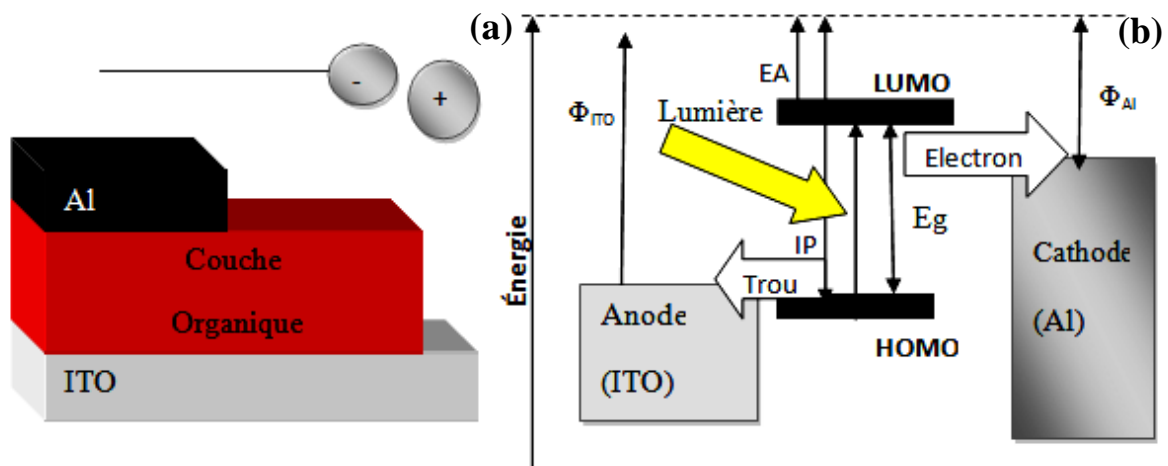


**Figure I. 14 : structure de cellule conventionnelle (a), cellule inverse (b).**

### I.8.1.3. Structure monocouche au de type Schottky

A l'origine, les cellules solaires organiques ont été tout simplement élaborées en mettant une couche photoactive en sandwich entre deux électrodes (figure I.15). C'est la structure la plus simple, elle est constituée d'un film de polymère mis en sandwich entre deux électrodes [53].

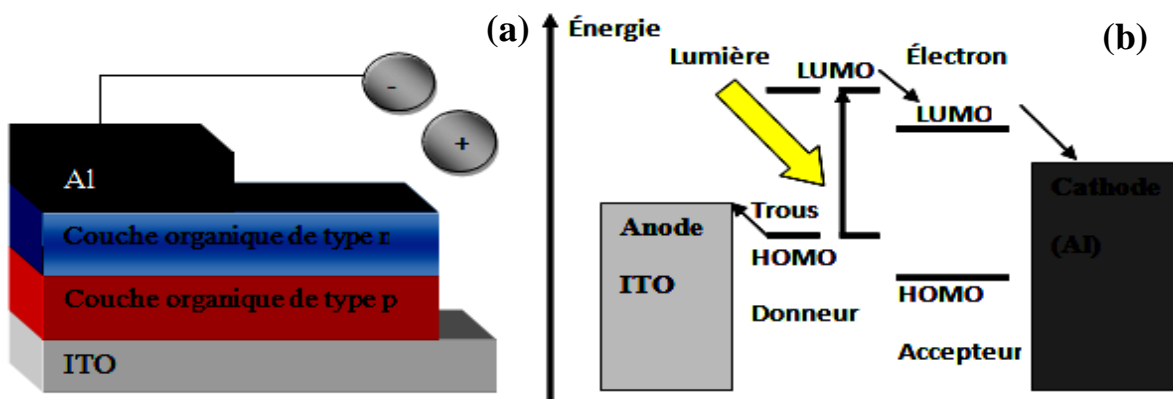
L'électrode transparente est généralement de l'ITO et l'électrode réfléchive est un métal ayant un travail de sortie plus faible que l'ITO, par exemple Al. Le choix des deux électrodes influence fortement la séparation des charges photogénérées par le matériau organique. En effet, le champ électrique 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 rendements de ces cellules monocouches est faible ; cela est dû à la faible énergie de liaison et à la longueur de diffusion des excitons ; en effet seuls les excitons générés près de la zone de déplétion peuvent participer à la conversion photovoltaïque.



**Figure I.15 : Structure d'une cellule monocouche de structure ITO/matériau organique/Al (a) et le diagramme d'énergie de ce dispositif (b).**

#### I.8.1.4. Structure bicouche (ou structure à hétérojonction PN)

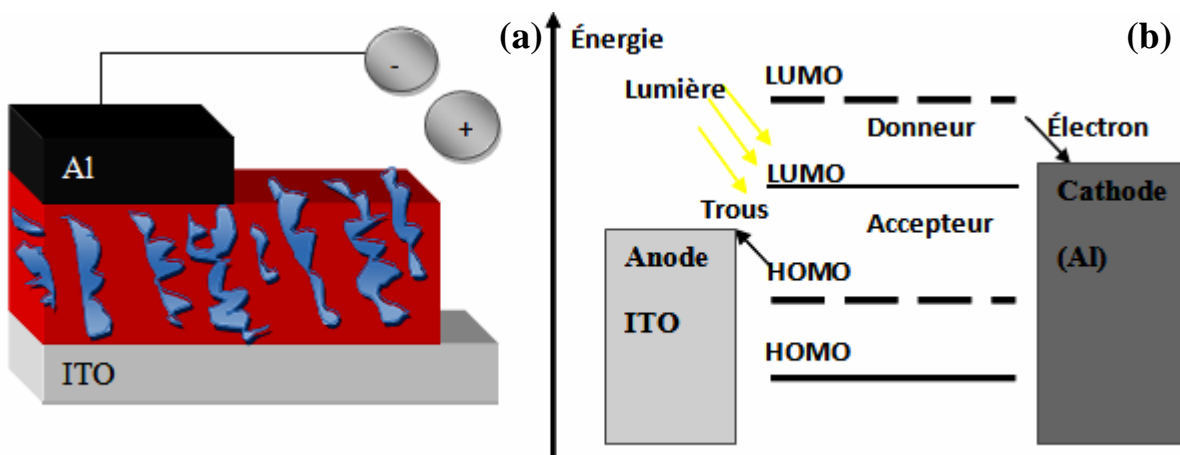
Elle est composée de deux matériaux semi-conducteurs de nature différente (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact avec deux électrodes métalliques (ITO et Al, Ca ou Mg) (figure I.16). Dans ce cas, la dissociation des excitons se fera à l'interface des deux matériaux donneur et accepteur, dissociation due à la présence d'un champ électrique à l'interface engendrée par la différence de potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur, permettant ainsi l'acheminement des électrons vers la cathode à travers l'accepteur et les trous via le donneur vers l'anode. Ces cellules bicouches concernent principalement les petites molécules. Il est en effet aisé de déposer des couches successives par évaporation sous vide. Un des inconvénients de cette structure bicouche est que seule l'interface participe à la conversion photovoltaïque sur une longueur correspondante à la longueur de diffusion des excitons (de 5 à 30 nm dans la majorité des cas). Une grande partie des photons absorbés ne conduit pas à la création de porteurs libres à cause d'une distance de diffusion des excitons limitée.



**Figure I.16 : Structure (a) et représentation des niveaux d'énergie d'une cellule bicouche (b) ayant comme structure ITO/ donneur : accepteur/ Al.**

#### I.8.1.5. Structure à réseau interpénétré (ou hétérojonction en volume)

Elle est constituée d'une couche composée d'un mélange de donneur D et d'accepteur A mis en sandwich entre deux électrodes (figure I.17). Les structures à hétérojonctions en volume ont l'avantage d'être élaborées facilement en mélangeant deux produits dans une même solution. Cependant, le contrôle de la séparation de phase et de sa stabilité dans le temps demeure des facteurs limitant. Ce mélange des matériaux D et A, permet d'augmenter les zones interfaciales entre les deux, et par conséquent, de réduire les problèmes de recombinaison des excitons photogénérés loin de l'interface. Actuellement cette architecture est majoritairement adoptée dans les cellules à base de polymères. Des rendements importants ont été marqués par cette architecture.

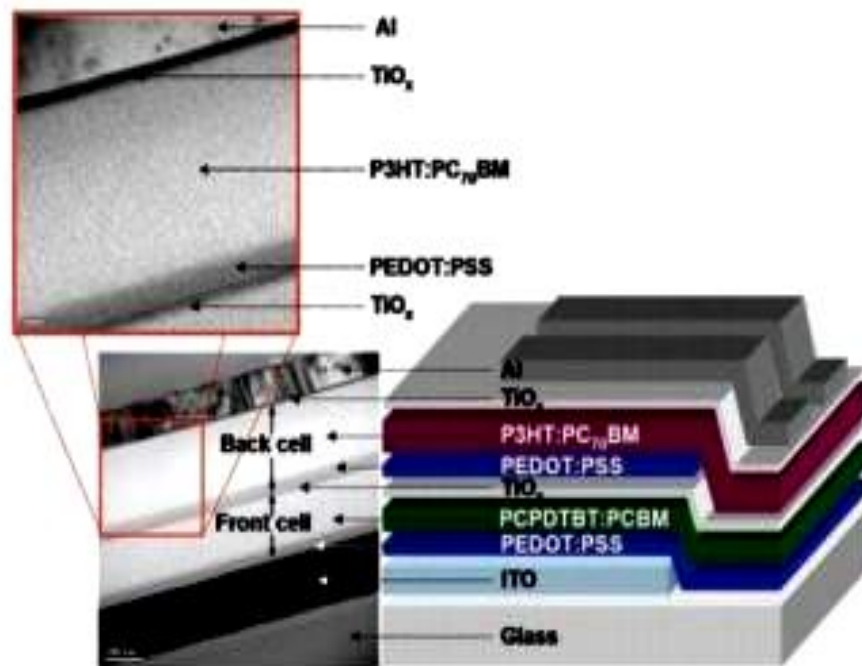


**Figure I.17: Structure d'une cellule à réseau interpénétré (a) et des niveaux d'énergie de ce dispositif (b).**

#### I.8.1.6. Structure Tandem

Des améliorations peuvent encore être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. L'objectif étant d'absorber la plus grande partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par thermalisation pour dépasser la limite de Shockley-Queisser. Ce concept, largement employé, a permis d'atteindre des rendements de plus de 40 % dans le domaine du photovoltaïque inorganique et 6,7% pour les cellules solaires organiques. Dans ce dernier cas la marge de progression est encore importante et l'on peut espérer raisonnablement des rendements proches de 15 % [54]. Rappelons que les cellules solaires sont des diodes fonctionnant en inverse. De fait, 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. Pour la réalisation de cellule Tandem, il faudra donc impérativement tenir compte de ce point crucial. Par ailleurs, la mise en série de deux sous-cellules nécessite une zone interfaciale 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.

En 2007, Kim et al [55] ont obtenu la structure Tandem, avec une structure composée d'une cellule P3HT : PCBM et d'une cellule PCPDTBT : PCBM séparées par une couche d'oxyde de Titane sol-gel (TiOx), une cellule présentant le rendement de 6,5 % sous éclairement de 100 mW/cm<sup>2</sup>, la structure réalisée par ce groupe est présentée sur la figure I.18.



**Figure I.18: Structure Tandem [55].**

#### I.8.1.7. Structure hybride

Les cellules photovoltaïques hybrides (figure I.19) ont une hétérojonction constituée de deux matériaux organiques et inorganiques, ce qui permet de combiner ainsi les avantages de chacun des deux. Comme nous le rappelons, les polymères conducteurs ont généralement une forte mobilité des trous mais une faible mobilité des électrons. Ce déséquilibre intrinsèque de la mobilité des charges dans le polymère est contrebalancé par l'incorporation d'un matériau inorganique de type n agissant comme un accepteur d'électron et créant un chemin pour le transport des électrons. Les propriétés photovoltaïques des cellules photovoltaïques hybrides ont été examinées en utilisant différents matériaux inorganiques avec des résultats très prometteurs, comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{Si}$ . L'ensemble de ces résultats est repris et référencé par Helgesen et al [56]. Le choix du polymère utilisé dans les cellules photovoltaïques hybrides est habituellement le P3HT ou différents polymères comme le M3H-PPV (poly [2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene]), le PPV ayant montré de bonnes propriétés de conduction des trous. La représentation schématique de la figure I.19 illustre une architecture nano-structurée d'une cellule photovoltaïque hybride. La croissance de nano-tiges à l'extrémité d'une couche de  $\text{ZnO}$  est recouverte par un mélange polymère/fullerène de type P3HT:PCBM permettant d'améliorer les interfaces entre D/A.



**Figure I.19:** La structure de cellule photovoltaïque organique hybride [56].

## **I.9. APPORT DES COUCHES D'INTERFACE**

### **I.9.1. Effet des couches interfaciales sur les cellules organiques**

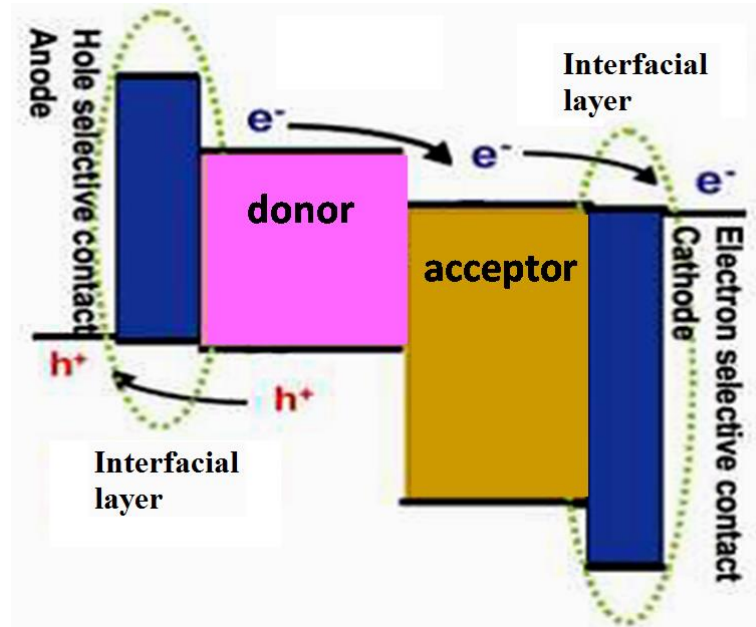
Nous savons que dans le domaine du photovoltaïque organique, les performances sont étroitement liées aux progrès réalisés dans l'élaboration des matériaux nanostructurés de couches actives. Elles sont également la conséquence de la qualité des contacts entre les matériaux organiques et les électrodes des dispositifs solaires. En effet, le rôle des électrodes est essentiel à la collecte et à l'extraction des charges inhérente au bon fonctionnement des cellules photovoltaïques en général [57]. Récemment, plusieurs études ont mis en évidence l'importance des interfaces entre les couches actives et les électrodes anodique et cathodique dans l'exploitation de ces dispositifs [58]. Ces travaux ont montré que les performances et la durée de vie des cellules photovoltaïques sont fortement dépendantes des propriétés intrinsèques des électrodes et de leurs interfaces.

### **I.9.2. Théorie des contacts interfaces/couche photoactive**

La figure I.20 illustre les mouvements de charge se produisant entre les différents niveaux d'énergie d'une cellule photovoltaïque organique et de ses deux couches interfaciales, lors d'une séquence de conversion photovoltaïque [59]. On notera l'importance de l'alignement des bandes d'énergie entre les électrodes, les couches interfaciales et la couche active.

Le modèle de transfert entier de charges (Integer Charge Transfer) a été développé pour les dispositifs photovoltaïques organiques et s'est avéré applicable pour la plupart des couches interfaciales utilisées dans le photovoltaïque organique. Cette théorie prévoit que les niveaux de Fermi s'alignent à l'équilibre thermodynamique par suite d'un échange de charges. Celles-ci s'accumulent de part et d'autre de l'interface et induisent une courbure de bande, ce qui induit

dans le cas idéal un contact ohmique entre la couche active et la couche interfaciale, ce qui favorise le passage du courant, cela n'est possible que si le transfert spontané de charge est possible à l'interface entre le donneur et l'accepteur du composant organiques.



**Figure I.20 : Illustration des mouvements de charge se produisant entre les différentes bandes d'énergie d'une cellule photovoltaïque organique et de ses deux couches interfaciales, lors d'une séquence de conversion d'énergie électrique - image reproduite à partir de [59].**

### I.9.3. Fonctions des couches interfaciales

Nous détaillerons, dans cette section, six des principales fonctions identifiées des couches interfaciales, comme défini par la suite [60] :

#### I.9.3.1. Ajustement de la barrière d'énergie pour l'injection et l'extraction de charges

Dans le domaine des LEDs organiques (OLEDs), l'efficacité d'injection des charges dépend principalement de la barrière d'énergie à l'interface métal/organique où le courant à effet tunnel est inversement proportionnel à la hauteur de la barrière d'énergie. Dans ce sens, il semble naturel d'abaisser cette grandeur énergétique en modifiant le contact d'interface. Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, il est plus important de comprendre si la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), laquelle est relative au champ électrique créé pour l'extraction des

charges, est déterminée par les propriétés intrinsèques du système à hétérojonction ( $V_{oc1}$ ) ou par le choix des électrodes métalliques ( $V_{oc2}$ ) [60].

#### I.9.3.2. Formation d'une barrière de charge

La sélectivité des charges aux interfaces des électrodes est une fonction cruciale pour assurer une extraction efficace de celles-ci. Elle peut être réalisée par une barrière d'énergie qui bloque le flot de charges allant dans la direction opposée à leur polarité (les électrons allant vers l'anode ou les trous allant vers la cathode). Les couches interfaciales ayant des bandes d'énergie (ou gap) supposées assez grande, elles peuvent ainsi servir comme couche de blocage d'exciton ou barrière d'exciton pour éliminer l'extinction des excitons parasites « quenching » à l'interface métal/organique [61].

#### I.9.3.3. Détermination de la polarité du dispositif

Si l'on prend le cas d'une électrode transparente d'ITO (encore la plus largement employée dans le domaine du photovoltaïque organique), on notera que cette dernière est en principe capable de collecter aussi bien les électrons que les trous puisque son travail d'extraction (entre 4,5 et 4,7 eV) se situe entre le niveau type du HOMO et LUMO des matériaux communément employés dans le photovoltaïque organique. En conséquence, la polarité de l'ITO peut être modifiée pour collecter de manière efficace aussi bien les électrons que les trous en appliquant des couches fonctionnelles d'interface ayant différents types de travail d'extraction [62].

#### I.9.3.4. Protection contre une réaction chimique ou physique

Un effet néfaste de la diffusion des ions du métal à l'intérieur de la couche active est l'important courant de fuite qui peut en résulter [63]. La réaction chimique à l'interface métal/organique peut aussi faire rapidement varier les propriétés de ce contact en formant des barrières énergétiques sous forme de dipôle et des états de défaut qui fixent le niveau de Fermi. Le « kink/hump » ou la forme en S (S-shape) observé dans certaines courbes de densité de courant-tension (J-V) est supposé se produire à partir des barrières de charges inhérentes aux couches interfaciales intégrées [64]. Par conséquent, une couche tampon inerte qui prévient contre la diffusion et la réaction à cette interface est souhaitable.

C'est le rôle des couches interfaciales de prévenir de telles réactions chimiques ou physiques qui peuvent se produire entre la couche active et le métal des électrodes.

#### I.9.3.5. Rôle de « l'optical spacer »

La couche active est prise en sandwich entre deux électrodes dont l'une est transparente et l'autre réfléchissante afin que la lumière incidente forme une onde permanente à l'intérieur de la couche active. L'intensité du champ optique s'amenuise jusqu'à s'annuler à l'interface couche active/électrode réfléchissante. Dans le même temps, l'intensité maximum est localisée à une certaine distance loin du miroir réfléchissant, dépendant des indices de réfraction et de l'épaisseur de la couche active. Un espace optiquement transparent peut redistribuer le champ électrique, ce qui améliore le courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) [65]. Les espaceurs optiques s'avèrent plus efficaces avec des couches actives de faible épaisseur car limitées par la faible mobilité des charges et peu utiles pour des films plus épais [66].

Les couches interfaciales peuvent donc avoir une action directe sur les photocourants générés dans les cellules photovoltaïques organiques.

#### I.9.3.6. Modification des propriétés de surface

Selon les conditions de fabrication, les couches interfaciales peuvent jouer sur la morphologie des couches actives des cellules photovoltaïques organiques. On observe par exemple les effets de décomposition spinodale à la surface durant le dépôt par spin-coating des matériaux photoactifs des cellules. En modifiant la propriété de surface du substrat de dépôt avec des matériaux tels que les mono-couches auto-assemblées (SAMs), on peut ainsi altérer la préférence moléculaire et l'organisation à l'interface organique/substrat et affecter ses propriétés de contact. Ces modifications vont avoir des conséquences sur la hauteur des barrières d'énergie, sur la disponibilité des sites de transfert de charges (available charge transfer sites), de même que la morphologie des phases de ségrégation verticale des cellules organiques [67]. La ségrégation verticale et le rôle des couches interfaciales dans ces effets sont d'ailleurs de plus en plus étudiés dans le domaine du photovoltaïque organique.

### **I.9.4. Phénomène de ségrégation verticale aux interfaces**

On sait que le polymère P3HT a une tendance naturelle à s'auto-organiser, phénomène qui peut être stimulé en augmentant sa mobilité moléculaire. De plus, le P3HT, tout comme le PCBM, a tendance à cristalliser ce qui signifie que la morphologie finale de la couche active peut être contrôlée en faisant varier les conditions de procédés et/ou en utilisant des traitements conséquents [67].

De nombreux moyens de contrôle des morphologies des couches actives ont été développés, ceux-ci incluant à la fois les procédures de dépôt et de post-dépôt.

Comme le suggère de récentes études, la distribution du P3HT et du PCBM dans la couche active peut être influencée par la différence d'énergie de surface entre les nombreux éléments de la cellule [68]. Le PCBM, par exemple, possède une énergie de surface supérieure à celle du P3HT et il est, par conséquent, favorablement compatible avec la couche hydrophile du PEDOT:PSS (couche interfaciale à base de matériau organique largement employé dans le photovoltaïque organique) en absence de tout traitement extérieur, comme les recuits thermiques (thermal annealing) ou chimiques (solvent annealing). Ceci suggère que la distribution des composants du mélange P3HT:PCBM, fabriqué sans recuit, ne favorise pas la sélection des charges transportées dans les cellules PVOs. En effet, si la surface à l'interface avec l'anode (ex : PEDOT:PSS) est relativement riche en PCBM, ce ne sera pas le cas à l'interface avec la cathode (ex : Al) qui à l'inverse s'avère être une région pauvre en PCBM.

### **I.9.5. Matériaux des couches interfaciales**

Les matériaux les plus utilisés autant que couche interfaciale dans le domaine photovoltaïque organique sont cités ci-dessous : les métaux ou couches conductrices, les semi-conducteurs ou couches semi-conductrices et les couches dipôles d'interface.

#### **I.9.5.1. Les métaux**

Les métaux peuvent être thermiquement évaporés pour former des couches optiques qui seront utilisées comme électrodes non-transparentes ou transparentes ou/et couches interfaciales [69]. Les métaux les plus employés pour constituer les électrodes appliquées aux cellules photovoltaïques organiques sont l'aluminium (Al), l'argent (Ag), et l'or (Au). Ces matériaux sont généralement interfacés avec d'autres métaux, tels que le calcium (Al/Ca et Ag/Ca), le magnésium (Al/Mg) et le titane (Au/Ti).

#### **I.9.5.2. Les semi-conducteurs ou couches semi-conductrices**

Nombre de matériaux semi-conducteurs ont déjà prouvé leur efficacité comme matériaux d'interface dans le domaine du photovoltaïque organique. Nous distinguerons deux types de semi-conducteurs:

##### **a- les semi-conducteurs organiques**

Le plus connu est le PEDOT:PSS. Les couches semi-conductrices organiques sont élaborées à partir de polymères ou de petites molécules. Les matériaux de couches interfaciales de type-p sont des matériaux pour le transport des trous, lesquels peuvent être dopés-p. Les

matériaux de couches interfaciales de type-n sont les matériaux de transports d'électrons, lesquels peuvent être dopés n.

Les semi-conducteurs organiques sont classés en deux types :

❖ Semi-conducteurs organiques de type-p :

Le polymère poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) est l'un des matériaux organiques les plus utilisés, dans le domaine de l'électronique organique, pour les couches interfaciales de type p ou encore comme matériau d'électrode transparente [70].

❖ Semi-conducteurs organiques de type-n :

Pourtant, très utilisés dans le domaine de l'électronique organique et plus spécifiquement des dispositifs OLEDs, les semi-conducteurs organiques de type-n sont encore très faiblement employés dans l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques. Nous assistons cependant à un intérêt croissant pour ce type de matériaux avec l'expansion des matériaux photoactifs à petites molécules dans le domaine solaire [71].

## **b- les semi-conducteurs inorganiques**

Dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, on étudiera les métaux oxydés (nous discuterons ici les plus employés comme  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_x$ ). Le type du matériau oxydé dépend de la position de sa bande de valence et de sa bande de conduction.

Comme ces matériaux doivent être interfacés avec la couche organique des cellules, nous devons appliquer deux principes selon le **type-n** ou **type-p** du semi-conducteur :

- Pour un métal oxydé de **type-n**, les électrons se déplacent du niveau LUMO de l'accepteur de la couche photoactive (ex : PCBM) à la bande de conduction du semi-conducteur.

Les semi-conducteurs inorganiques de type-n ont d'abord été exploités comme couches interfaciales cathodiques supérieures pour les structures conventionnelles de cellules photovoltaïques organiques où leurs rôles étaient multiples. Plus récemment, avec la prépondérance des structures inverses, ces matériaux se sont imposés avec succès comme couches interfaciales cathodiques [72-74].

- Pour un métal oxydé de **type-p**, la bande de valence du semi-conducteur doit correspondre au niveau HOMO du donneur de la couche photoactive (ex : P3HT);

Un large gap de la bande interdite du matériau d'interface entraîne la formation d'une barrière pour les charges inappropriées (ex : trous vers la cathode ou électrons vers l'anode) et rend possible des contacts fortement sélectifs.

L'exploitation des matériaux semi-conducteurs inorganiques de type-p comme couches interfaciales a longtemps été pensée pour le remplacement du PEDOT:PSS dans les structures conventionnelles de cellules photovoltaïques organiques. Les matériaux inorganiques peuvent être la solution pour atteindre une bonne stabilité des cellules [75].

#### I.9.5.3. Les dipôles

La modification du travail d'extraction de l'électrode par couche de dipôle est une voie alternative pour générer l'interface requise et pour former un contact ohmique. Le traitement de surface du matériau de l'électrode par une couche de dipôle peut entraîner la modification du travail d'extraction de l'électrode à travers la formation d'un dipôle en surface [76].

#### I.9.5.4. Les matériaux émergents d'interface

L'oxyde de Graphène (Graphène Oxide - GO) est un autre matériau très intéressant qui a montré des résultats prometteurs en tant que couche sélective des trous (holes selective layer - HSL) efficace pour les VPOs [77]. GO est un dérivé oxydé de graphène, qui peut être préparé par oxydation chimique du graphite naturellement abondant en grande quantité et à faible coût. La processabilité en solution et ses propriétés électroniques et optiques uniques le rend comme nanomatériau prometteur pour diverses applications. La largeur de la bande interdite de GO a été mesurée à 3,6 eV, tandis que ses HOMO et LUMO ont été mesurés à -5,2 eV et -1,6 eV, respectivement. Le travail d'extraction de GO a été mesuré par la microscopie à sonde de Kelvin, montrant des valeurs comprises entre -4,9 et -5,1 eV [77].

Les niveaux d'énergie du GO suggèrent qu'il peut transporter des trous et bloquer les électrons, ce qui le rend un bon matériau sélectif des trous pour le PVO. Li et al. ont d'abord exploré l'utilisation de GO comme couche sélective des trous (**HSL**). Pour la cellule photovoltaïque organique à base de P3HT:PCBM et ont démontré que les cellules basés sur une fine couche de nanofeuillets de GO (2 nm) pourraient avoir des performances comparables à ceux utilisant une couche de PEDOT:PSS. Toutefois, les dispositifs avec des films plus épais de GO ont montré des faibles performances en raison de la nature isolante du GO [77].

## **I.10. CONCLUSION**

Nous avons pu cerner grâce à ce premier chapitre les différentes générations de cellules, candidates pour le développement de l'énergie solaire photovoltaïque. Toutes les technologies permettant de produire l'électricité d'origine photovoltaïque ont été présentées, ainsi que les principes physiques même de cette production.

Les grandeurs physiques associées aux cellules photovoltaïques, ainsi que les différentes structures de cellules photovoltaïques organiques ont été détaillées.

Nous avons fait un large panorama des divers paramètres concernant les matériaux et les procédés pouvant influencer la morphologie de la couche active des cellules solaires.

Egalement, nous avons discuté de l'impact des couches interfaciales sur les performances des cellules solaires organiques et passé en revue un large éventail de matériaux appliqués pour le PVO. Nous avons distingué entre les matériaux métalliques, organiques, inorganiques et semi-conducteurs de type n et p pouvant jouer le rôle de couches interfaciales et examiné les plus importants. Pour le développement de structures photovoltaïque organiques futures avec l'augmentation des rendements et la durée de vie, le bon choix de matériaux d'interface sera essentiel. De nombreux groupes ont démontré que les interfaces améliorées sont essentielles pour un PCE optimisé.

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, les structures inverses tendent aujourd'hui à s'imposer comme les structures les plus prometteuses du domaine des cellules photovoltaïques organiques.

Récemment, plusieurs études ont montré que les dispositifs à structure inverse permettaient des rendements de l'ordre de 3,5-5% en utilisant le P3HT et de 11,2% dans le cas de nouveaux matériaux donneurs. Ces performances sont en permanente progression. Cependant, pour atteindre des rendements plus élevés et dépasser les performances des structures conventionnelles, des recherches supplémentaires sur les matériaux et les procédés appliqués à ce type de dispositifs sont encore nécessaires.

## BIBLIOGRAPHIES

- [1] International Energy Agency, World Energy Outlook (2015).  
<http://www.worldenergyoutlook.org/weo2015/#d.en.148701>
- [2] B. Multon, Y. Thiaux, H. Ben Ahmed, Consommation d'énergie, ressources énergétiques et place de l'électricité, Techniques de l'ingénieur (2011).
- [3] I.S.E. Fraunhofer, Photovoltaics Report, (2014).
- [4] Damien BORGNE, Photovoltaïque Organique, étude des interactions électroniques aux interfaces des hétérojonctions organiques, thèse de doctorat, université de TOULOUSE, (2016).
- [5] F.C. Krebs, H. Spanggard, T. Kjær, M. Biancardo, J. Alstrup, Large area plastic solar cell modules, Materials Science and Engineering B. 138 (2007) 106–111.
- [6] T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, J. Poortmans, Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 033306.
- [7] K. Seok-Soon, N. Seok-In, J. Jang, T. Giyoong, K. Dong-Yu, Efficient polymer solar cells fabricated by simple brush painting, Advanced Materials. 19 (2007) 4410.
- [8] B. MULTON, « L'énergie sur la terre : analyse des ressources et de la consommation. La place de l'énergie électrique », Antenne de Bretagne de l'École Normale Supérieure de Cachan.
- [9] W. Smith, Selenium, its electrical qualities and the effect of light there on, Journal of the Society of Telegraph Engineers. 6 (1877) 423-441.
- [10] J.-M. Tarascon, «Le photovoltaïque : Principes et filières inorganiques, organiques, HYBRIDES». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/course-2011-03-02-17h00.htm>.
- [11] BE Allemagne 327, La troisième génération de cellules photovoltaïques inorganiques». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/41938.22-03-2007.htm>.
- [12] D. M. Chapin, C. S. Fuller, et G. L. Pearson, A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, Journal of Applied Physics. 25 (2004) 676-677.
- [13] « Thin layer silicon materials on foreign substrates - InESS, Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www-iness.c-strasbourg.fr/Thin-layer-silicon-materials-on,531>.

- [14] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 41), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 21 (2013) 1–11.
- [15] C. S. Tao, J. Jiang, et M. Tao, Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95 (2011) 3176-3180.
- [16] Directive 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs et abrogeant la directive 91/157/CEE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).
- [17] J.-M. Tarascon, « Le photovoltaïque: principes et filières inorganiques, organiques, hybrides : Cours du 2 mars 2011 ».
- [18] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 43) , *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 22 (2014) 1–9.
- [19] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters*. 48 (1986) 183-185.
- [20] V. Y. Merritt, Organic Photovoltaic Materials: Squarylium and Cyanine-TCNQ Dyes, *IBM Journal of Research and Development*. 22(1978) 353-371.
- [21] T. Umeyama, Y. Watanabe, M. Odoi, D. Evgenia, T. Shishido, et H. Imahori, Synthesis of low bandgap polymers based on thienoquinodimethane units and their applications in bulk heterojunction solar cells , *Journal of Materials Chemistry*. 22 (2012) 24394-2440.
- [22] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu, et G. Li, Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells , *Journal of the American Chemical Society*. 131 (2009) 15586-15587.
- [23] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, et Y. Yang, « A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency », *Nature Communications*. 4 (2013) 1446.
- [24] Heliatek consolidates its technology leadership by establishing a new world record for organic solar technology with a cell efficiency of 12% .
- [25] Photovoltaïque organique : le solaire organique pas cher et écologique. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.photovoltaïque-organique.com/>.
- [26] Boukli Hacène Souhila, Modélisation et simulation des cellules solaires à base de P3HT : PCBM (effet de la mobilité et la vitesse de recombinaison en surface), thèse de doctorat, université ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEN ((2014).

- [27] LE BORGNE Damien, Photovoltaïque Organique : étude des interactions électroniques aux interfaces des hétérojonctions organiques, doctorat de thèse, université de TOULOUSE (2016).
- [28] K. Zerga, Modélisation et simulation de la mobilité des porteurs de charges dans les matériaux organiques. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen (2010).
- [29] H. Houili, Approche numérique du transport de charges dans les semi-conducteurs organiques, thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2006).
- [30] L. Sicot, Etude et réalisation des cellules photovoltaïques en polymère. Thèse de Doctorat, université Paris XI Orsay (1999).
- [31] B. A. Gregg, Excitonic Solar Cells , *The Journal of Physical Chemistry B*. 107 (2003) 4688-4698.
- [32] B. A. Gregg, The Photoconversion Mechanism of Excitonic Solar Cells , *MRS Bulletin*, 30 (2005) 2005.
- [33] S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic , *Nature*. 428 (2004) 911-918.
- [34] D. R. Kozub, K. Vakhshouri, S. V. Kesava, C. Wang, A. Hexemer, et E. D. Gomez, Direct measurements of exciton diffusion length limitations on organic solar cell performance, *Chemical Communications*. 48 (2012) 5859-5861.
- [35] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, et S. Sariciftci, Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time , *Chemical Physics Letters*. 340 (2011) 232-236.
- [36] J.M. Nunzi, *Comptes Rendus Physique* 3, 523 (2002).
- [37] L. Yuze, F. Haijun, L. Yongfang, Z. Xiaowei, Thiazole-based organic semiconductors for organic electronics, *Adv. Mater.* 24 (2012) 3087-3106.
- [38] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview, *J.Mater.Res.* 19 (2004).
- [39] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nature Materials*. 4 (2005) 864-868.
- [40] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, Shinuk Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 %, *Nature Photonics*, (2009) 297 – 302.

- [41] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1617-1622.
- [42] F. Monestier, Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques, thèse de doctorat, Université Paul Cézanne AIX-MARSEILLE III, avril 2008.
- [43] V.Y. Meritt, *IBM Journal of Research and Development.* 22 (1978) 353.
- [44] C.W. Tang, *Applied Physics Letters.* 48 (1986) 183.
- [45] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J.C. Hummelen, *Applied Physics Letters.* 78 (2001) 841.
- [46] P. Peumans et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters.* 79 (2001) 126.
- [47] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters.* 84 (2004) 3013.
- [48] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications.* 16 (2008) 61.
- [49] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 38), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications.* 19 (2011) 565-572.
- [50] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters*, 48, 183, 1986.
- [51] S. K. Hau, H.-L. Yip, and K.-Y. Jen, A review on the development of the inverted polymer solar cell architecture, *Polymer Reviews.* 50 (2010) 471-510.
- [52] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, For the bright future - Bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4 %, *Advanced Materials.* 22 (2010) 135-138.
- [53] H. Bejbouji, Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques, thèse de doctorat, université Hassan Premier (2009) .
- [54] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, & C. J. Brabec, Organic Tandem solar cells. A review. *Energy and Environmental Sciences.* 2 (2009) 347-363.
- [55] J. Y. Kim, et al. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing, *Science.* 317 (2007) 222-225.
- [56] M. Helgesen, R. Sondergaard, and F. Krebs, Advanced materials and processes for polymer solar cell devices *Journal of Materials Chemistry.* 20 (2009) 36-60.

- [57] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, and N. Camaioni, The role of buffer layers in polymer solar cells, *Energy and Environmental Science*. 4 (2011) 285-310.
- [58] H. Ma, H.-L. Yip, F. Huang, and A. K.-Y. Jen, Interface engineering for organic electronics, *Advanced Functional Materials*. 20 (2010) 1-18.
- [59] R. Steim, F. R. Kogler, and C. J. Brabec, Interface materials for organic solar cells, *Journal of Materials Chemistry*. 20 (2010) 2499-2512.
- [60] L.-M. Chen, Z. Xu, Z. Hong, and Y. Yang, Interface investigation and engineering - achieving highperformance polymer photovoltaic devices, *Journal of Materials Chemistry*. 20 (2010) 2575-2598.
- [61] C. Z. Li, H.-L. Yip and A. K.-Y. Jen, Functional fullerenes for organic photovoltaics, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 4161.
- [62] G. Li, C.W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, and Y. Yang, Efficient inverted polymer solar cells, *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 253-503.
- [63] K. Suemori, M. Yokoyama, and M. Hiramoto, Electrical shorting of organic photovoltaic films resulting from metal migration, *Journal of Applied Physics*. 99(2006) 036-109.
- [64] A. Kumar, S. Sista, and Y. Yang, Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells, *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 094-512.
- [65] J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, New architecture for high efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells, *Advanced Materials*. 18 (2006) 572-576.
- [66] A. Roy, S. H. Park, S. Cowan, M. H. Tong, S. Cho, K. Lee, and A. J. Heeger, Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells, *Applied Physics Letters*. 95 (2009) 013-302.
- [67] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends, *Nature Materials*. 7 (2008).
- [68] J. Jo, S. I. Na, S.-S. Kim, T.-W. Lee, Y. Chung, S.-J. Kang, D. Vak, and D.-Y. Kim, Three-dimensional bulk heterojunction morphology for achieving high internal quantum efficiency in polymer solar cells, *Advanced Functional Materials*. 19 (2009) 2398-2406.
- [69] J.Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes, *Nano Letters*. 8 (2009) 689-692.

- [70] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, and A. J. Heeger, Polymer light emitting diodes with polyethylene dioxythiophene polystyrene sulfonate as the transparent anode, *Synth. Met.* 87 (1997) 171.
- [71] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers, *Chem. Rev.*, 107, 1233-1271, 2007.
- [72] K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, and A. J. Heeger, Air-stable polymer electronic devices, *Advanced Materials.* 19 (2007) 2445-2449.
- [73] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, and C. J. Brabec, Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact, *Applied Physics Letters.* 89 (2006) 233-517.
- [74] A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, and D. L. Kwong, An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO<sub>3</sub> hole selective layer, *Applied Physics Letters.* 93 (2008) 221-107.
- [75] S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon, and S. Yoo, Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes, *Organic Electronics.* 10 (2009) 791.
- [76] F. Nüesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, and Quoc Toan Le, and Yongli Gao, A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases, *Applied Physics Letters.* 74 (1999) 880.
- [77] S. S. Li, K. H. Tu, C. C. Lin, C. W. Chen and M. Chhowalla, Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells, *ACS Nano.* 4 (2010) 3169–3174.

## **CHAPITRE II**

### **PROCEDES DE CONCEPTION ET DE CARACTERISATION**

#### **II.1.INTRODUCTION**

Notre études est basée sur une structure inversée de type hétérojonction en volume. Dans cette structure, la couche active est constituée d'un mélange physique entre le donneur et l'accepteur d'électrons.

Ce type de cellules permet une réduction des problèmes de pertes par recombinaison des excitons générés loin de l'interface. Les différentes couches organiques et les électrodes sont réalisées sur un substrat transparent en verre.

Dans le présent chapitre, une description de la méthode de conception des cellules photovoltaïques organiques ainsi que les techniques de caractérisation ont été effectuées. La préparation de surfaces, l'environnement de réalisation, la technique de dépôt et les méthodes de caractérisation et élaboration des cellules solaires à base de matériaux polymères sont des facteurs primordiaux qui conditionnent les performances des dispositifs fabriqués.

La première partie expose les matériaux organiques employés lors de la réalisation de nos structures et leurs propriétés élémentaires qui définissent les caractéristiques photovoltaïques permettant ainsi l'amélioration des performances des dispositifs.

La deuxième partie révèle les étapes de fabrication des cellules solaires organiques BHJ.

La troisième partie décrit les méthodes de caractérisations optoélectroniques utilisées pour élaborer et déposer les différentes couches du dispositif expérimental ainsi que les moyens mis en place afin d'optimiser ses performances.

#### **II.2. MATERIAUX ET CHOIX D'UTILISATION**

En vue d'obtenir des cellules photovoltaïques avec un rendement de conversion efficace, différentes propriétés des polymères sont nécessaires non seulement dans leur facilité de conception mais aussi dans leur faible gap et la convenance remarquable des matériaux composites donneur/accepteur mise en œuvre dans l'élaboration des systèmes photovoltaïques en raison de leur adéquation dans le transfert de charges d'un matériau à l'autre.

### II.2.1. Le Poly (3-hexylthiophène) (P3HT)

Parmi les polymères  $\pi$ -conjugués, ayant de bonnes mobilités, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) est fortement étudié du fait de son utilisation en cellules photovoltaïques [1] et en transistor [2–6].

Les polythiophènes, proviennent de la polymérisation de thiophène (hétérocycle sulfuré) contenant une chaîne fermée de cinq atomes dont un atome de soufre (figure II.1). Ce polymère est chimiquement stable. Il possède une bande interdite assez faible d'ordre de 1,9 à 2 eV et présente une mobilité relativement élevée, autour de  $0,1 \text{ cm}^2/\text{v.s}$ . Cependant, il est généralement considéré en tant que matériau donneur d'électrons de référence [7].

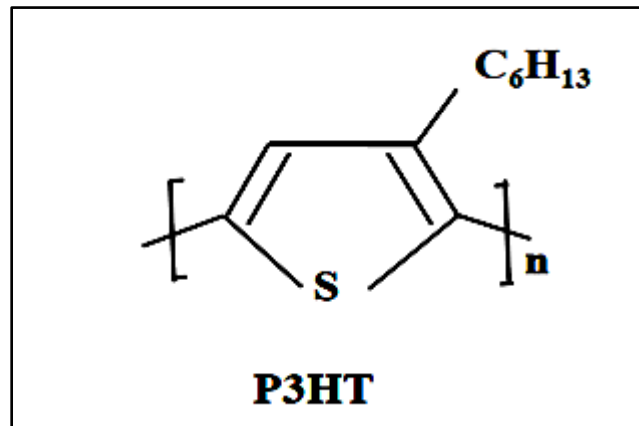
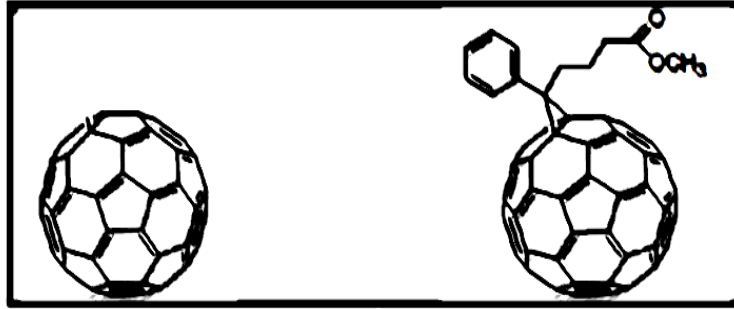


Figure II.1 : Structure moléculaire de P3HT (polymère de type p).

En outre, la propriété optique du P<sub>3</sub>HT dont la longueur d'absorption assez importante et l'excellente stabilité expérimentale, font de ce matériau plus avantageux. De plus, les polythiophènes sont caractérisés principalement par leur disposition des différents états électroniques en proportion du potentiel auquel ils dépendent. En effet, leur conductivité électronique devient meilleure une fois ils sont dopés [8].

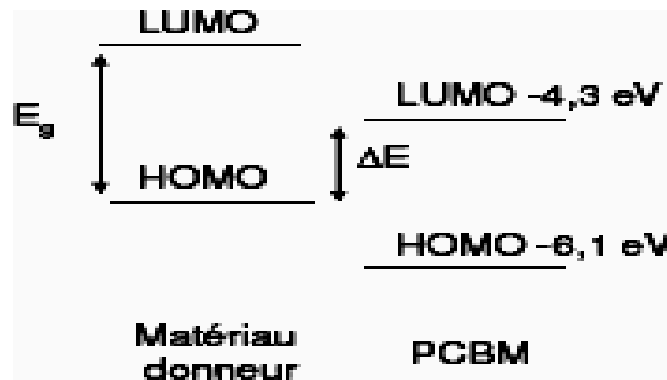
### II.2.2. Le (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl- [6,6]C<sub>61</sub>) PCBM

Le PCBM (1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl- [6,6]C<sub>61</sub>) est le dérivé du fullerène C<sub>60</sub> le plus utilisé dans les cellules solaires organiques comme matériau accepteur d'électrons (figure II.2), aussi bien du point de vue des niveaux énergétiques, que du transport de charges.



**Figure II.2 : Structures moléculaires du C60 (à gauche) et du PCBM (à droite)  
(petite molécule organique de type n).**

Bien que ce matériau a un gap d'ordre 1,8 eV, le niveau de la LUMO se trouve à -4,3 eV, vu que la valeur de  $V_{oc}$  est de 0,6V pour les dispositifs réalisés avec le mélange P3HT/PCBM. En effet, la valeur de  $V_{oc}$  est gouvernée par l'écart entre les niveaux énergétiques HOMO du polymère et LUMO du PCBM (Figure II.3) tel indiqué par le travail de Scharber et al, dans la référence [9]. Cela conduit à une amélioration du rendement des cellules photovoltaïque.

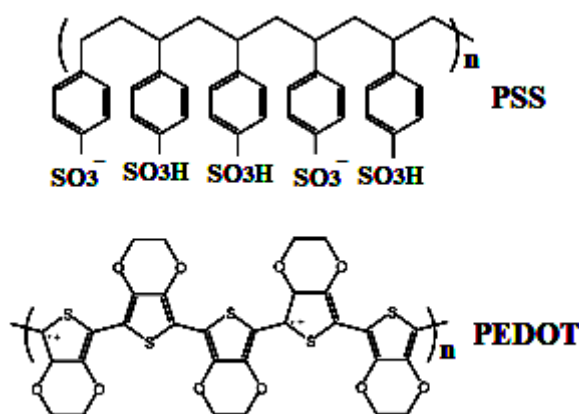


**Figure II.3 : Diagramme d'énergie du matériau donneur d'électrons et du PCBM.**

### **II.2.3. Le Poly(3,4-éthylènedioxythiophène): poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT: PSS)**

Le PEDOT:PSS est un polymère conducteur soluble dans l'eau, formé d'un mélange de deux composés, le PEDOT et le PSS (figure II.4). Il est utilisé en tant que couche interfaciale donnant lieu à l'injection de trous dans le polymère étant donné que son potentiel d'ionisation est compris entre le niveau HOMO du donneur et le niveau de Fermi de l'ITO [10]. De plus, il

peut être utilisé comme couche tampon afin d'empêcher la diffusion de l'oxygène et de l'indium vers la couche organique active car ces impuretés peuvent agir comme centres de recombinaison des excitons ou comme pièges des porteurs photogénérés [11]. D'autre part, il a un bon alignement des niveaux d'énergie avec ceux de l'Ag. Il présente aussi l'avantage de la souplesse et la facilité de dépôt des matériaux organiques [12].

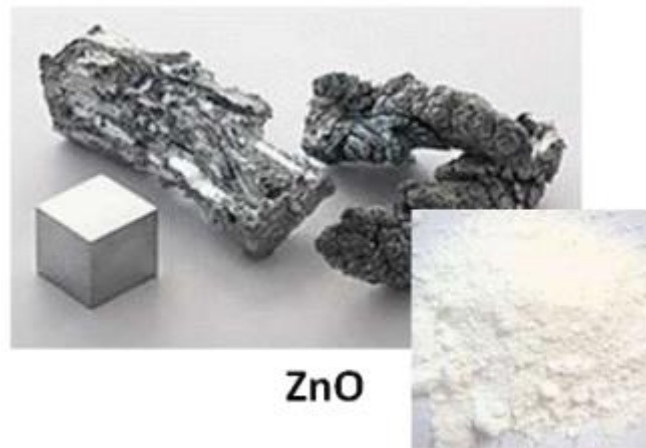


**Figure II.4: Structure chimique de molécule PEDOT-PSS [13].**

#### II.2.4. L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur II-VI inorganiques de type-n (figure II.5) pour ses propriétés de transparence dans le spectre de la lumière visible et pour la bonne adéquation de sa bande de conduction avec le niveau LUMO du PCBM [14]. Il est très prometteur pour les applications en optoélectronique dans le domaine UV, particulièrement pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (LED). Les potentialités majeures du ZnO pour ces applications résident notamment dans sa forte liaison excitonique (60 meV) favorisant la recombinaison radiative de la paire (électron/ trou) et sa large bande interdite directe (3,4 eV) [15,16].

Il est à noter aussi que ce matériau s'impose aujourd'hui comme l'un des matériaux les mieux adaptés aux couches interfaciales cathodiques appliquées dans les cellules photovoltaïques organiques (conventionnelles et inverses). Cela est dû à ses propriétés intrinsèques : la bonne stabilité chimique, le travail d'extraction correspondant aux niveaux d'énergie des couches actives à base de P3HT : PCBM, les caractéristiques optiques favorables : bonne transparence et absorption des photons dans la zone d'émission des ultraviolets et la forte conductivité électrique [17-19].



**Figure II.5: Représentation du ZnO sous sa forme brute et oxydée [12].**

### **II.2.5. L'Argent (Ag)**

L'argent est un métal diamagnétique relativement mou. Il possède un pouvoir réflecteur très élevé dans l'infrarouge et sensiblement plus faible dans l'ultraviolet. De tous les éléments, il est le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il présente des valeurs extrêmes : minimales pour les températures de fusion et de vaporisation, maximales pour les coefficients de dilatation, la conductivité thermique, la conductivité électrique et le pouvoir émissif [20].

### **II.2.6. L'oxyde de graphène (GO)**

L'oxyde de graphène (GO) est un dérivé oxydé de graphène à base de carbone [21] (figure II.6). Sa largeur de bande interdite est de 3,6 eV et son travail d'extraction est compris entre 4,9 et 5,1 eV. La processabilité en solution et ses propriétés électroniques et optiques uniques le rendent comme un nanomatériau prometteur pour des applications variées [22]. C'est ainsi qu'il est utilisé dans la fabrication de composites conducteurs avec PEDOT:PSS [23]. En plus, ses niveaux d'énergie HOMO et LUMO dont leurs valeurs sont de 5,2 eV et 1,6 eV respectivement, suggèrent qu'il peut transporter des trous et bloquer les électrons selon la référence [8].

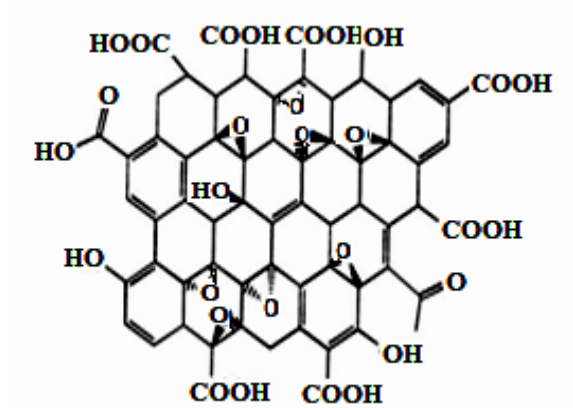


Figure II.6 : Structure chimique de l'Oxyde de Graphène [24].

### II.3. STRUCTURE DES CELLULES ELABOREES

la cellule inverse que nous allons étudier est configurée sous forme d'un empilement de type substrat transparent/ITO/ZnO/P3HT :PCBM/PEDOT: PSS /Ag comme indiqué à la figure II.7. La couche interfaciale cathodique de ZnO a été déposée par spin-coating et insérée entre la cathode transparente à base d'ITO et la couche active à hétérojonction en volume D/A de type P3HT:PCBM. Le PEDOT :PSS est utilisé ici comme couche interfaciale avec une anode métallique en argent (Ag).

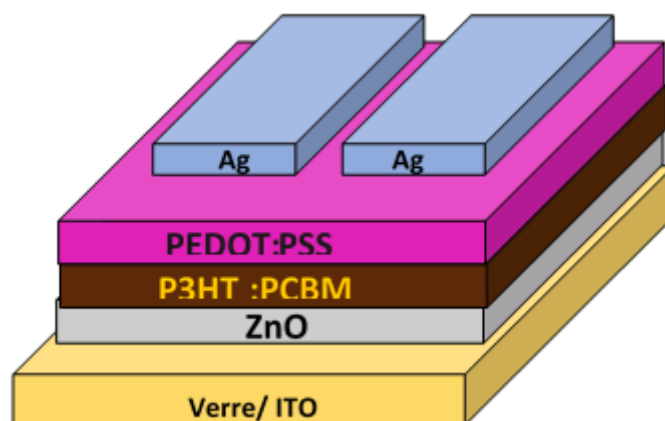


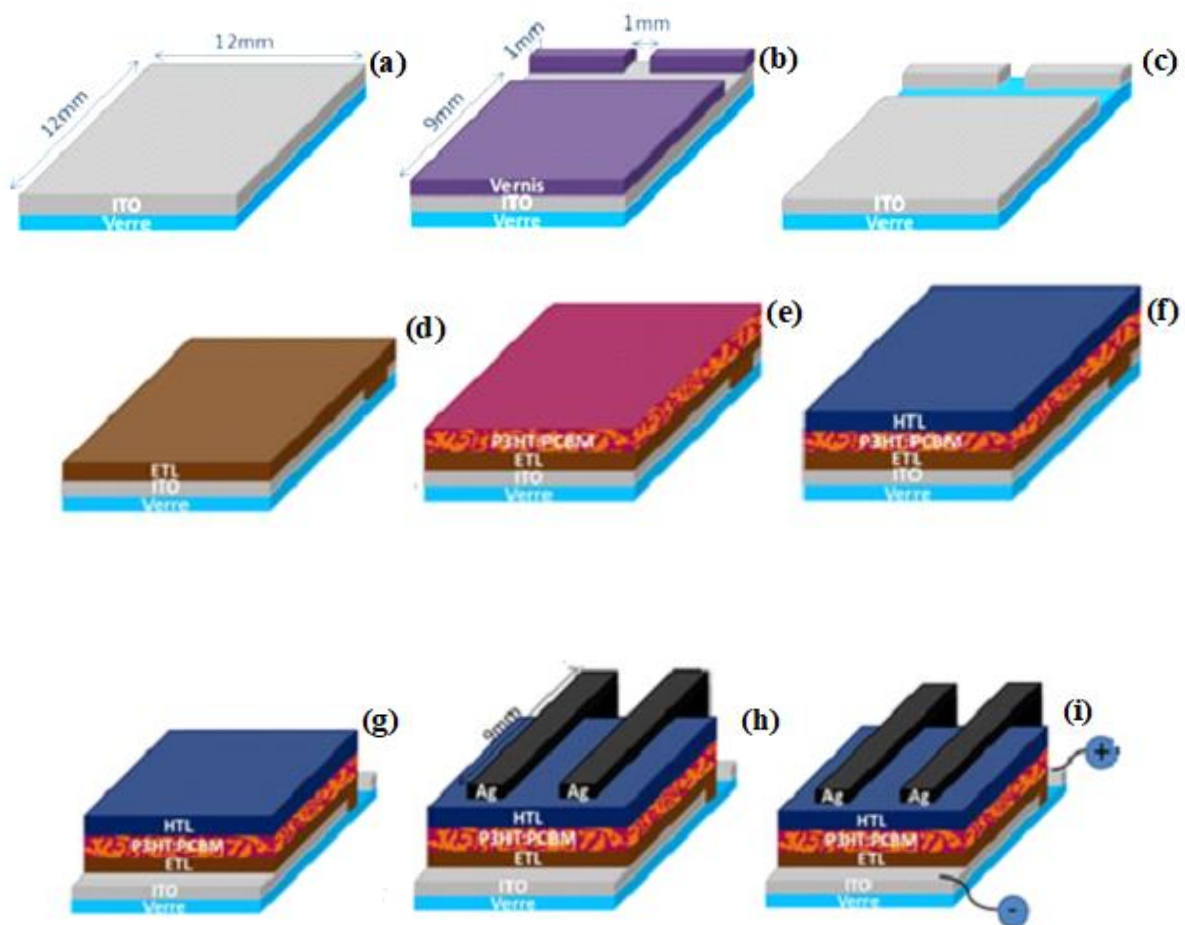
Figure II.7 : Schéma d'une cellule métallisée.

### II.4. MISE EN FORME DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

La fabrication des cellules photovoltaïques nécessite des paramètres cruciaux permettant d'altérer sur les performances caractérisant ces cellules et aboutir à des résultats reproductibles tels que l'élaboration des surfaces, l'environnement de leur réalisation ainsi

que les techniques de dépôt. Dans cet ordre d'idées, les étapes de préparation préalables des substrats seront décrites.

Toutes les cellules OPV développées dans cette thèse présentent une structure inversée avec une anode en argent, une cathode en ITO et une couche active à base de P3HT:PCBM. Seules les couches d'interface entre les électrodes et la couche active ont été modifiées. Un dispositif typique est fabriqué sur un substrat de verre et contient 2 cellules OPV de 18mm<sup>2</sup>. Les différentes étapes de fabrication de ce type de cellules sont schématisées sur la Figure II.8.



**Figure II.8 : Etapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque à base de P3HT:PCBM.**

#### II.4.1. Préparation de la cathode à base d'oxyde d'indium-étain (ITO)

L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ou Indium Tin Oxide) est un semi-conducteur composé d'un mélange d'oxyde d'indium (III) ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde d'étain (IV) ( $\text{SnO}_2$ ), dans la proportion massique typique de 90% pour le premier et 10% pour le second, dont le gap optique est de l'ordre de 4,70 eV. Cet alliage est parmi les oxydes conducteurs transparents les plus

utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans plusieurs domaines d'applications car il révèle une transmission optique élevée entre 70% et 90% dans le visible combinée à une réflexion très importante de rayonnement infrarouge ainsi qu'une forte conductivité électrique. Par conséquent, ces caractéristiques font de l'ITO le plus utilisé comme électrode en dispositifs optoélectroniques [25]. Des plaques de verre de 1,1 mm d'épaisseur recouvertes d'ITO du Vision Teck Systems LTD (d'une épaisseur de 150 nm, d'une résistance surfacique de  $12 \Omega/\square$  avec une transmittance d'environ 89% à 550 nm) sont pré-découpées en substrats carrés de 12 mm de côté.

#### **II.4.2. Gravure et nettoyage des substrats verre/ITO**

Pour cette étude, les substrats commerciaux d'ITO sur verre de dimension  $12 \times 12 \text{ mm}^2$  doivent être gravés préalablement avant leurs utilisations sur une petite bande de 2 à 3 mm de leur surface qui sert à séparer l'anode de la cathode dans le but d'éviter les court-circuit lors du dépôt de l'électrode d'argent suivant la configuration de la Figure II.9. La gravure de l'ITO se fait selon la procédure ci-dessous :

- Recouvrir les échantillons (côté ITO) d'une couche de vernis, excepté la partie que l'on gravera chimiquement.
- Tremper les échantillons dans un bain d'acide chlorhydrique HCL préchauffé à  $90^\circ\text{C}$ , pendant 5 minutes après séchage du vernis.
- Contrôler l'attaque de l'HCL par un ohm-mètre qui doit indiquer une résistance infinie pour la partie complètement gravée.
- Après le contrôle de l'attaque, tremper les échantillons dans un bain d'acétone pour enlever le vernis.
- Après la gravure, nettoyer les échantillons en utilisant quatre bains successifs dans une cuve à ultrasons : 10 minutes chacun dans l'acétone, l'éthanol, l'isopropanol et l'eau désionisée. Finalement, sécher les échantillons à l'azote.

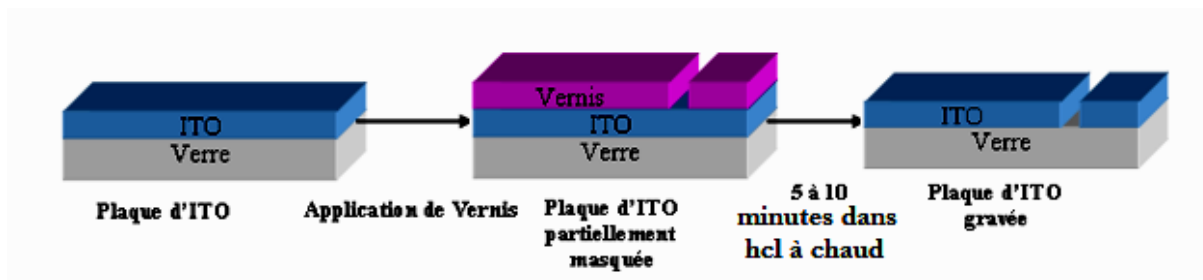


Figure II.9: Etapes de gravure de l'ITO.

### II.4.3. Dépôt de ZnO

Le dépôt de ZnO s'effectue par centrifugation à la tournette (spin-coating) (figure II.10.a). Cette technique «empirique» consiste à maintenir l'échantillon préalablement nettoyé sur la tournette par un dispositif d'aspiration (figure II.10.b). Puis déposer, avec une pipette, une petite quantité de ZnO ( $37\mu\text{l}$ ) à la surface du substrat en précisant les paramètres de rotation suivants: une accélération de 1000 tour/min/s, une vitesse de 4000 tour/min, pour un temps de 50 s. Avec ces paramètres, on obtient une couche d'épaisseur de l'ordre de 20 nm.

Une fois cette étape est terminée, les lamelles d'ITO recouvertes de ZnO sont recuites sur une plaque chauffante régulée en température à  $130^{\circ}\text{C}$  pendant 10 minutes.

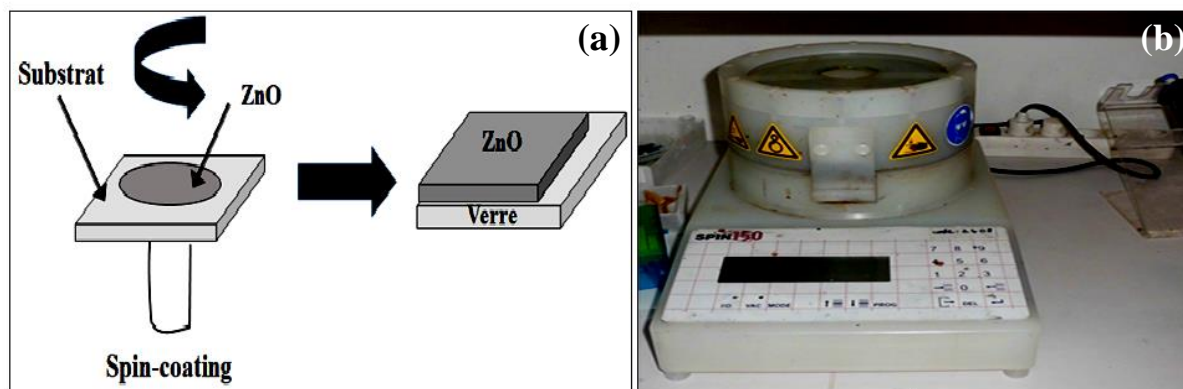


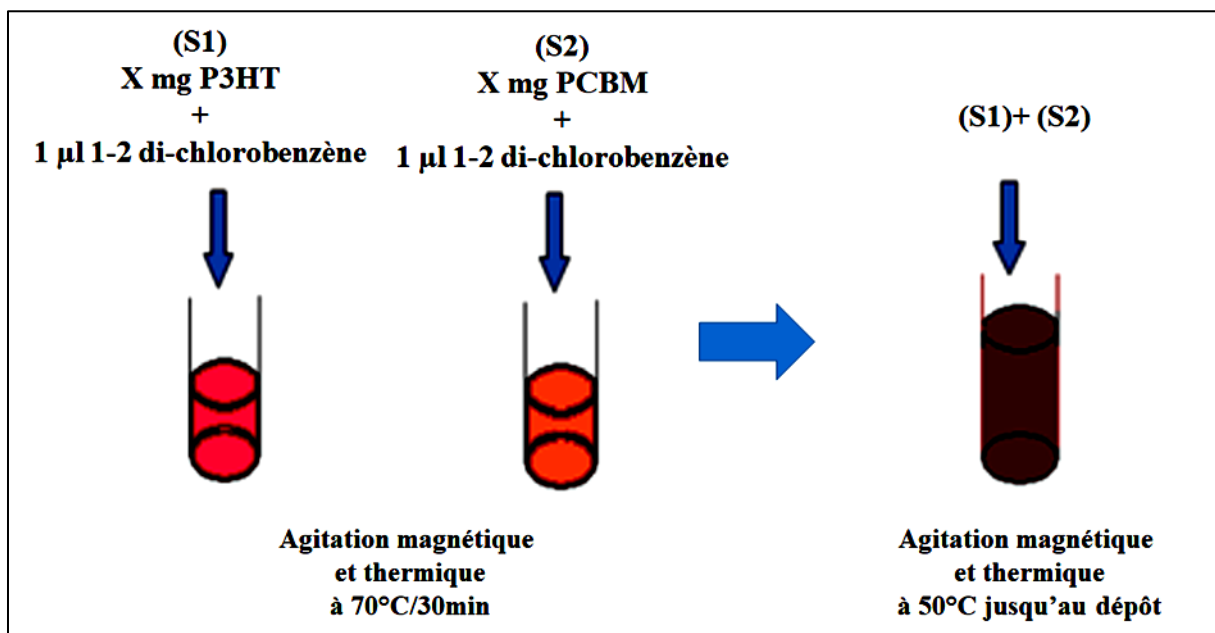
Figure II.10 : Photo du dépôt d'une couche ultrafine ZnO(20 nm) sur le substrat Verre/ITO de gauche à droite : dépôt du ZnO (a), appareillage de spin-coating (b).

### II.4.4. Dépôt de la couche active (P3HT:PCMB)

La couche active utilisée dans la réalisation de nos cellules est formée du mélange d'un polymère(P3HT) avec une petite molécule organique (PCBM) (figure II.11). En vue d'obtenir un composite homogène et de pouvoir contrôler la nanostructure de la couche

active, nous avons préparé le mélange de P3HT:PCBM avec un rapport massique de 1:0,8 selon le protocole résumé comme suit :

- Solution 1 : mélange de 60 mg de P3HT (de chez Rieckemetals) dans 1 ml de 1-2 di-chlorobenzène (de chez SIGMA-ALDRICH), puis agitation magnétique et chauffage à 70°C pendant 30 min.
- Solution 2 : mélange de 48 mg de PCBM (de chez American Dye Source) dans 1 ml de 1-2 di-chlorobenzène, puis agitation magnétique et chauffage à 70°C pendant 30 min. Après 30 minutes, les deux solutions sont alors mélangées puis la solution obtenue est mise sous agitation magnétique à 55°C pendant au moins 24h avant l'utilisation. La préparation du mélange et le dépôt de la couche active se font en boîte à gants sous atmosphère d'azote (figure II.12).



**Figure II.11 : Protocole de préparation du composite P3HT :PCBM.**

A partir de la solution du mélange, la mise en forme de la couche active a été déposée sur la couche de transport d'électrons par centrifugation à la tournette (spin coating)

(1200 rpm;35 s). Nous obtenons alors un film d'environ 250 nm d'épaisseur.

Les échantillons sont ensuite laissés au repos pendant deux heures ou plus dans la boîte à gants. Cette étape de repos, une condition expérimentale notable, favorise l'obtention de cellules présentant de très forts rendements de conversion.

Après leur repos, ils sont recuits sur une plaque chauffante à 110°C pendant 5 minutes.



**Figure II.12 : Photo d'une boîte à gants.**

#### **II.4.5. Dépôt du PEDOT : PSS**

Le dépôt de la couche du PEDOT:PSS (Heraeus RD Clevios F010), habituellement employée comme couche de transport de trous, s'effectue par voie humide sous condition atmosphérique en utilisant la technique de dépôt à la tournette dite de « spin coating ». en déposant quelques gouttes de la solution du polymère sur les substrats Verre/ITO/ZnO/P3HT :PCBM et de les étaler par centrifugation en précisant les paramètres de rotation ((5000 rpm; 50 s) avec les quel son obtient une couche d'épaisseur de l'ordre de 50 nm (figure II.8.f).

Avant de passer à l'étape finale qui est la métallisation de l'anode, nous enlevons les deux bandes recouvertes par la couche active correspondantes aux contacts des électrodes (figure II. 8.g) à l'aide d'un coton-tige trempé dans le 1-2 di-chlorobenzène.

#### II.4.6. Dépôt de l'anode

La dernière étape, la métallisation argent (Ag) de l'anode, consiste à déposer l'électrode par dépôt sous vide (sous une pression autour de  $10^{-6}$  mbar) à travers un masque déterminant la géométrie de la couche active. Le masque utilisé présente deux électrodes de surface  $0,18 \text{ cm}^2$  chacune. Le porte-échantillon permet de réaliser 9 échantillons à la fois, ce qui permet la possibilité d'une comparaison de plusieurs dispositifs. La géométrie finale des cellules est montrée sur la Figure II.8.h. L'enceinte de métallisation utilisée est composée d'une nacelle de type bateau en tungstène chauffé par un générateur de courant piloté manuellement (figure II.13).

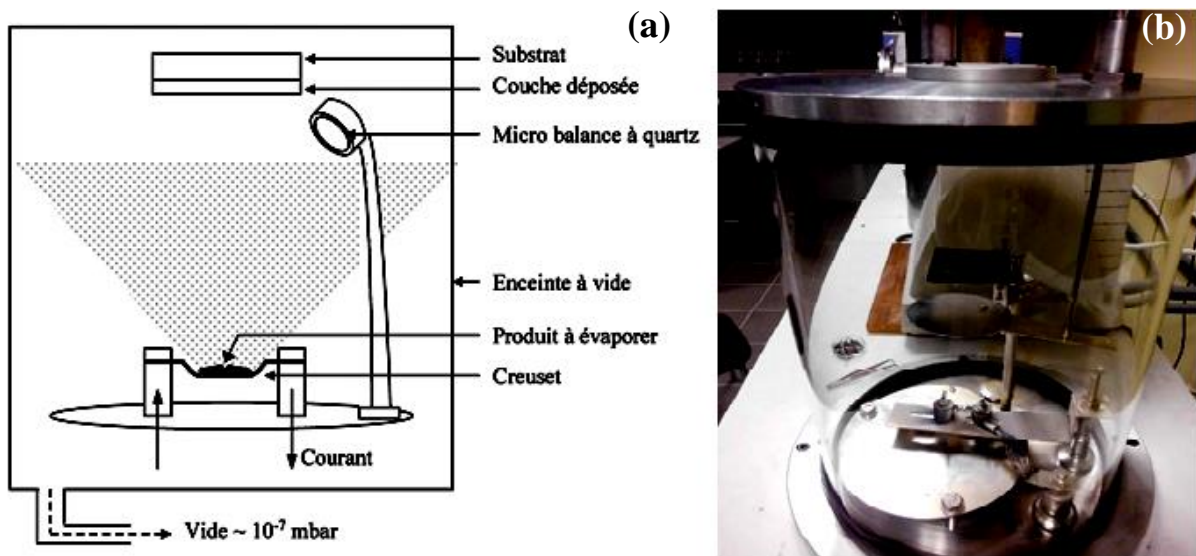


Figure II.13 : Schéma du bâti d'évaporation sous vide (a), Evaporateur sous vide (b).

#### II.5. PRESENTATION DES NIVEAUX ENERGETIQUES DES CELLULES ELABOREES

Nous pouvons présenter les diagrammes de bandes d'énergie de la structure élaborée ainsi que les travaux de sortie de l'ITO et de l'argent dans la figure II.14 :

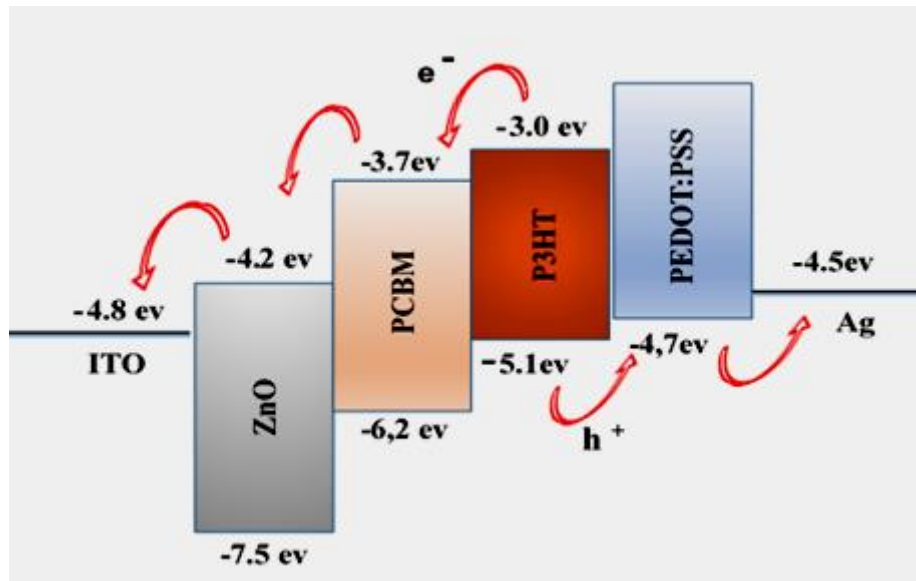


Figure II.14 : Représentation des diagrammes d'énergie des cellules réalisées.

A partir de ce schéma, nous remarquerons le bon alignement des lignes énergétiques entre les différentes couches du dispositif. Ainsi, nous pouvons constater qu'afin de prévoir un bon fonctionnement d'une cellule solaire à hétérojonction D/A, il est nécessaire d'étudier les niveaux énergétiques des matériaux utilisés, ayant des structures de bandes différentes pour lesquelles, il y a de faible barrière aux interfaces (contacts de type ohmique).

Dans le but d'obtenir la condition de courant nul en circuit ouvert à l'interface donneur/accepteur, un courant de dérive opposé au courant de diffusion des porteurs photo générés va se produire à partir d'un champ électrique antagoniste au champ interne créé par la zone de charge d'espace.

Lorsque le courant de dérive augmente, il y a une augmentation de  $V_{oc}$  avec la croissance de l'illumination de la cellule effectuée, d'où une augmentation de l'inclinaison des bandes plates car les porteurs doivent atteindre les électrodes par diffusion à partir d'un processus relativement lent qui leur permet de regagner la HOMO du donneur pour les trous et la LUMO de l'accepteur pour les électrons respectivement par thermalisation, quelle que soit l'énergie d'excitation lumineuse incidente.

## II.6. ETUDE D'INTERFACES

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, les structures inverses de cellules photovoltaïques organiques s'imposent aujourd'hui comme les configurations ayant le

meilleur potentiel industriel (stabilité, procédés et à terme aussi performances) par rapport aux structures conventionnelles [26,27].

Dans le but de rendre ces structures plus attractives, et améliorer les performances des OSC, les recherches se sont focalisées sur l'introduction de couches interfaciales entre les électrodes et la couche active [28,29].

### **II.6.1. Etude interfaciale de la couche tampon ZnO**

L'utilisation de matériaux d'interface comme les métaux oxydés tels que TiO<sub>2</sub>, ZnO, etc. [30] a été effectuée afin d'améliorer l'efficacité des dispositifs OPV[31,32]. L'oxyde métallique le plus approprié dans la structure inversée est l'oxyde de zinc (ZnO) [33,29] en raison de sa mobilité électronique relativement élevée, de sa stabilité environnementale et de sa transparence élevée [17]. De plus, ce matériau peut créer un contact ohmique avec P3HT:PCBM dans une structure inversée [34,16]. Aussi, La couche tampon ZnO permet la faciliter du transfert d'électrons étant donné que le bord de la bande de conduction du ZnO (-4,4 eV) se situe entre le bord de la bande de conduction de l'ITO (-4,7 eV) et le plus faible niveau énergétique des molécules acceptrices dans l'orbite moléculaire inoccupée (LUMO) (-3,7 eV) (figure II.12). Toutes ces particularités attribuent au ZnO une cathode radicale le matériau interfaciale pour les OSC inversées [29]. En particulier, l'épaisseur du film d'interface joue un rôle important dans l'amélioration des caractéristiques J-V des OSC.

### **II.6.2. Choix de l'épaisseur du film ZnO déposé sur verre/ITO**

Dans cette étude, l'ensemble des cellules photovoltaïques élaborées se basera sur les conditions de fabrication établies dans cette section. Dans un premier temps nous analyserons les caractéristiques optiques des films de ZnO pour quatre épaisseurs : 13, 20,50, et 100 nm. Nous établirons ensuite les caractéristiques J-V des cellules sous illumination (100 mW/cm<sup>2</sup>) ainsi que leurs rendements quantiques externes (IPCE) à partir des moyens indiqués ci-dessous. A noter que les cellules de référence ont été élaborées sans insérer des couches interfaciales entre la couche active et la cathode des dispositifs et en choisissant l'argent (Ag) comme métal pour l'anode du fait de sa capacité remarquable dans la conduction de la chaleur et de l'électricité.

### **II.6.3. Etude interfaciale de la couche PEDOT :PSS dopée par l'oxyde de graphène (GO)**

Dans le but de modifier les propriétés de transport des trous aux interfaces anodiques des cellules solaires BHJ, il est nécessaire d'ajouter des matériaux à base de carbone tels que le graphène [35] au PEDOT : PSS par des techniques de modification de surface et de stabilisation [36]. Egalement, les cellules photovoltaïques élaborées dans cette partie, se basera sur les mêmes conditions de fabrication. Dans un premier temps nous analyserons les caractéristiques électriques, et optiques des films de GO/PEDOT :PSS pour différents pourcentages de GO dans PEDOT :PSS de 0% à 5%. Nous établirons ensuite les caractéristiques J-V des cellules sous illumination ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) ainsi que le leurs rendements quantiques externes (IPCE) à partir des moyens indiqués ci-dessous.

#### **II.6.3.1. Préparation des solutions GO/PEDOT:PSS**

De manière à préparer des solutions à partir de GO/PEDOT:PSS, en premier lieu, 3 mg de GO, fabriqué par exfoliation chimique de poudre de graphite via la méthode Hummers [37], a été dispersées dans 5 ml d'eau désionisée et maintenus sous agitation ultra-sonique pendant 30 minutes. Deuxièmement, la solution aqueuse GO a été ajoutée goutte à goutte dans le composite PEDOT:PSS(PH500), acheté chez Sigma Aldrich, et maintenue en agitation pendant 24 h à température ambiante. Troisièmement, les films ont été préparés par centrifugation sur une lame de verre sèche, qui a été préalablement traitée avec de l'éthanol, de l'acétone et de l'isopropanol. Enfin, les films contenant 0,5, 1, 3 et 5 % en poids de GO ont été produits en ajustant la quantité de solution GO ajoutée.

## **II.7. TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

Les cellules photovoltaïques ont été caractérisées par différentes méthodes :

- structurales (mesure d'épaisseur) ;
- spectroscopiques (transmission) ;
- électrique (conductivité, caractéristique courant-tension) et photoélectrique (spectre de photo- courant).

### **II.7.1. Mesure d'épaisseur**

L'épaisseur des dépôts est mesurée avec un profilomètre de type DEKTAK XT (figure II.15). Cet appareil scanne de façon mécanique la surface d'un échantillon.

Une pointe est déplacée à la surface de l'échantillon et les variations de hauteur sont enregistrées par l'appareil. Il est constitué d'une pointe sur laquelle est exercée une pression constante. Les films utilisés pour la réalisation de la cellule pouvant être plus ou moins durs, cette force ne doit pas être trop importante ou trop faible. La pointe risque en effet de s'enfoncer dans le film s'il est trop mou et de conduire à une mesure erronée.

En pratique, une partie du film déposé est enlevée en rayant mécaniquement l'échantillon à l'aide d'un Cutter. On crée ainsi un canal ayant l'épaisseur du dépôt. On choisit la vitesse et la distance de balayage, puis la pointe est placée au voisinage de la rayure. Le balayage de la surface de l'échantillon permet d'obtenir le profil de la surface observée, et donc l'épaisseur du film.



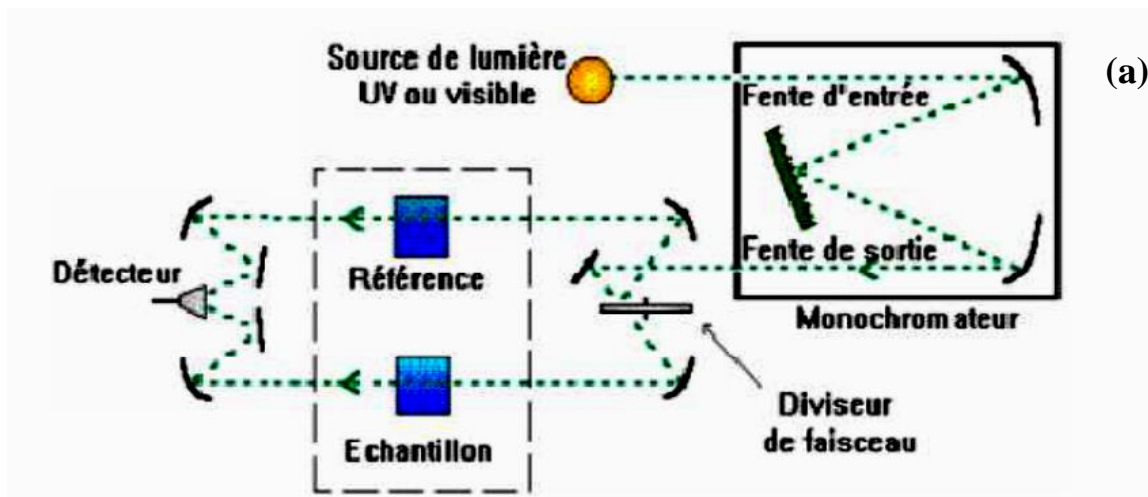
**Figure II.15 : Profilomètre de type DEKTAK XT.**

### **II.7.2. Mesures spectroscopiques**

Afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption, de transmission ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde, il est nécessaire d'un appareil de mesures spectroscopiques. En effet, Les spectres d'absorption et de transmission sont obtenus au moyen d'un spectrophotomètre UV – visible - proche IR (Carry 200) à double faisceau (un pour l'échantillon et un pour la référence) couvrant la gamme de longueurs d'ondes de 180 nm à 1010 nm avec une résolution de 1 nm (figure II.16). Il comporte une source de rayonnement,

un dispositif monochromateur, un récepteur et un appareil de mesure ou d'enregistrement. L'échantillon, habituellement placé entre le monochromateur et le récepteur, est donc éclairé en rayonnement monochromatique.

Dans le visible, on utilise des lampes à filaments de tungstène et des éléments optiques en verre. Dans l'ultraviolet les lampes sont à décharge sous une pression moyenne d'hydrogène ou de deutérium et les éléments optiques sont en quartz [38]. Les monochromateurs sont des réseaux plans (ou concave) avec 1200 traits par mm. Le quartz est transparent aux rayonnements UV. Le verre sera réservé aux mesures dans le domaine visible. Il est nécessaire de faire attention aux solvants car ceux-ci peuvent absorber fortement dans le domaine des ultraviolets.



**Figure II.16. : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau (a), spectrophotomètre Carry 200(b).**

## II.7.3. Mesure de la Conductivité Electrique et Coefficient Seebeck

### II.7.3. 1. Conductivité Electrique

Quant à la conductivité électrique des films composites GO/PEDOT:PSS, elle est calculée à partir de la résistance carrée ( $R_{\square}$  exprimée en  $\Omega/\square$ ) qui est mesurée par la méthode des quatre pointes alignées et équidistantes de Valdès (avec une erreur de  $1 \Omega/\square$ ). Cette méthode consiste à injecter un courant ( $I$ ) à travers les deux pointes extérieures et à mesurer la différence de potentiel ( $V$ ) entre les deux autres pointes (Figure II.15). Par ailleurs, la conductivité  $\sigma$  est déterminée par la relation suivante (II.1):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 0,22 \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{1}{e}\right) \quad (\text{II.1})$$

où  $\rho$  est la résistivité,  $e$  l'épaisseur de la couche conductrice,  $I$  l'intensité et  $V$  la tension.

Et  $R_{\square}$  est reliée à la résistivité  $\rho$  par la relation  $R_{\square} = \rho/e$  dans le cas d'une couche uniformément dopée.

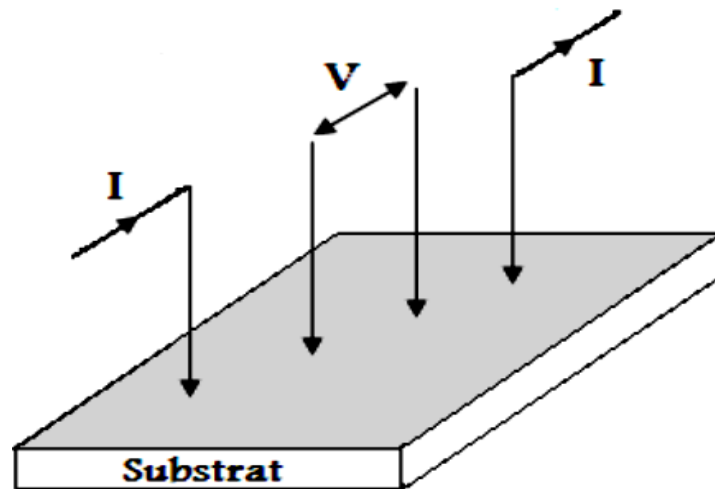


Figure II. 17 : Méthode des quatre pointes.

### II.7.3. 2. Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck ( $S$ ) ou pouvoir thermoélectrique est défini par l'existence d'un rapport entre le potentiel thermique et le potentiel électrique aux bornes d'un matériau conducteur, donné par :

$$S = - \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{II.2})$$

Le coefficient Seebeck s'exprime en V/K (ou plus généralement en  $\mu\text{V/K}$ ). Un banc de mesure de propriétés thermoélectriques (77K - 400K, atmosphère contrôlée) a été utilisé.

#### II.7.4. Mesure du Rendement de conversion (PCE)

Les mesures des paramètres photovoltaïques de nos dispositifs ont été effectuées sous atmosphère d'azote par le banc de mesure de caractérisation J(V) indiqué sur la figure II.18. La cellule est déposée dans un boîtier qui permet une prise de contact (anode et deux cathodes) à partir des pointes en cuivre. Ce boîtier est relié d'un côté à un interrupteur permettant de passer d'un pixel à l'autre, afin de faciliter la caractérisation des deux cellules pour chaque échantillon, et d'un autre côté à une unité de source et mesure de type Keithley 2400 pilotée par un ordinateur interfacé par le logiciel Labview qui permet d'appliquer une rampe de tension [-1,5 à 1,5] V, de choisir le nombre de points d'acquisition pour chaque tension et de définir le pas d'incrément de 0,025V. L'éclairement s'établit avec un simulateur solaire SolarCell test 575 KHS avec une puissance lumineuse réglable à l'aide d'une cellule de référence en silicium. L'émission du simulateur solaire est calibrée spectralement dans le but de prendre en considération le décalage existant entre le spectre du simulateur solaire et le spectre standard AM1,5, ce qui permet d'augmenter à un facteur de correction « Mismatch factor » [39-41].

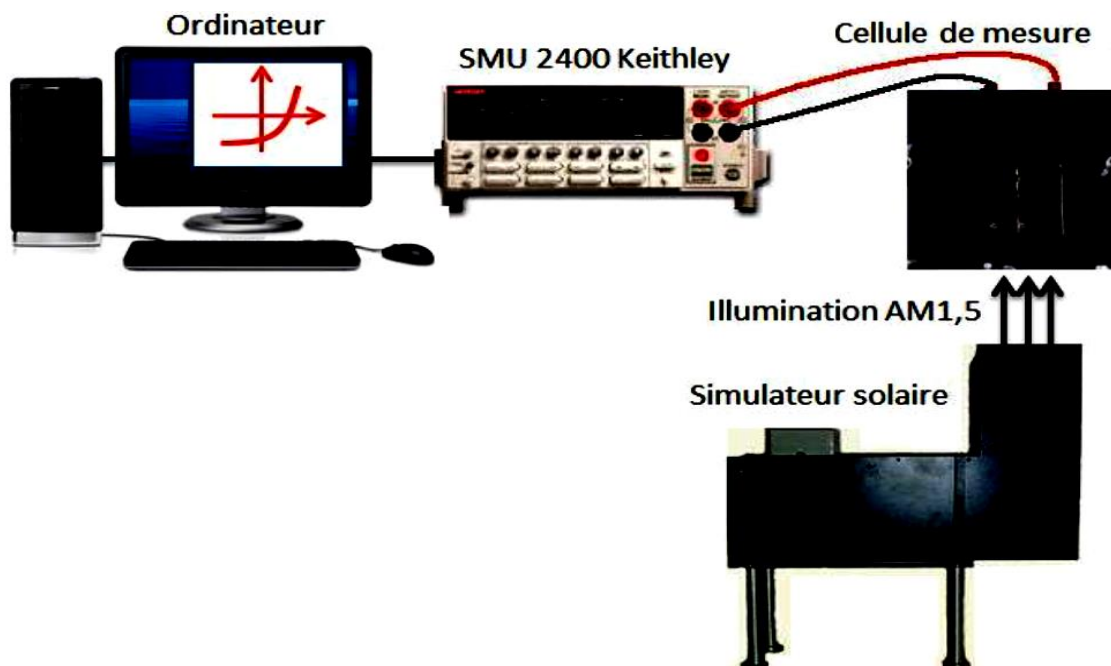


Figure II.18 : Banc de mesure pour la caractérisation courant-tension (courbe J-V).

### II.7.5. Mesure du Rendement Quantique Externe (EQE ou d'IPCE)

Le rendement quantique externe EQE (External Quantum Efficiency) d'une cellule solaire représente le nombre de charges collectées par photons incidents suivant chaque longueur d'onde analysée. Le schéma du banc de mesure d'IPCE utilisé est montré sur la figure II.19.

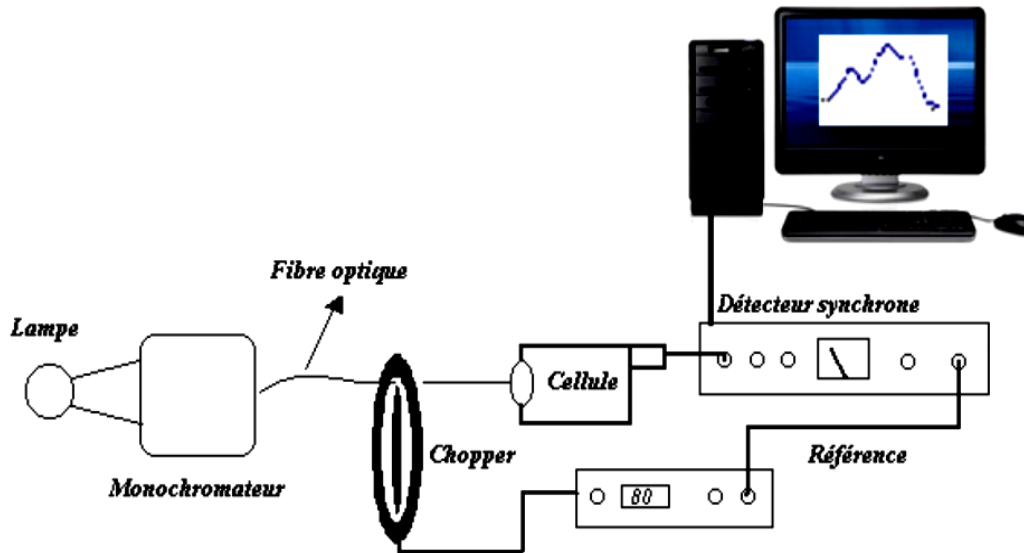


Figure II.19 : Schéma du banc de mesure IPCE ou EQE.

Dans ce dernier, une photo diode est utilisée comme référence afin d'enregistrer l'intensité du faisceau lumineux incident et le spectre d'émission de la lampe. Les signaux extraits de la cellule photovoltaïque sont des courants étant donné qu'ils sont souvent mesurés directement sur l'entrée « courant » du détecteur synchrone « SR530 » tandis que ceux provenant de la photodiode sont des tensions car ils sont mesurés sur l'entrée tension. L'excitation lumineuse de la cellule se fait au moyen d'une lampe en tungstène de 250 W de puissance, amplifiée par une source de tension de type JQE25-10MdechezKEPCO, à partir d'un monochromateur.

Le faisceau monochromatique lumineux est constitué d'un chopper optique « SR540 Stanford Research System » pour moduler le signal monochromateur d'une forme carrée et d'un support pour la cellule de référence et l'échantillon, en vue de reproduire les conditions expérimentales. Le modulateur est composé d'un moteur et d'un disque tournant qui transmet l'éclairement vers la cellule photovoltaïque expérimentée [42].

La fréquence de découpage du signal  $f$ , fixée par le modulateur, est de 50Hz dans le cas de la plupart des bancs de mesure du spectre d'action de cellules solaires organiques. Cette

fréquence doit être très faible pour avoir une bonne évacuation des charges photogénérées dans la cellule solaire. Les spectres sont corrigés de façon systématique pour prendre en compte la surface de la diode et de l'allure du spectre d'émission de la lampe [42]. De plus, ils sont pris à une puissance lumineuse de 200W et un temps d'acquisition de 500 ms, sur un domaine de longueurs d'onde compris entre 300 et 800 nm.

## **II.8. CONCLUSION**

Dans ce chapitre, l'architecture de nos cellules et les matériaux utilisés dans leur fabrication ont été discutés. En particulier, les méthodes utilisées pour déposer les matériaux dépendent de la nature de ceux-ci. Ces derniers sont plutôt étalés à la tournette (petit tour dont on programme l'accélération, la vitesse de rotation et la durée de fonctionnement) afin d'aboutir à l'épaisseur désirée. Par la suite, les techniques de caractérisation des échantillons employés dans l'élaboration des dispositifs ont été présentés. Finalement, les procédés de réalisation et de caractérisation des OPV ont été abordés.

Au terme de cette analyse, nous pouvons en déduire que l'environnement, les matériaux (interfaces avec la cathode et l'anode), les structures du dispositif (conventionnelle ou inverse) et les moyens de production des dispositifs organiques suscitent des éléments cruciaux pour réaliser la meilleure configuration des dispositifs.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] F.C. Krebs, H. Spanggard, T. Kjær, M. Biancardo, J. Alstrup, Large area plastic solar cell modules, *Materials Science and Engineering B*. 138 (2007) 106–111.
- [2] T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, J. Poortmans, Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 033306.
- [3] S. Seok, N. Seok-In, J. Jang, T. Giyoong, Y. K. Dong, Efficient polymer solar cells fabricated by simple brush painting, *Advanced Materials*. 19 (2007) 4410.
- [4] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyens, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J.V. Manca, P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 90 (2006) 2150-2158.
- [5] J.M. Nunzi, Organic photovoltaic materials and devices, *C.R. Physique*. 3 (2002) 523.
- [6] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, Small molecular weight organic thin film photo detectors and solar cells, *Journal of Applied Physics*. 93 (2003) 6393.
- [7] R. H. Friend and N.C. Greenham, Electroluminescence in conjugated polymers, *Handbook of Conducting Polymers*, Ed. R. Elsenbaumer, J. R. Reynolds and T. Stokim, ch. 29 (1997).
- [8] D. Salem, L'effet d'interfaces électrodes couche active sur les performances de la cellule solaire organique à base de P3HT:PCBM, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 115 2013.
- [9] F. Gutmann, L.E. Lyons, *Organic Semiconductors*, Wiley Series. 39 (1967).
- [10] N.S. Sariciftci, Primary photo excitations in conjugated polymers: molecular excitation versus semiconductor band model, World Scientific, Singapore (1997)
- [11] K.N.N. Unni, A.K. Pandey, J.M. Nunzi, N-channel organic field-effect transistors using N,N'-dithridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide and a polymeric dielectric, *Chemical Physics Letters*. 407 (2005) 95.
- [12] Youssef 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, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2012.

- [13] B. Yin, Q. Liu, L. Yang, X. Wu, Z. Liu, Y. Hua, S. Yin, Y. J. Chen, Buffer layer of PEDOT:PSS/graphene composite for polymer solar cells, *Nanoscience Nanotechnology*. 10 (2010) 1934–1938.
- [14] A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, and D. L. Kwong, An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO<sub>3</sub> hole selective layer, *Applied Physics Letters*. 93 (2008) 221107.
- [15] P.P. Boix, J. Ajuria, I. Etxebarria, R. Pacios, G. Garcia-Belmonte, J.J. Bisquert, Role of ZnO electron-selective layers in regular and inverted bulk heterojunction solar cells, *Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 407.
- [16] C.E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C.M. Amb, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J.R. Reynolds, F. So, High-efficiency inverted dithienogermole–thienopyrrolodione-based polymer solar cells, *Nat. Photonics*. 6 (2012) 115.
- [17] J. Huang, Z. Yin, Q. Zheng, Application of ZnO in organic and hybrid solar cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3861–3877.
- [18] S. Chen, J.R. Manders, S.W. Tsang, F.J. So, Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells, *Mater. Chem.* 22 (2012) 24202.
- [19] J.Y. Kim, S.H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A.J. Heeger, New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer, *Adv. Mater.* 18 (2006) 572.
- [20] S. Rodolphe, *Matériaux précieux : Privilégier l'Argent par rapport à l'Or*, 2012.
- [21] D. Yoo, J. Kim and J.H. Kim, Direct Synthesis of Highly Conductive PEDOT:PSS/Graphene Composites and Their Applications in Energy Harvesting Systems. *Nano Research*. 7 (2014) 717-730.
- [22] M. Khenfouch, U. Buttner, M. Baïtoul, M. Maaza, Synthesis and Characterization of Mass Produced High Quality Few Layered Graphene Sheets via a Chemical methode, *Scientific Research. Graphene*. 3 (2014) 7-12.
- [23] G. H. Kim, D. H. Hwang, S. I. Woo, Thermoelectric properties of nanocomposite thin films prepared with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) and graphene, *Phys Chem*. 14 (2012) 3530–3536.
- [24] K1. Yong-Jin, S. K1. Chang, K1. Do-Geun, K1. Jong-Kuk, K2. Soo-H, K1. Jae-Wook, Fully Spray-Coated inverted organic solar cells, *Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon*. (2011) 641-831.

- [25] R.G. Gordon, *MRS Bulletin*. 25 (2000) 8-53.
- [26] A. Gregori, A. Tournebize, S. Schumann, H. Peisert, R. C. Hiorns, T. Chasse, C. Lartigau-Dagron, A. Allal, The role of donor polymer and PEDOT:PS, formulation on adhesion processes in inverted organic solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 174 (2017) 0927-0248.
- [27] H. Choi, S.-J. Ko, Y. Choi, P. Joo, T. Kim, B.R. Lee, J.-W. Jung, H.J. Choi, M. Cha, J.-R. Jeong, I.-W. Hwang, M.H. Song, B.-S. Kim, J.Y. Kim, Versatile surface plasmon resonance of carbon-dot-supported silver nanoparticles in polymer optoelectronic devices, *Nat. Photonics*. 7 (2013) 732–738.
- [28] J.D. Servaites, M.A. Ratner and T.J. Marks, Organic solar cells: a new look at traditional models, *Energy Environ. Sci*. 4 (2011) 4410.
- [29] Y. Jouane, S. Colis, G. Schmerber, A. Dinia, P. Bazylewski, G. S. Chang, Y. A. Chapuis, Impact of sputtered ZnO interfacial layer on the S-curve in conjugated polymer/fullerene based-inverted organic solar cells, *Thin Solid Films* (2014).
- [30] S. Song, J.R. Manders, S.-W. Tsang, F. So, Metals oxides for interface engineering in polymer solar cells, *J. Mater. Chem*. 22 (2012) 24202–24212.
- [31] B. Walker, H. Choi, J.Y. Kim, Interfacial engineering for highly efficient organic solar cells, *Current Applied Physics* (2017).
- [32] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing, *Science*. (2007) 222-5.
- [33] Y. Jouane, S. Colis, G. Schmerber, P. Kern, A. Dinia, T. Heiser and Y.-A. Chapuis, Room temperature ZnO growth by rf magnetron sputtering on top of photoactive P3HT: PCBM for organic solar cells, *J. Mater. Chem*. 21 (2011) 1953–1958.
- [34] H.L. Yip, S.K. Hau, N.S. Baek and K.-Y. Jen, Polymer solar cells that use self assembled-monolayer-modified ZnO/metals as cathodes *Appl. Phys. Lett*. 92 (2008) 193313.
- [35] H. Noha, S.G. Oha, S.S. Im, Preparation of anatase TiO<sub>2</sub> thin film by low temperature annealing as an electron transport layer in inverted polymer solar cells, *Appl. Surf. Sci*. 333 (2015) 157–162
- [36] T. R. Chou, S.H. Chen, Y. T. Chiang, Y. T. Lin, C. Y. Chao, Highly conductive PEDOT :PSS films by post-treatment with dimethyl sulfoxide for ITO-free liquid crystal display, *Mater Chem C*. 3 (2015) 3760-3766.

- [37] J. T. Han, B. J. Kim, J. S. Kim, B. H. Jeong, S. Y. Jeong, H. J. Jeong, J. H. Cho, G. W. Lee, Enhanced Electrical Properties of Reduced Graphene Oxide Multilayer Films by In-Situ Insertion of a TiO<sub>2</sub> Layer, *ACS Nano*. 5 (2011) 8884-8891.
- [38] J. Namiesnik, P. Szefer, *Analytical Measurements in Aquatic Environments*. Edition Taylor & Francis Group, New York (2010), p 263.
- [39] J. M. Kroon, M. M. Wienk, W. J. H. Verhees, and J. C. Hummelen, *Thin Solid Films*. 223 (2002) 403–404.
- [40] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 2016.
- [41] Ahmad EL HAJJ, *Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques*, thèse de doctorat, université de LIMOGES, 2013, p107-108.
- [42] Roshanak RADBEH, *Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbone*, thèse de doctorat, université de LIMOGES, 2008.

# **CHAPITRE III**

## **CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES INVERSES**

### **P3HT:PCBM**

#### **III.1. INTRODUCTION**

Le fonctionnement des cellules solaires organiques à hétérojonction en volume est déterminé par des processus de la photo-génération au transport et à la collecte des charges lesquels se produisent à l'échelle nanométrique. C'est pourquoi, il est essentiel de comprendre les propriétés électriques et optiques des couches interfaciales des dispositifs pour optimiser leurs efficacités. Cette connaissance nécessite l'utilisation d'outils de caractérisation avancés capables d'apporter les informations pertinentes recherchées permettant d'améliorer la connaissance de ce type de systèmes.

Au cours de ce chapitre, dans un premier temps, nous analyserons les caractérisations optiques des échantillons minces de ZnO pour des épaisseurs variées et des films composites de GO/PEDOT : PSS pour différents pourcentages de GO. Par la suite, nous discuterons des résultats des caractéristiques électriques obtenus sur des structures multicouches à hétérojonction, via les moyens abordés dans le chapitre II.

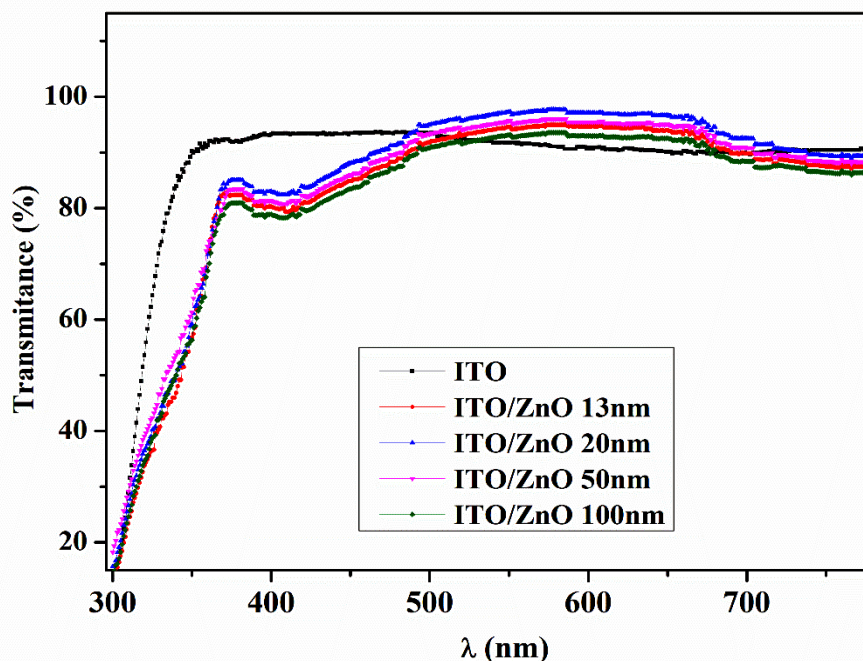
#### **III.2. CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES POUR LA COUCHE TAMPON DE ZnO**

##### **III.2.1. Analyse de la transparence optique des films de ZnO déposés sur verre/ITO**

En vue d'intégrer parfaitement la couche de ZnO dans un dispositif de cellules photovoltaïques organiques, les propriétés optiques ont été étudiées. Les spectres de transmittance UV-visible ont été mesurés pour des films de ZnO, déposés par spin-coating sur substrat de verre/ITO et ayant subi un recuit thermique à 130°C, avec différentes épaisseurs de 13, 20, 50 et 100 nm, ainsi que pour l'échantillon de référence (sans dépôt de ZnO). Ces courbes sont présentées dans la figure III.1.

L'optimisation de la transmittance a été effectuée en tenant compte de la gamme d'absorption du film composite P3HT:PCBM [1-3].

Un paramètre moyen de transmission notable de 97,36% a été révélé pour 20 nm du film verre/ITO/ZnO, dans l'intervalle de 400 nm à 600 nm, avec un surcroît de 5,48% par rapport au film verre/ITO/ZnO de 100 nm 91,88%. Il a été constaté que l'accroissement de l'épaisseur du film ZnO conduit à une modification de la qualité cristalline de ZnO en fonction de la croissance de concentration des particules de ce film, contribuant ainsi à des particularités optiques accrues.



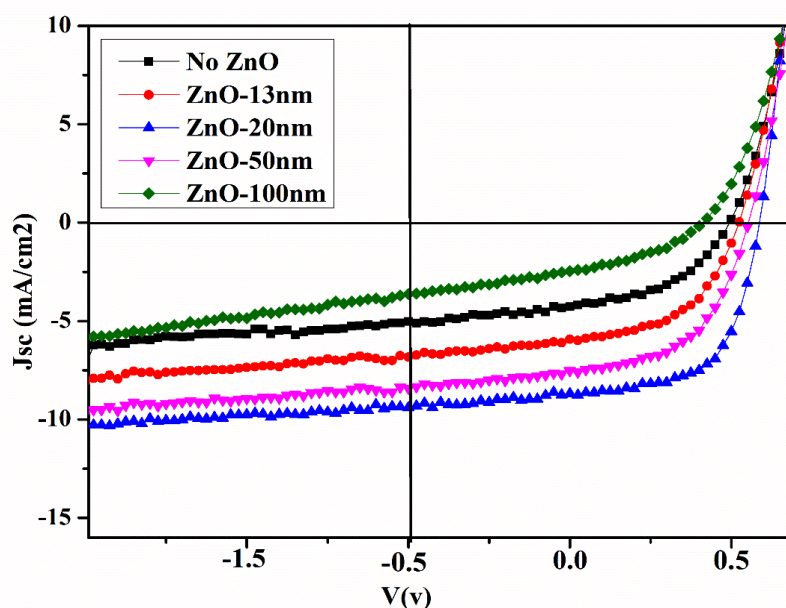
**Figure III.1 : Spectres de transmittance pour des films ZnO de différentes épaisseurs, déposés par spin-coating sur substrat de verre/ITO.**

### III.2.2. Caractérisation J(V)

Pour obtenir des détails sur l'impact de l'épaisseur des couches cathodiques ZnO sur les propriétés de transport de nos cellules solaires, nous avons effectué des caractéristiques J-V sous illumination ( $100 \text{ mW/cm}^2$ , AM 1,5G) de ces dispositifs.

La figure III.2 illustre les courbes caractéristiques J-V des cellules, intégrant des couches interfaciales de ZnO de différentes épaisseurs (13, 20, 50 et 100 nm). Le tableau III.1 reprend

l'ensemble des paramètres photovoltaïques mesurés lors de ces essais. Pour comparaison, les résultats de la cellule élaborée sans ZnO ont été ajoutés.



**Figure III.2 : Courbes des caractéristiques J-V sous illumination (100 mW/cm<sup>2</sup>, AM 1,5G) des cellules inverses verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT :PSS/Ag pour différentes épaisseurs de couche tampon ZnO.**

**Tableau III.1 :** Performances photovoltaïques sous illumination (100 mW/cm<sup>2</sup>, AM 1,5G) des cellules inverses verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT :PSS/Ag. Différentes épaisseurs de la couche interfaciale de ZnO ont été déposées par spin coating.

Cells	Voc (v)	Jsc(mA.cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
No ZnO	0,479	7,46	52,34	2,48
Cell -13 nm	0,573	10,12	63,87	4,19
Cell -20 nm	0,601	11,52	61,52	4,75
Cell -50 nm	0,532	9,72	58,41	3,40
Cell -100 nm	0,346	5,89	46,29	2,16

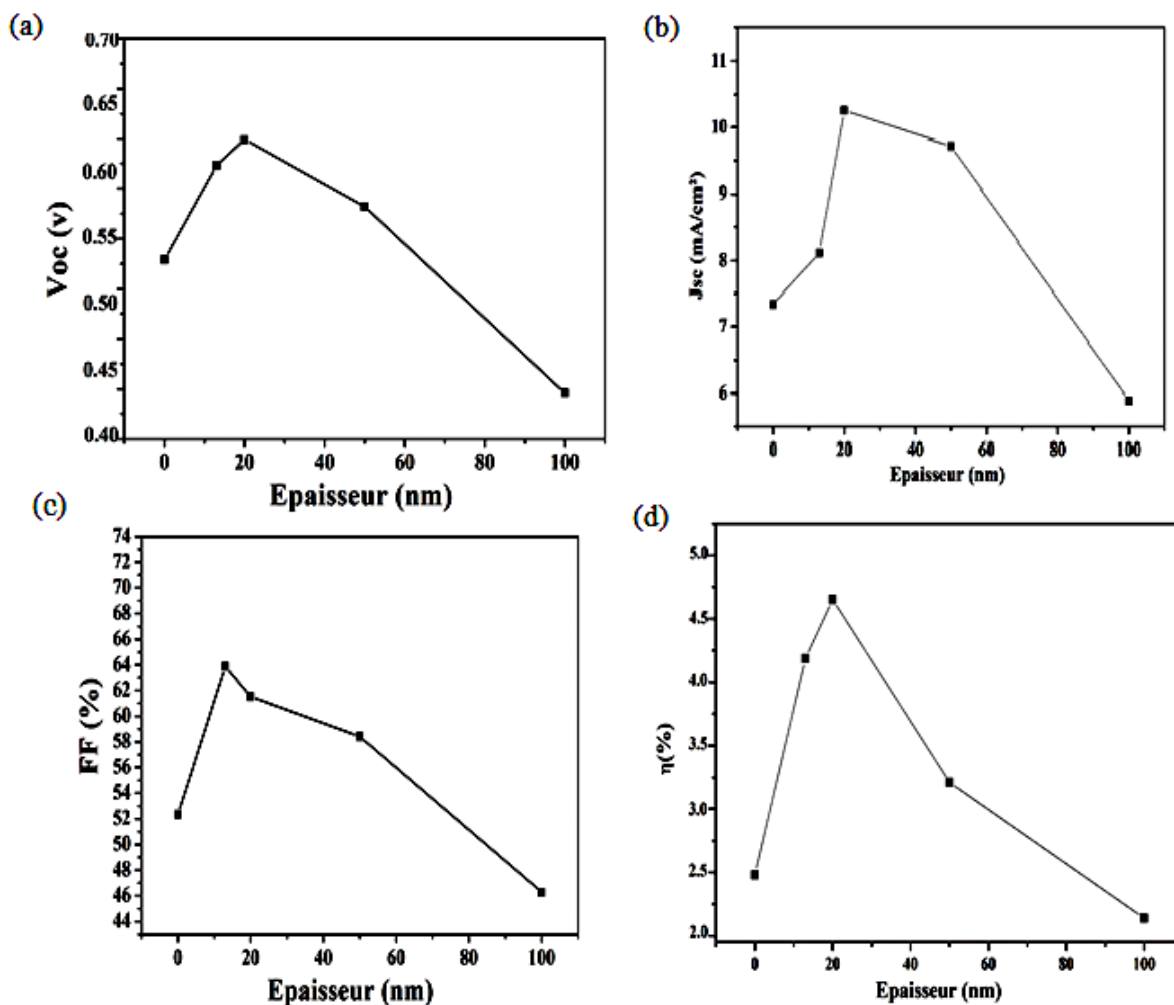
Ces résultats mettent, en évidence, l'importance des couches interfaciales tampons dans l'apport de l'efficacité des cellules inverses. Ainsi, le dispositif sans ZnO donne un rendement de conversion  $\eta = 2,48\%$ ,  $J_{sc}=7,46 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}= 0,479\text{v}$  et  $FF= 52,34\%$ . Néanmoins, la couche tampon de 20 nm induit à une amélioration considérable des performances. Cette analyse est démontrée par les données suivantes:  $\eta = 4,75\%$  par 48% (figure III.3.d),  $J_{sc}=11,52 \text{ mA/cm}^2$  par 35% (figure III.3.b),  $V_{oc}= 0,601\text{v}$  (figure III.3.a) et  $FF= 61,52\%$  (figure III.3.c). Pour des épaisseurs plus élevées, une baisse significative des paramètres de nos échantillons a été constatée. En effet, cette progression des paramètres photovoltaïque ( $J_{sc}$ ,  $FF,\eta$ ), à 20 nm d'épaisseur, semble être due grâce à la qualité optique des cellules qui peut se traduire par l'amélioration des contacts et/ou des transferts de charges entre la couche d'interface ZnO et le mélange P3HT:PCBM.

L'accroissement de  $J_{sc}$  et  $FF$  est corrélé à la transmittance optiques des films de ZnO pour les différentes épaisseurs. Cet accroissement se rapporte éventuellement à une forte augmentation de la densité des défauts dans la couche tampon ZnO, contribuant ainsi à favoriser l'accroissement des phases de PCBM à l'interface avec le ZnO. Par conséquent, la résistance en série  $R_s$  diminue [4]. En plus, la collecte des électrons par la couche active sera remarquable [5].

De même, la forme en S dans le quadrant à courant direct des caractéristiques J-V a été observée. Ce qui explique la diminution de  $V_{oc}$  et PCE pour les films ZnO au-delà de 20 nm [6-8]. Cela semble rapporté à un fort déséquilibre du taux d'extraction des porteurs de charges, causé par une mauvaise ségrégation de phase verticale entre les matériaux P3HT et PCBM aux interfaces des électrodes [9,10] ou des couches d'interfaces [11]. Aussi, d'une grande distance entre les bande énergétiques des couches ZnO et P3HT :PCBM [12], ce qui défavorise la dissociation des excitons et entrave le transport de charges [6,7].

Ces comportements se définissent par le phénomène de « contre-diode », qui est généralement analysé en domaine du photovoltaïque organique [8].

La forme en S plus ou moins prononcée dans les courbes J-V indique un comportement en contre-diode dû à l'existence d'une barrière d'énergie à l'interface qui empêche la collecte de charges de manière efficace. Cette barrière augmente (en largeur) avec l'épaisseur de ZnO et est responsable des baisses de  $V_{oc}$  et de l'efficacité photovoltaïque [8].



**Figure III.3 : Effet de l'épaisseur de la couche tampon ZnO sur les performances de la cellule solaire organique à base de P3HT:PCBM : tension du circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) (a), courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) (b), facteur de forme (FF) (c) et rendement ( $\eta$ ) (d).**

### III.2.3. Rendement quantique externe (EQE ou IPCE)

En observant les spectres d'IPCE des cellules précédentes (figure III.4), il a été remarqué que l'IPCE le plus élevé a été obtenu pour les cellules de 20 nm d'épaisseur de couche interfaciale ZnO avec 62% à 550 nm. Mais, en dépassant cette concentration, une baisse notable d'IPCE a été révélée. Cela correspond à la tendance de  $J_{sc}$ .

D'après les courbes d'IPCE mesuré pour les dispositifs de différentes épaisseurs de ZnO, le photocourant est amélioré dans la gamme d'ondes de 400 à 650 nm. Alors, nous pensons qu'une épaisseur de 20 nm pour la couche cathodique ZnO peut avoir effet d'améliorer le rayonnement de la cellule solaire dans le domaine d'absorption du P3HT. Ceci est dû à un courant

photogénéré remarquable par la cellule qui sert à modifier la capacité de collecte des charges au niveau de l'interface [13,14].

Cette étude nous montre que l'épaisseur de la couche tampon 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 de couches interfaciales est grandement importante pour protéger la couche organique.

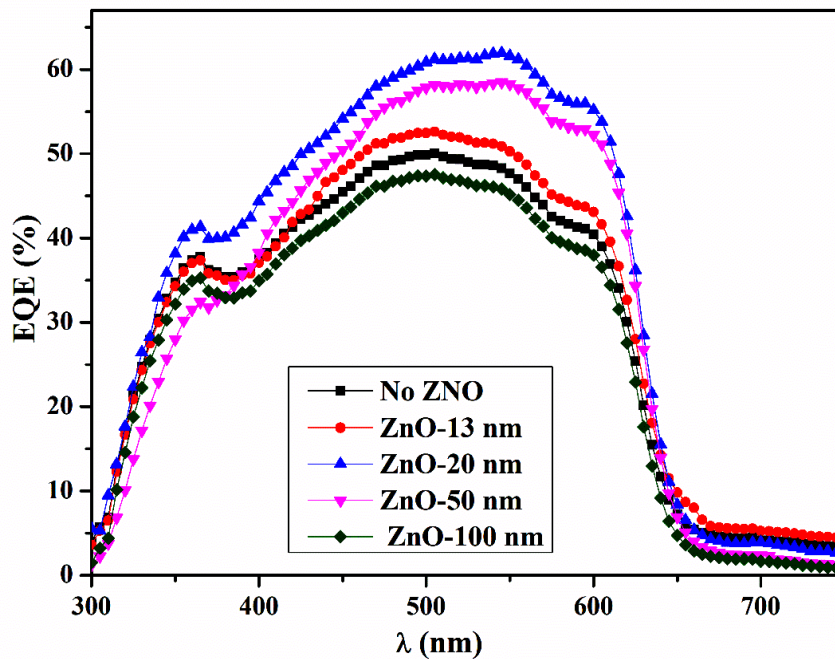
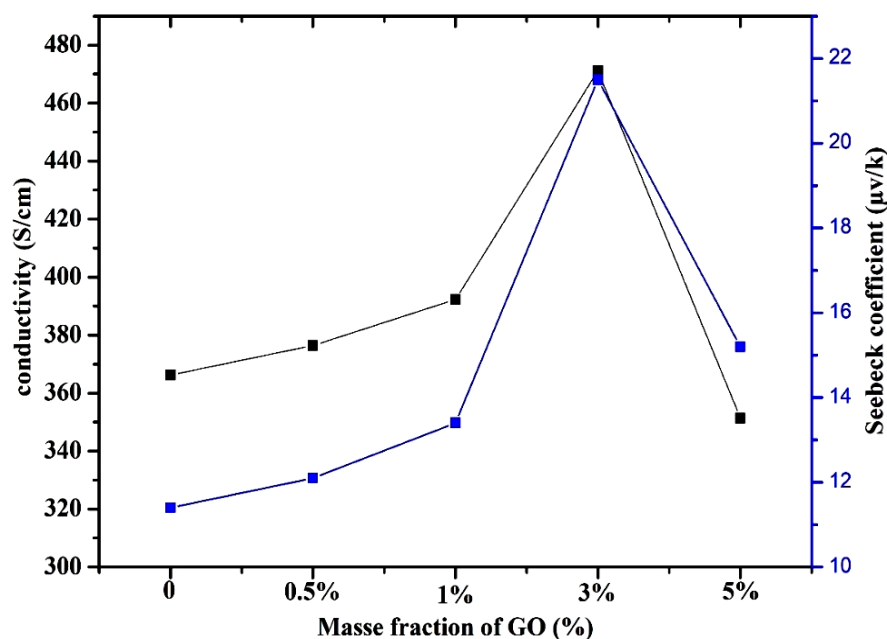


Figure III.4 : Courbes d'IPCE pour différentes épaisseurs de couche interfaciale ZnO.

### III.3. CARACTERISATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES POUR LA COUCHE ANODIQUE DE GO/PEDOT:PSS

#### III.3. 1. Analyse de la conductivité électrique

Les films composites GO/PEDOT:PSS de différents pourcentages de GO en PEDOT :PSS de 0% à 5%, de 200 nm d'épaisseur, établies via un profilomètre de surface (DEKTAK XT), ont été caractérisés et comparés en terme de conductivité électrique telle représentée à la figure III.5.



**Figure III.5: Conductivité Electrique (a) Coefficient Seebeck (b) pour les films composites GO/PEDOT:PSS de différents teneurs en GO.**

Une forte augmentation de la conductivité électrique (de 376,43 à 471,20 S.cm<sup>-1</sup>) a été observée pour les films lorsque la quantité de GO passe de 0% à 3 % en poids. Cette augmentation a amélioré la capacité de charges du film, permettant ainsi une meilleure extraction de charge [15,16]. Ceci peut être attribué aux feuilles GO insérées dans le composite GO/PEDOT:PSS formant le réseau électrique bidimensionnel connecté et une forte interaction entre GO et la matrice polymère [17,18,15]. Cette interaction spécifie un canal de transport des porteurs conduisant à la formation de chaînes PEDOT:PSS plus acheminées.

De plus, l'augmentation de la teneur en GO réduit la conductivité électrique, ce qui entraîne probablement le transport des porteurs de charge à travers des états plus localisés et la dispersion due à la surcharge d'oxyde de graphène. Cela est éventuellement vérifié par le coefficient Seebeck [19]. En effet, le coefficient Seebeck des composites GO/PEDOT:PSS a été défini par la pente de la relation linéaire entre la force thermo-électromotrice et la différence de température entre deux points sur chaque film à 12,1, 13,4, 21,5 et 15,2 μV/K pour des teneurs en GO de 0,5%, 1%, 3% et 5% respectivement comme regroupés dans le tableau III.2. Il a été montré que le coefficient Seebeck optimale été atteint pour le composite GO/PEDOT:PSS avec 3 % en poids de GO [16,19].

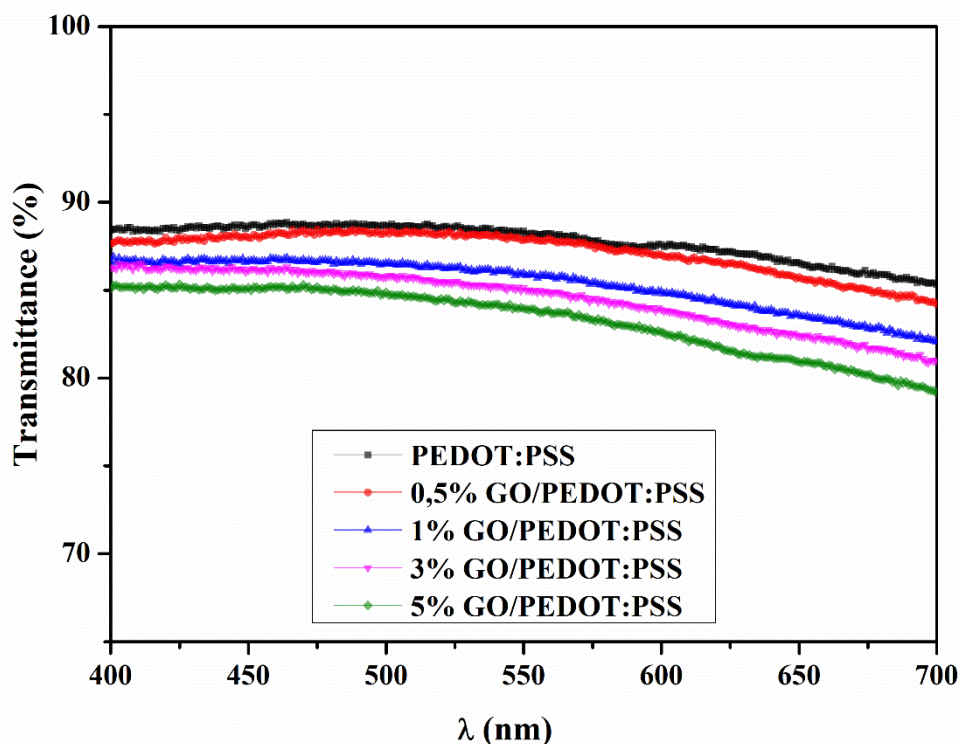
**Tableau III.2:** Conductivité électrique et coefficient Seebeck des échantillons GO/PEDOT:PSS pour différentes teneur en GO.

Films with different wt% of GO	Conductivity (S cm <sup>-1</sup> )	Seebeck Coefficient (μV/K)
0,5wt% GO/PEDOT:PSS	376,43	12,1
1wt% GO/PEDOT:PSS	392,27	13,4
3wt% GO/PEDOT:PSS	471,20	21,5
5 wt% GO/PEDOT:PSS	351,33	15,2

### III.3.2. Spectroscopie de transmission optique UV-Visible

Les spectres de transmission optique UV-visible des films minces de GO/PEDOT:PSS sur des substrats en verre d'environ 200 nm d'épaisseur, avec des teneurs variables en GO, ont été analysés via un spectrophotomètre UV-Vis à double énergie SAFAS 200.

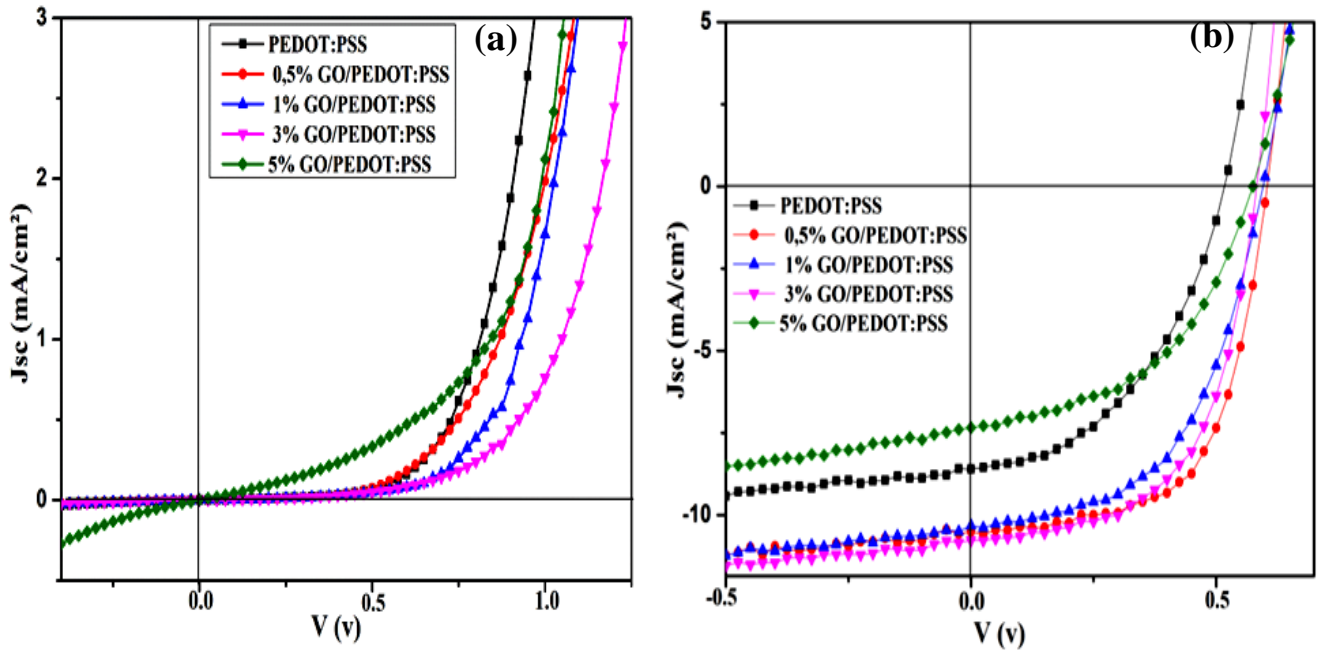
Une transparence élevée de 85,40% a été illustrée sur la figure III.6 pour 3% en poids de films GO/PEDOT:PSS, à une longueur d'onde inférieure à 550 nm. Cependant, avec l'augmentation du contenu en GO à 5 %, la transparence a été réduite à 83,84% avec une diminution de 5,58 % comparable à celle du PEDOT:PSS. Cette réduction est sans doute attribuable à la dispersion plus faible résultant de la surcharge de graphène, ce qui a engendré la diminution de la conductivité [16]. Ces mesures démontrent les très bonnes performances de transmission et la qualité de la transparence de nos échantillons en fonction de la teneur en GO. Alors, une petite quantité de GO a bon impact sur la transmission des films GO/PEDOT:PSS. Cela favorise leur utilisation comme couche interfaciale anodique dans une cellule photovoltaïque organique. Cette transmission optique élevée contribue à améliorer la conductivité, ce qui est avantageux pour l'efficacité photovoltaïque du dispositif [20, 21].



**Figure III.6 : Spectres de transmittance pour les échantillons PEDOT: PSS et GO/PEDOT:PSS de différents wt% de GO.**

### III.3.3. Caractérisation J(V)

Les courbes caractéristiques J-V de nos dispositifs à base de couche interfaciale anodique GO/PEDOT :PSS, sous obscurité et sous illumination, sont évoqués à la figure III.7.a et III.7.b respectivement. L'ensemble des paramètres photovoltaïques mesurés lors de ces essais sont résumés dans le tableau III.3. Pour comparaison, les résultats de la cellule produite avec PEDOT :PSS sans GO ont été ajoutés.



**Figure III.7 : Courbes caractéristiques J-V des dispositifs photovoltaïques à base de différentes couches anodiques, dans l'obscurité (a) sous illumination AM1,5G 100 mW cm<sup>-2</sup> (b).**

le dispositif à base de PEDOT :PSS pure donne un rendement de conversion  $\eta = 3,48\%$ ,  $J_s = 9,34 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0,545\text{v}$  et  $FF = 0,56\%$ . Néanmoins, la couche tampon de 3wt% GO/PEDOT :PSS induit à une modification considérable des performances.

Cette analyse est démontrée par les données suivantes :  $\eta = 4,97\%$  par 30%,  $J_{sc} = 11,85 \text{ mA/cm}^2$  par 21%,  $V_{oc} = 0,574\text{v}$  et  $FF = 0,63\%$ .

L'évolution de ces paramètres est très cohérente avec l'accroissement de la conductivité en proportion de la quantité de GO ajoutée dans le composite. Cette amélioration résulte de la suppression des recombinaisons entre la couche active et le composite GO/PEDOT :PSS ainsi que l'extraction considérable de charges vers les électrodes [22, 23,15].

Egalement, Les courbes J-V des mêmes dispositifs dans l'obscurité, sous polarisation directe (premier quadrant des courbes J-V), rapportées à la figure III.7.a, indiquent aussi une augmentation de la capacité de perception de charge de la couche tampon GO/PEDOT:PSS [24] et par conséquent, entraînant une réduction remarquable de la résistance en série des cellules solaires. Pour une quantité de GO dépassant 3%, Une diminution importante de l'efficacité du dispositif est remarquée (voir tableau III.3). Une valeur  $\eta$  de 2,96%,

Jsc de 9,20 mA/cm, Voc de 0,458V, et FF de 0,47% pour 5wt% GO est affichée. Ceci peut être justifié par une chute conductrice à travers la couche organique qui est rapportée à l'insertion d'un pourcentage excessif de GO en PEDOT:PSS [25], supérieur à 3%. Même, il est intéressant de souligner que la qualité optique de la couche GO/PEDOT:PSS avec 3 wt% de GO est suffisante en vue d'améliorer le rendement (PCE) par rapport à PEDOT:PSS [21].

En plus, il est à noter que la mobilité des trous augmente avec l'augmentation du dopant dans la couche anodique [15,21].

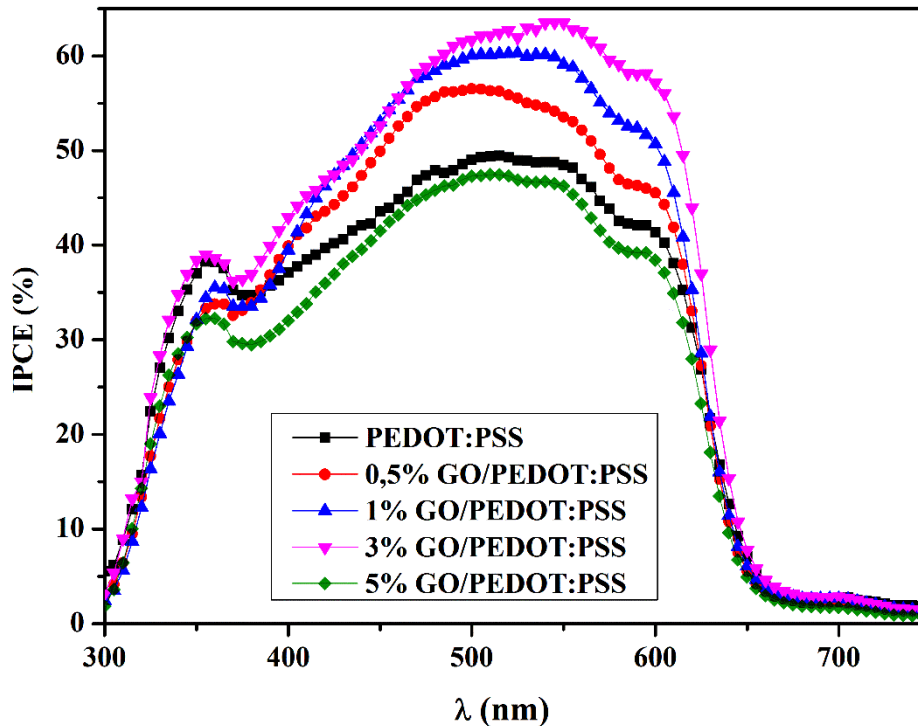
**Tableau III.3.** Caractéristiques Photovoltaïques des cellules solaires inverses pour des teneurs variées de GO en PEDOT:PSS.

	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>FF(%)</b>	<b>η (%)</b>
<b>PEDOT: PSS</b>	0,545	9,34	0,56	3,48
<b>0,5% GO/PEDOT:PSS</b>	0,558	10,43	0,57	3,63
<b>1% GO/PEDOT:PSS</b>	0,560	11,13	0,60	4,38
<b>3% GO/PEDOT:PSS</b>	0,574	11,85	0,63	4,97
<b>5% GO/PEDOT:PSS</b>	0,458	9,20	0,47	2,96

### III.3.4. Rendement quantique externe (EQE ou IPCE)

La figure III.8 illustre les spectres d'IPCE [26] de nos cellules élaborées. Cette figure révèle que le plus grand IPCE se rapporte aux cellules de 3 % en teneur de GO avec 64% à 550 nm.

Néanmoins, au-delà de cette quantité, une baisse notable d'IPCE est affichée. Cette variation d'IPCE est conforme avec les courbes J-V. Il a été constaté que la bande interdite des couches GO/PEDOT :PSS est améliorée dans la gamme d'ondes de 400 à 650 nm. De ce fait, il est présumé que 3 wt% de GO peuvent avoir effet d'améliorer le rayonnement de la cellule solaire dans le domaine d'absorption du P3HT [27,28]. Ceci est dû à un courant photogéné élevé par la cellule conduisant à une augmentation de la capacité de collecte des charges au niveau de l'interface [15,16,21].



**Figure III.8 : Spectres d'IPCE des cellules solaires organiques pour des teneurs variées de GO en PEDOT:PSS.**

### III.8. CONCLUSION

En conclusion, ce chapitre a été consacré à l'étude du rôle des couches interfaciales cathodique de ZnO ainsi que les couches interfaciales anodiques de PEDOT :PSS dopées GO sur les performances des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse.

Dans la première partie de ces recherches, nous avons analysé la croissance des films de ZnO sur des substrats verre/ITO, en terme de transmittance, en modifiant l'épaisseur du film à 13, 20, 50 et 100 nm puis les faire recuire à température de 130°C. Il a été montré qu'une mince couche de 20 nm ZnO est nécessaire pour obtenir des performances de cellules acceptables. Comme il a été identifié via le  $\eta$  ayant évolué de 2,48% à 4,75%. En dessus de cette mesure, une forte résistance en série  $R_s$  apparaît empêchant par conséquent le transport de charges à l'interface cathode/couche active et la diffusion du PCBM à l'interface avec le ZnO sera brimée due à une organisation perverse des chaînes P3HT. Cela peut être expliqué par une ségrégation de phase verticale défavorable entre le mélange P3HT:PCBM et couche tampon ZnO qui se caractérise par le comportement de « contre-diode » illustré sur les courbes

caractéristiques J-V des cellules. Alors, l'insertion d'une mince couche cathodique de ZnO joue un rôle essentiel pour obtenir un PCE optimisé.

Dans la seconde section de nos travaux, nous avons abordés l'évolution du dopage de la couche tampons anodique PEDOT :PSS avec différents pourcentages en poids de GO de 0% à 5%. Il a été indiqué que l'ajout de GO a un impact considérable dans la modification des propriétés des films PEDOT :PSS et donc la progression de l'efficacité des cellules solaires organiques. En effet, les dispositifs à base des films composites GO/PEDOT:PSS avec 3 wt% de GO ont donné les meilleurs performances photovoltaïques pour un  $\eta = 4,97\%$  par 30%,  $J_{sc}=11,85 \text{ mA/cm}^2$  par 21%,  $V_{oc}= 0,574\text{v}$  et  $FF= 0,63\%$ .

La croissance de ces paramètres a été en accord avec la transparence optique des films composites ainsi qu'avec l'augmentation de la conductivité électrique en fonction des pourcentages de GO insérés dans la matrice polymère PEDOT :PSS. Cette amélioration est justifiée par une diminution conséquente de la résistance en série  $R_s$  des cellules rapportée à la bonne capacité de collecte des trous dans la couche interfaciale. De ce fait, nous déduisons que l'ajout d'une petite quantité de GO dans le composite est suffisante en vue d'améliorer le rendement de conversion (PCE).

Brièvement, nous concluons que l'insertion de couches interfaciales (anodiques/cathodiques) est grandement importante pour la protection de la couche photo active.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Keohler, J. S. Wilson, J.-S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene), *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 67 (2003) 064203.
- [2] Y. Jouane, S. Colis, G. Schmerber, P. Kern, A. Dinia, T. Heiser and Y.-A. Chapuis, Room temperature ZnO growth by rf magnetron sputtering on top of photoactive P3HT: PCBM for organic solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 1953–1958.
- [3] Z. Feng, C. Xiaohong, L. Zhe, Y. Jiaxiang, H. Sumei and S. Zhuo, Efficiency Enhancement of Inverted Polymer Solar Cells Using Ionic Liquid-functionalized Carbon Nanoparticles-modified ZnO as Electron Selective Layer”, *Nano-Micro Lett.* 6 (2014) 24-29.
- [4] B. Muh sin, J. Renz, K.-H. Drue, G. Gobsch and H. Hoppe, *Phys. Status Solidi A.* 206 (12) (2009) 2771–2774.
- [5] N. K. Elumalai, C. Vijila, R. Jose, A. Uddin, S. Ramakrishna, Metal oxide semiconducting interfacial layers for photovoltaic and photocatalytic applications, *Mater Renew Sustain Energy* (2015) 4-11.
- [6] C. E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C. M. Amb, S. W. Tsang, T. H. Lai, J. R. Reynolds and F. So, *Nat. Photonics.* 6 (2012) 115.
- [7] S. Chen, J.R. Manders, S.W. Tsang, F.J. So, Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells, *Mater. Chem.* 22 (2012) 24202.
- [8] M. Vogel, S. Doka, C. Breyer, M.C. Lux-Steiner and K. Fostiropulos, On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2006) 163501.
- [9] F. Zhang, X. Xu, W. Tang, J. Zhang, Z. Zhuo, Jian Wang, Jin Wang, Z. Xu, and Y. Wang, Recent development of the inverted configuration organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 95 (2011) 1785-1799.
- [10] C.Y. Chou, C.H. Chan, J.S. Huang, C.H. Wu, C.H. Chang, M.Y. Liu, Y.H. Lin, C.F. Lin, Improved performance of polymer/ZnO nanorod hybrid solar cells by slow drying of the photoactive layer, *IEEE PV Specialists Conference, Philadelphia, 2009*, pp. 2205–2207
- [11] K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, and A. J. Heeger, Air-stable polymer electronic devices, *Advanced Materials.* 19 (2007) 2445-2449.

- [12] A. A. Damitha, T. Adikaari, D. M. Nanditha, M. Dissanayake, and S. R. P. Siva, organic-inorganic solar cells: recent developments, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 16(6) (2010) 1595-1606.
- [13] D. Spoltore, W.D. Oosterbaan, S. Khelifi, J.N. Clifford, A. Viterisi, E. Palomares, M. Burgelman, L. Lutsen, D. Vanderzande and J. Manca, Effect of Polymer Crystallinity in P3HT:PCBM Solar Cells on Band Gap Trap States and Apparent Recombination Order, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 466–471.
- [14] J. Bouclé, J. Ackermann, Solid-state dye-sensitized and bulk heterojunction solar cells using TiO<sub>2</sub> and ZnO nanostructures: recent progress and new concepts at the borderline, *Polym. Int.* 61 (2012) 355–373.
- [15] D. Yoo, J. Kim, and J. H. Kim, Direct Synthesis of Highly Conductive PEDOT:PSS/Graphene Composites and Their Applications in Energy Harvesting Systems. *Nano Research*. 7 (2014) 717-730.
- [16] L. Fengyuan, C. Kefeng, S. Shirley, C. Song, Preparation and thermoelectric properties of reduced graphene oxide/PEDOT:PSS composite films. (2014).
- [17] F. Li, K. Cai, S. Shen, S. Chen, Preparation and thermoelectric properties of reduced graphene oxide/PEDOT:PSS composite films, *Synthetic Met.* 197 (2014) 58.
- [18] C. Z. Meng, C.H. Liu, S.S. Fan, A promising approach to enhanced thermoelectric properties using carbon nanotube networks, *Adv. Mater.* 22 (2010) 535.
- [19] G. H. Kim, D. H. Hwang, S. I. Woo, Thermoelectric properties of nanocomposite thin films prepared with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) and graphene. *Phys. Chem.* 14 (2012) 3530–3536.
- [20] L. Yue-Feng, F. Jing, Z. Yi-Fan, C. Hai-Feng, Y. Da, B. Yan-Gang, S. Jun-Feng, C. Qi-Dai, S. Hong-Bo, Improved efficiency of indium-tin-oxide-free organic light-emitting devices using PEDOT:PSS/graphene oxide composite anode, Elsevier, *Organic Electronics*. 26 (2015) 81–85.
- [21] M. Goumri, B. Lucas, B. Ratier and M. Baitoul, Inverted polymer solar cells with a graphene/poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate)(PEDOT:PSS) hole transport layer, *JEMS-D-18-00107* (2018).
- [22] H. S. Dehsari, E. K. Shalamzari, J. N. Gavvani, F. A. Taromi and S. Ghanbary, Efficient preparation of ultralarge graphene oxide using a PEDOT:PSS/GO composite layer as hole transport layer in polymer-based optoelectronic devices, *RSC Adv.* 4 (2014) 55067.

- [23] B. Yin, Q. Liu, L. Yang, X. Wu, Z. Liu, Y. Hua, S. Yin, Y. Chen, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 1934.
- [24] P. Zhe, G. Huili, W. Meng-Ting, L. Yongxi, and C. Yu, Graphene-based functional materials for organic solar cells [Invited], *optical materials express*. Vol. 2. 6 (2012).
- [25] I. Khatri, Z. Tang, T. Hiata, Q. Liu, R. Ishikawa, K. Ueno, and H. Shirai, Optical and carrier transport properties of graphene oxide based crystalline-Si/organic Schottky junction solar cells, *journal of applied physics*. 114 (2013) 234506.
- [26] J. M. Kroon, M. M. Wienk, W. J. H. Verhees, and J. C. Hummelen, *Thin Solid Films*. 223 (2002) 403–404.
- [27] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P.G. Etchegoin, Y. Kim, T.D. Anthopoulos, P.N. Stavrinou, D.D.C. Bradley, J. Nelson, *Nat. Mater.* 7 (2008) 158.
- [28] A. Bakour, F. Geschier, M. Baitoul, M. Mbarek, K. El-Hadj, J. W. Venturini, *Mat. Chem. Phys.* 143 (2014) 1102.

# **CHAPITRE IV**

## **SIMULATION NUMERIQUE DES PERFORMANCES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES A BASE DE P3HT/PCBM**

### **IV.1. INTRODUCTION**

L'efficacité de conversion est un élément crucial dans l'amélioration des performances des OPV en employant des semi-conducteurs organiques dans des applications industrielles. L'amélioration des performances du dispositif est fortement liée aux couches intermédiaires introduites entre les électrodes et la couche active comme évoqué dans le chapitre précédant, en utilisant des oxydes métalliques tels que TiO<sub>2</sub>, ZnO, etc.

Dans ce chapitre, en vue de valider notre travail expérimental qui a consisté à étudier l'effet de l'épaisseur de la couche cathodique ZnO sur l'évolution de l'efficacité des cellules solaires inversées à hétérojonction, une modélisation numérique de la structure ITO/ZnO/P3HT :PCBM/PEDOT :PSS/Ag a été réalisée pour différentes épaisseurs de ZnO qui repose sur la mise en œuvre de modèles théoriques appropriés.

Pour se faire, nous avons employé l'outil de simulation SCAPS (décrit dans l'annexe A) qui permet de comprendre et de connaître les propriétés internes de la cellule à partir d'une explication physique de la génération de transport de porteurs de charges et les phénomènes de recombinaison.

Le choix de notre travail c'est porté sur les cellules à base d'un mélange de P3HT (donneur) et de PCBM (accepteur). La différence d'affinité électronique entre les deux matériaux offre un taux acceptable de dissociation d'excitons à l'interface. Les cellules simulées possèdent une structure inversée à hétérojonction en volume (BHJ). Nous entamerons ce chapitre par la présentation des modèles les plus appliqués pour la modélisation des cellules solaires à base de couches minces. Par la suite, nous décrivons la structure des cellules étudiées, les paramètres introduits dans le logiciel ainsi que le modèle adopté. Par la fin, les résultats de la simulation sur l'influence de l'épaisseur de la couche tampon cathodique sur les caractéristiques des dispositifs seront abordés avec des discussions.

## **IV.2. LOGICIELS DE SIMULATION DES CELLULES SOLAIRES**

Un simulateur solaire est un groupe de programmes qui se reposent sur des conceptions de discrétisation numérique, et qui servent à faire une modélisation rapide des composants semi-conducteurs. En effet, il peut résoudre les équations fondamentales des semi-conducteurs telles que l'équation de Poisson et les équations de continuité des électrons et des trous [1]. Ainsi, simplifier l'analyse des mécanismes physiques qui gouvernent les dispositifs photovoltaïques [2].

Récemment, différents logiciels de simulation particulièrement employés dans le domaine du photovoltaïque sont maintenant disponibles tels que : AMPS-1D, SCAPS-1D, SimWindows, PC-1D, ADEPT-F, ASA, ASPIN ou AFORS-HET [3]. De ces outils, le plus utilisé pour la modélisation des cellules solaires à base de couches minces est le simulateur SCAPS. Ce logiciel a été appliqué en premier lieu en vue de modéliser des cellules solaires à base de CdTe et CIGS. Entre autre, pour des cellules solaires à base d'autres matériaux, comme GaAs, ainsi que les matériaux organiques tel que MEH-PPV:PCBM.

## **IV.3. MODELES POUR LE TRANSPORT DE CHARGES**

En vue de modéliser le phénomène de transport régissant les cellules solaires organiques, il est essentiel de choisir des modèles physiques appropriés [4,5]. Pour cela, le logiciel SCAPS met à notre disposition une grande variété de 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. Outre, ces processus auront lieu dans les cellules solaires nano-structurées à l'échelle macroscopique.

### **IV.3.1. Modèle du milieu effectif (EMM)**

Les théories des milieux effectifs sont des modèles physiques largement utilisés dans la littérature [6-8]. Elles permettent de calculer les propriétés effectives (i.e. macroscopiques) d'un milieu en fonction des propriétés locales de chaque composant, et de quelques informations sur la microstructure. Cela s'effectue en représentant le mélange de matériaux donneur/accepteur par une seule couche semi-conductrice [9-12].

Ce milieu effectif sera caractérisé par une "moyenne" des propriétés des matériaux n-p, c.à.d. par sa bande de conduction du matériau de type-n ou LUMO (fullerène de type PCBM) de l'accepteur et sa bande de valence du matériau de type-p ou HOMO (polymère de type P3HT) du donneur dans une cellule solaire à hétérojonction en volume

(Figure IV.1). Il est supposé que les deux matériaux sont très bien interpénétrés dans la couche active, avec une distance entre tous les points du mélange et une interface donneur/accepteur étant comme inférieure à la longueur de diffusion des excitons.

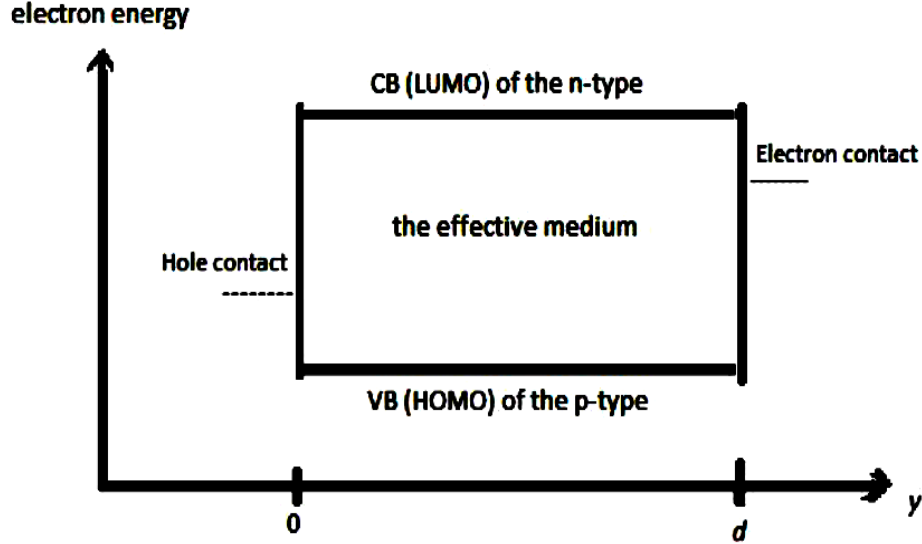


Figure IV.1 : Schéma du modèle du milieu effectif (EMM).

Pour ce faire, 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 [13], et les caractéristiques des couches variées du milieu effectif dans la structure de la cellule seront calculées via le simulateur SCAPS, en considérant qu'un contact n'accepte que les électrons et l'autre n'accepte que les trous, qui va créer la force motrice de la séparation des paires électron-trou [6].

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

$$-\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{J}_n) = \frac{dn}{dt} + K_{diss} \times X - R_L \quad (\text{IV.2})$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon_r} (P - n - N_A^- + N_D^+) \quad (\text{IV.3})$$

$$\frac{dX}{dt} = G_{ph} \quad (\text{IV.4})$$

Où  $\psi$  est le potentiel électrostatique,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon$  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,  $X$  la densité des excitons.

### IV.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 méthode approximative est basée sur la présence de structure de bande et des états délocalisés dans les matériaux organiques.

Le déplacement des électrons et des trous est décrit par les équations de continuité, des courants de conduction/diffusion, couplées avec l'équation de Poisson [14].

$$J_n = J_{diff} + J_{cond} = -D_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{IV.5})$$

$$J_p = J_{diff} + J_{cond} = -D_p \frac{dp}{dx} - \mu_p p \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{IV.6})$$

Où  $\phi(x)$  est le potentiel électrostatique,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  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  $D_p$  le coefficient de diffusion des électrons et des trous et  $q$  est la charge élémentaire.

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{dF}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{IV.7})$$

Avec  $\rho$  est la densité totale des charges,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.  $\epsilon_r$  Permittivité relative du matériau.

L'équation de continuité s'exprime comme suit :

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n(x)}{dx} = (G - R) \quad (\text{IV.8})$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_p(x)}{dx} = (G - R) \quad (\text{IV.9})$$

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

$$R = R_{SRH} + R_L \quad (\text{IV.10})$$

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

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

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) = -\frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (p - n - N_A^- + N_D^+ + \frac{\rho_t}{q}) \quad (\text{IV.11})$$

Où  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$  est respectivement la permittivité du vide et du semi-conducteur,  $N_D^+$ ,  $N_A^-$  sont les densités du donneur et accepteur ionisés,  $\rho_t$  est la densité de charge des défauts.

### IV.3.3. Recombinaison de Langevin

La recombinaison des charges bimoléculaire déterminée par la théorie de Langevin est une recombinaison non géminée [15]. Elle est supposée être un processus de recombinaison du second ordre en fonction de la concentration d'électrons libres et des trous, et est donnée par [16] :

$$R = k (pn - n_i^2) \quad (\text{IV.12})$$

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

$$k = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\mu_n + \mu_p) \quad (\text{IV.13})$$

$n_i$  est la densité de porteur de charge intrinsèque,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont respectivement les mobilités des électrons et des trous.

Ce modèle de recombinaison n'intervient que dans les matériaux à faible mobilité, comme les semi-conducteurs organiques [17,18]. Il s'établit à partir de l'interaction coulombienne entre un électron et un trou situant à une distance inférieure à un rayon de capture critique  $r_c$ , appelé rayon de Coulomb :

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_rKT} \quad (\text{IV.14})$$

A température ambiante ( $T=300$  K), pour un matériau organique désordonné tel que P3HT:PCBM ( $\epsilon_r \approx 4$ ), où la distance intersites entre états localisés est  $\sim 1$  nm, on obtient  $r_c \approx 15,8$  nm. Par ailleurs, si l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux charges est supérieure à l'énergie thermique, les deux charges ne pourront plus se séparer et il y aura recombinaison. Récemment, un taux de recombinaison supérieur à deux a été rapporté dans P3HT:PCBM et a été lié à un processus de recombinaison par piège retardé [19-20].

#### IV.3.4. Modèle de Shockley-Read-Hall (SRH)

Le formalisme de recombinaisons assistées par pièges, est décrit par le modèle Shockley Read Hall (SRH) qui donné par :

$$U_{SRH} = \frac{Pn - n_i^2}{C_p(n + n_t) + C_n(P + P_t)} \quad (\text{IV.15})$$

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

Ce modèle décrit le processus de capture de charges dans un piège conduisant à la recombinaison d'une paire électron-trou. Outre, il existe deux types de pièges, les pièges accepteurs et les pièges donneurs. Si un piège devient chargé lorsqu'il libère un électron (un piège donneur), s'il devient chargé lorsqu'il reçoit un électron (un piège accepteur). Un piège accepteur situé très proche de la bande de valence est alors un dopant en trous et un piège donneur situé proche de la bande de conduction sera alors un dopant d'électrons.

#### IV.3.5. Modèle du désordre Gaussien

Le transport par saut moléculaire est supposé déterminé à partir d'une forme de désordre énergétique important. Notamment, Le modèle du désordre Gaussien (GDM : Gaussian Disorder Model) suppose un transport par sauts intermoléculaire dans une densité d'états Gaussienne [10,21] donnée par :

$$N_t(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\delta} \exp\left[-\frac{(E_t - E)^2}{2\delta^2}\right] \quad (\text{IV.16})$$

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

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

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{\delta}{KT}\right)\right] \quad (\text{IV.17})$$

#### **IV.4. MODELISATION NUMERIQUE DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES (OSC)**

Comme la compréhension des phénomènes de transport des charges dans les polymères n'est pas aussi accessible, il est nécessaire d'étaler des modèles mathématiques. Ces modèles embrassent un ensemble fondamental d'équations universelles résolues via des logiciels spécifiques de simulation des dispositifs à base de semi-conducteurs et dérivants des équations de Maxwell ; une charge électrique créant un champ électrique (équation de Poisson), les particules réalisées sont susceptibles de s'introduire dans un volume élémentaire de matériau semi-conducteur pouvant ainsi se recombinaison dans ce volume. Par conséquent, les densités des porteurs de ces particules seront variées dans le temps à l'équilibre (lois de continuité et lois de conservation). Ces lois physiques sont appelées les «équations semi-conductrices». Or, d'autres équations caractéristiques peuvent déterminer et trouver les valeurs des paramètres fiables pour la description de chaque cellule, appelées les équations constitutives. Ce sont des relations correctes pour la charge, la génération, la recombinaison, le courant...etc.

##### **IV.4.1.Présentation de la cellule étudiée et modèle utilisé**

###### **IV.4.1.1. Description de la cellule**

Nous avons simulé une couche tampon ZnO pour différentes épaisseurs de 13, 20, 54 et 100 nm. La structure schématique de la cellule solaire obtenue à l'aide du logiciel SCAPS-1D est présentée à la figure IV.2.

La cellule est composée de l'hétérojonction suivante: ITO/ZnO/P3HT :PCBM/PEDOT :PSS/Ag.

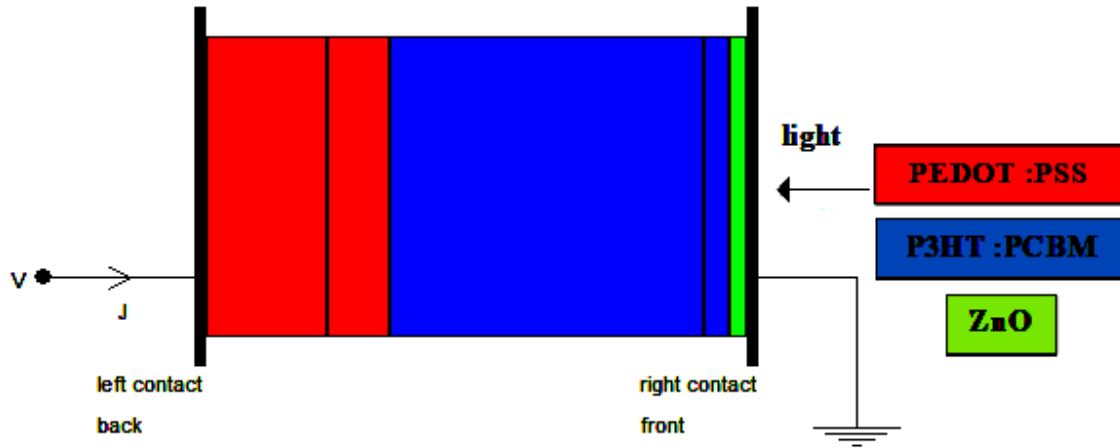


Figure IV.2 : Schéma de la cellule solaire à simuler.

#### IV.4.1. 2. Modèles utilisés pour la simulation

Afin d'optimiser les structures des cellules solaires, nous considérons que le milieu est continu et nous introduisons, dans le simulateur SCAPS, un ensemble de 3N équations non linéaires (les équations semi-conductrices) d'où les équations de continuité, de courants de conduction/diffusion, couplées à l'équation de Poisson pour les électrons et les trous (Eqs. IV.3,8,9,5,6). Ces équations sont discrétisées selon le schéma des différences finies et résolu par le schéma d'itération Gummel [22].

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_0\epsilon_r} \left( p - n - N_A^- + N_D^+ + \frac{\rho_t}{q} \right) \quad (\text{IV.3})$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = (G - R) \quad (\text{IV.8})$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = (G - R) \quad (\text{IV.9})$$

$$J_n = -D_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{IV.5})$$

$$J_p = -D_p \frac{dp}{dx} + \mu_p p \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{IV.6})$$

où  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  et  $D_n$ ,  $D_p$  sont les mobilités et les constantes de diffusion des électrons et des trous respectivement. D'ailleurs, les équations semi-conductrices sont résolues numériquement dans SCAPS en adoptant les procédés suivants : Discrétisation des équations (III.1-5) : les équations de base de chaque intervalle  $i$  conduit à 3N équations non-linéaires.

- ✓ Discrétisation du dispositif : la longueur totale de la cellule  $L$  est divisée en  $N$  intervalles et les valeurs du potentiel  $\phi_i$  ainsi que les densités des électrons et des trous  $n_i$  et  $p_i$  de chaque intervalle forment les  $3N$  inconnues de l'élément.
- ✓ Application sur les conditions de limites (contacts et interfaces).
- ✓ Calcul par itération à l'aide du schéma de Scharfetter-Gummel [23].

Dans nos calculs, la couche interfaciale ZnO est supposée être de type n [24,25], tandis que le dopage de la couche active P3HT : PCBM est supposé être de type p comme indiqué en références [10,21,26-28], avec  $N_A^- = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Par conséquent,  $N_D^+ = 0$  dans l'équation (IV.11). De plus, des dopants accepteurs sont ajoutés comme pièges par l'intermédiaire d'une distribution gaussienne des états d'énergie à 100 et 50 meV dans la bande interdite de la couche active [10,21].

Pour le taux de génération  $G$ , exprimé dans l'équation IV.18, il est calculer en intégrant toutes les longueurs d'onde  $\lambda$  du spectre et la constante d'absorption optique  $\alpha(\lambda)$  donnée par :  $\alpha = 4\pi k / \lambda$ .

$$G(\lambda, x) = \phi_0 \alpha(\lambda) \exp[-x\alpha(x)] \quad \text{(IV.18)}$$

où  $\phi_0$  est le flux de photons incident à une épaisseur  $x$ ,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption de la couche active.

De plus, il est présagé que le terme de recombinaison dans les équations IV.8 et IV.9 est une somme de recombinaison bidimensionnelle représentée par le modèle de Langevin [17] et le processus de recombinaison assistée par piège évoqué au moyen des statistiques Sah-Shockley. Des explications plus détaillées sur ce modèle peuvent être trouvées dans les références [8,25].

Ce type de recombinaison a été largement appliqué dans des matériaux désordonnés à faible mobilité tels que les dispositifs de P3HT:PCBM [29,24]. Elle provient de l'interaction coulombienne entre un électron de la bande de conduction (LUMO) et un trou dans la bande de valence (HOMO) à une distance inférieure au rayon de Coulomb donné par l'équation IV.14.

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_rKT} \quad \text{(IV.14)}$$

Pour le P3HT:PCBM,  $r_c = 15,8$  nm. Dans ce composé, un taux de recombinaison supérieur à deux a été rapporté, lié à un processus de recombinaison assisté par un piège retardé via une queue d'états emprisonnés dans l'espace [26,27].

Dans cette étude, il est présumé que le taux de recombinaison suit la théorie de Langevin déterminée par l'équation IV.12.

#### IV.4.2. Paramètres de la cellule simulée

La simulation numérique sert à interpréter des mesures étendues sur les structures compliquées des cellules à partir d'un programme unique de simulation des dispositifs qui doit correspondre aux exigences mentionnés dans le Tableau IV.1.

**Tableau IV.1** : Renseignements cruciaux pour un programme de simulation de cellules solaires à couches minces [30].

<p>Couches multiples</p> <p>Discontinuités de bande de <math>E_c</math> et <math>E_v</math> : <math>\Delta E_c</math> et <math>\Delta E_v</math></p> <p>Largeur de bande de gap : <math>E_g &gt; 2-3,7</math> eV</p> <p>Largeur de bande classée : <math>E_g(x)</math>, tous les autres paramètres peuvent être classés ainsi : <math>\chi(x)</math>, <math>N_c(x)</math>, <math>N_v(x)</math>...</p> <p>Recombinaison des charges dans les états en volume profonds.</p> <p>Recombinaison des charges dans les états à l'interface profonds.</p> <p>Simulation des mesures non-routine : J-V, C-V, C-f, QE(<math>\lambda</math>)...</p> <p>Rapide et facile à utiliser.</p>
--

Le tableau suivant représente les paramètres qui correspondent à chacune des couches de notre cellule.

**Tableau IV.2** : paramètres de chaque couche de la cellule

Paramètres	ZnO	P3HT :PCBM	PEDOT :PSS
d Thikness (Nm)	variable	250	50
Eg band gap (ev)	3,3	1,27	2,0
$\chi$ electron affinity (ev)	10	3,7	9,0
CB density of state (cm <sup>-3</sup> )	2,2 E+18	2,5 E+19	2,2 E+15
VB density of state (cm <sup>-3</sup> )	1,8 E+19	2,5 E+19	1,8 E+18
$\mu_n$ electron mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )	1x10 <sup>+2</sup>	10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-4</sup>
$\mu_p$ hole mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )	2,5x10 <sup>+1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>
$\epsilon$ dielectric permittivity	4,6	3,5	2,9

## IV.5. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous avons appliqué le modèle EMM, qui a été présenté dans la partie IV.3, sur la cellule solaire P3HT : PCBM. Dans ce modèle, la nanostructure p-n est décrite via une seule couche semi-conductrice. Par conséquent, on suppose que les contacts sont sélectifs, créant ainsi la force motrice de la perte des paires électron-trou générés [30]. D'une part, le milieu efficace implique une bande de conduction P3HT du donneur (matériau de type n ou LUMO) et une bande de valence PCBM d'accepteur (matériau de type p ou HOMO) dans une cellule solaire BHJ. D'autre part, il est défini par un calcul moyen des propriétés des matériaux de l'accepteur/donneur [31].

### IV.5.1. Validation du modèle

Tout d'abord, un ensemble de paramètres a été construit et donné dans le tableau IV.1. L'épaisseur du film ZnO est variable et les paramètres élémentaires utilisés dans la simulation sont déduits dans le tableau IV-2 des références [32,33]. Aussi, le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde a été tiré de la Réf. [33]. La cellule solaire a été étudiée sous le spectre solaire AM 1,5 avec  $P = 100 \text{ W/cm}^2$  à température  $T = 300 \text{ K}$ .

Les principaux paramètres photovoltaïques (PV) pour les données simulées et expérimentales sont résumés dans les tableaux IV.3 et IV.4 respectivement. Nous constatons que nos résultats sont convergents avec nos travaux expérimentaux et avec ceux rapportés dans la littérature [10,34,35].

**TableauIV.3 :** Résumé des paramètres photovoltaïques des OSC inversés intégrant la couche interfaciale ZnO de différentes épaisseurs à T=300k.

<b>Cells</b>	<b>Voc (v)</b>	<b>Jsc(mA,cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>η (%)</b>
<b>No ZnO</b>	0,504	7,89	61,27	2,85
<b>Cell -13 nm</b>	0,669	8,50	72,34	4,61
<b>Cell -20 nm</b>	0,672	10,70	71,20	4,88
<b>Cell -50 nm</b>	0,573	9,94	66,18	3,66
<b>Cell -100 nm</b>	0,439	6,75	60,28	2,34

**TableauIV.4:** Références

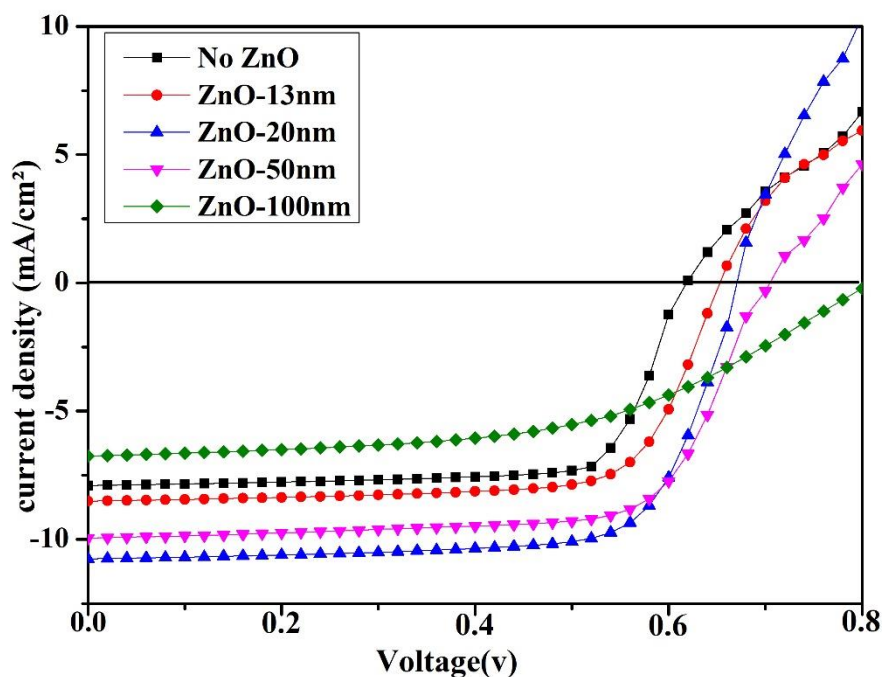
<b>Cells</b>	<b>Voc (v)</b>	<b>Jsc (mA,cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>η (%)</b>	<b>references</b>
<b>No ZnO</b>	0,540	8,00	67,00	2,54	[34]
<b>No ZnO</b>	0,630	6,89	48,95	2,16	[27]
<b>Cell -20 nm</b>	0,630	7,99	45,73	2,34	[27]
<b>Cell -30 nm</b>	0,538	6,99	56,0	2,14	[35]
<b>Cell -54 nm</b>	0,640	8,67	35,19	1,95	[27]
<b>Cell -100 nm</b>	0,460	4,97	17,60	0,41	[27]

#### IV.5. 2.Caractéristique J-V

Lors de la mesure des caractéristiques J-V des cellules photovoltaïques organiques, il est difficile de distinguer les étapes de la conversion photovoltaïque limitant le rendement final. Cependant, en appliquant le modèle du milieu effectif (développé dans la partie IV.3) qui est inclus à son tour dans le simulateur SCAPS, il est possible d'évaluer les paramètres clés de l'efficacité, en modifiant l'épaisseur de la couche tampon ZnO introduite à l'interface électrode/couche active. De là, nous accédons à la densité de charges électriques à l'équilibre et à la densité de courant photo-généré.

#### IV.5.2.1. Effet de l'épaisseur de la couche tampon cathodique sur les caractéristiques J-V des cellules solaires

Les simulations effectuées à l'aide du logiciel SCAPS-1D sur les cellules organiques BHJ à base de P3HT/PCBM, nous ont permis de représenter les courbes caractéristiques J-V de chacune des cellules solaires dans le même graphique (fig.IV.3). Et la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion de puissance ( $\eta$ ) sont illustrés dans la figure IV.4.



**Figure IV.3 : Caractéristiques J-V des cellules solaires sous illumination pour différentes épaisseurs de couche tampon ZnO.**

Les principaux paramètres sont dégradés en augmentant l'épaisseur.  $J_{sc}$  (fig. IV.4.b) passe de 6,75 à 10,70 mA/cm<sup>2</sup>, soit une diminution de 37%.  $V_{oc}$  (fig.IV.4.a) passe de 0,439 à 0,672 v, soit une diminution de 35%. FF (fig.IV.4.c) passe de 60,28% à 72,34%, soit une diminution de 17%. Ainsi, le rendement de conversion (fig.IV.4.d) passe de 2,34% à 4,88 %, soit une diminution de 52%. L'amélioration de ces paramètres a été observée pour une épaisseur de 20 nm de ZnO.

L'augmentation du  $J_{sc}$  peut être due à la concentration accrue de défauts dans la couche interfaciale ZnO, ce qui entraîne une diminution de la résistance en série et une amélioration de

la collecte d'électrons par la couche active. Selon la référence [36,37], la couche de ZnO agit comme un espaceur optique qui peut modifier la distribution du champ électromagnétique dans le dispositif. La diminution de  $V_{oc}$  et de PCE pour les films ZnO plus épais peut être causée par l'existence d'une barrière d'énergie à l'interface, ce qui empêche une bonne collecte de charge. Cela justifie la courbe J-V en forme de S illustrée à la figure. IV.3 [38,39].

Cependant, la perte du FF peut s'expliquer par la réduction de l'écart de bande due à la recombinaison des paires électron-trou, créées près de l'interface, lorsqu'elles transitent vers les régions où elles deviennent porteuses majoritaires, ce qui entraîne une progression significative de la résistance en série des OPC [40,41]. De plus, l'accroissement de l'épaisseur de la couche tampon entraîne une décroissance du nombre de supports photo générés dans la couche, ce qui affecte négativement le PCE. Il a été démontré qu'une mince couche de ZnO avec une fonction de travail élevée présente dans l'interface de la cathode polymère facilite l'injection d'électrons à partir de la cathode lorsqu'une grande quantité de trous s'accumulent dans l'interface ITO/polymère [6].

D'après nos études expérimentales sur les cellules solaires inverses de P3HT :PCBM, il a été révélé une efficacité de conversion de 4,75% pour une couche mince de 20 nm ZnO pour la cathode. Pareillement, les résultats de simulation ont rapporté que le rendement optimal 4,88% a été obtenu pour les couches d'interface cathodiques ZnO de 20 nm d'épaisseur. Alors, ces résultats sont en corrélation avec nos travaux effectués expérimentalement présenté dans la partie III.2 du chapitre précédent.

D'autre part, en comparant nos résultats regroupés dans le tableau IV.4 avec ceux des références illustrés dans le tableau IV.3, nous pouvons déduire que l'amélioration de l'efficacité de conversion est probablement due à l'insertion de couches d'interface qui peuvent favoriser la collecte des charges, l'épaisseur des couches de matériaux utilisés dans l'élaboration du dispositif et le type de structure de la cellule réalisée [42,6,26,27,40].

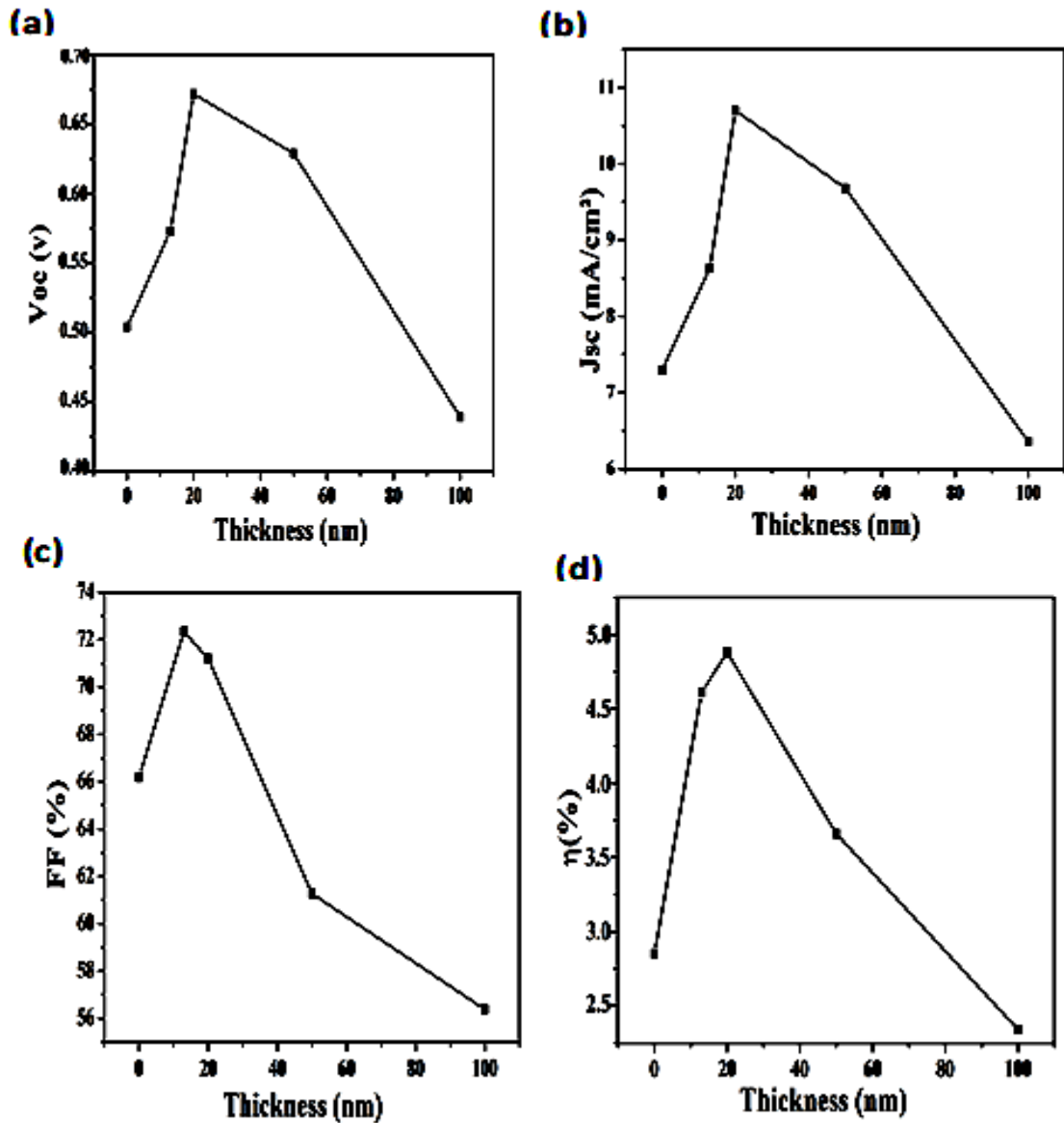
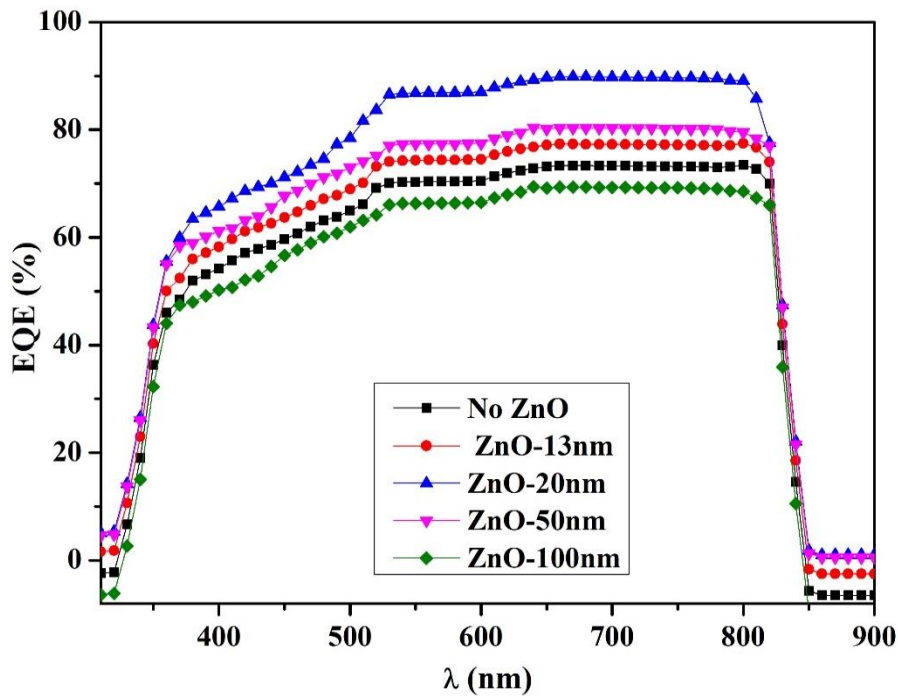


Figure IV.4 : Effet de l'épaisseur de la couche tampon ZnO sur les performances de la cellule solaire organique en P3HT:PCBM : tension du circuit ouvert (Voc) (a), courant de court-circuit (Jsc) (b), facteur de forme (FF) (c) et rendement ( $\eta$ ) (d).

#### IV.5.2.2. Effet de l'épaisseur de la couche tampon cathodique sur le rendement quantique externe (EQE) des cellules solaires

L'efficacité quantique externe (EQE) pour différentes épaisseurs a été calculée. Le photon incident le plus élevé pour la conversion d'électrons IPCE a été obtenu pour le dispositif de 20 nm d'épaisseur de film ZnO avec 90% à 630 nm comme le montre la figure IV.5 et diminue avec l'épaisseur croissante. Cela est conforme à la tendance de Jsc. L'augmentation de l'IPCE montre une amélioration de la bande passante de 400 à 800 nm [40,41]. Par conséquent, nous

pouvons voir que l'augmentation de l'IPCE favorise l'irradiation de la cellule solaire de haute longueur d'onde [6].



**Figure IV.5 : IPCE des cellules solaires pour différentes épaisseurs de couche interfaciale ZnO.**

#### IV.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons simulé l'impact de l'épaisseur de la couche interfaciale ZnO sur les performances des cellules solaires organiques à structure inversée en P3HT:PCBM par l'outil de simulation SCAPC-1D. Pour ce faire, le modèle du milieu effectif (EMM) a été appliqué. Un ensemble de paramètres a été construit qui simule les caractéristiques de la cellule P3HT:PCBM. Nous avons constaté qu'une épaisseur de 20 nm de ZnO est nécessaire pour obtenir une efficacité maximale du dispositif.

Nos résultats sont comparables à ceux de la littérature ainsi qu'à notre travail expérimentale évoqué dans le chapitre III. De plus, cette étude nous montre que l'épaisseur de la couche tampon 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 de couches interfaciales est essentielle pour protéger la couche organique.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. J. Chikofsky, J. H. Cross II, Reverse Engineering and Design Recovery: A Taxonomy, IEEE Software. 7 (1990) 13-17.
- [2] A. Mc. Evoy, T. Markvart and L. Castaner, Practical Handbook of Photovoltaics Fundamentals and Applications, Second Edition, Elsevier Ltd, 2012, ISBN: 978-0-12-3859334-1.
- [3] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, Thin Solid Films, 517 (2009) 2455-2460.
- [4] S. Alem Boudjemline, Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques, thèse de doctorat, Université de d'Angers, (2007).
- [5] T. Tsuzuki, Y. Shirota, J. Rostalski, D. Meissner, The effect of fullerene doping on photoelectric conversion using titanylphthalocyanine and a perylene pigment, Solar Energy Materials and Solar Cells. 61 (2000) 1-8.
- [6] 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 Appl. 211 (2014) 862–868.
- [7] V. Arkhipov, E. Emelianova, and G. Adriaenssens, Effect transport energy versus the energy of most probable jumps in disordered hopping systems, Journal of Physical Review. B. 64 (2001) 125125 – 125131.
- [8] O. Rubel, S. D. Baranovskii, P. Thomas. S. Yamasaki, Concentration dependence of the hopping mobility in disordered organic solids, Physical. Review B. 69 (2004) 014206 -014211.
- [9] B. Minnaert, and M. Burgelman, Numos, Modelling MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunction solar cells, (2007) 327-339.
- [10] S. Khelifi, K. Decock, J. Lauwaert, H. Vrielinck, D. Spoltore, F. Piersimoni, J. Manca, A. Belghachi, M. Burgelman, J. Appl. Phys. 110 (2011) 094509.
- [11] B. Minnaert, C. Grasso, M. Burgelman. C. R. Chimie. 9 (2006) 735-741.
- [12] C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci, Springer, Berlin (2003), pp. 183-185.
- [13] Ling Li, G. Meller, H. Kosina, Transport energy in organic semiconductors with partially filled localized states, Journal of Applied Physics. 92 (2008) 013307-013310.

- [14] G. Horowitz, *Nanochimie, Matériaux, Surfaces et Surfaces, Couches minces et Nanomatériaux*. Thèse de doctorat. Université de Paris Diderot, France, (2013).
- [15] F. Monestier, *Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules Photovoltaïques organiques*. Thèse de Doctorat. Université Paul Cézanne Aix Marseille III, France (2008).
- [16] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **28** (1903) 433, M. Pope, C.E. Swenberg, *Electron Process in Organic Crystals and Polymers*, Oxford university Press, NY (1999).
- [17] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. Blom, *Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 052104.
- [18] A. Pivrikas, N. S. Sariciftci, G. Juška, R. Österbacka, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **15** (2007) 677-696.
- [19] A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements*, *Chem. Phys. Chem.* **4** (2003) 859.
- [20] D. Spoltore, W. D. Oosterbaan, S. Khelifi, J. N. Clifford, A. Viterisi, E. Palomares, M. Burgelman, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, *Adv. Energ. Mater.* **3** (2013) 466-471.
- [21] S. Khelifi, E. Voroshazi, D. Spoltore, F. Piersimoni, S. Bertho, T. Aernouts, J. Manca, J. Lauwaert, H. Vrielinck, M. Burgelman, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **120** (2014) 244-252.
- [22] S. Selberherr, *Numerical analysis of semiconductor devices*, Springer Verlag, Wien, 1984.
- [23] V. A. Trukhanov, V. V. Bruevich, D. Yu. Paraschuk, *Phys. Rev. b* **84** (2011) 205318.
- [24] A. Roy, S. Heum Park, S. Cowan, M.H. Tong, S. Cho, K. Lee and A.J. Heeger, *Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells*, *J. Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 013302.
- [25] C.T. Sah and W. Shockley, *Electron-hole recombination statistics in semiconductors through flaws with many charge conditions*, *Phys. Rev.* **109** (1958) 103.
- [26] S. Chen, J.R. Manders, S.W. Tsang and F.J. So, *Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells*, *Mater. Chem.* **22** (2012) 24202.
- [27] Y. Jouane, S. Colis, G. Schmerber, P. Kern, A. Dini, T. Heiser and Y.-A. Chapuis, *room temperature ZnO growth by rf magnetron sputtering on top of photoactive P3HT: PCBM for organic solar cells*, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 1953–1958.

- [28] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, and S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 4518.
- [29] H.L. Yip, S.K. Hau, N.S. Baek and K.-Y. Jen, Polymer solar cells that use self assembled-monolayer-modified ZnO/metalsas cathodes *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 193313.
- [30] S. Khelifi, Effect of Impurities and Defects on the performance and Degradation of solar cells. Thèse de Doctorat. Université AbouBekr Belkaïd, Tlemcen (2010).
- [31] S.K. Hau, H.-L. Yip, K. Leong and A.K.-Y. Jen, Indium tin oxide-free semi-transparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes, *Org. Electron.* **10** (2009) 1401.
- [32] A. Gregori, A. Tournebize, S. Schumann, H. Peisert, R. C. Hiorns, T. Chassé, C. Lartigau-Dagron and A. Allal, The role of donor polymer and PEDOT:PSS formulation on adhesion processes in inverted organic solar cells, *Energy Mater. Sol. Cells.* **174** (2017) 0927-0248.
- [33] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, et al., Solar cell efficiency tables (version 49), *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **25** (2017) 3–13.
- [34] I. Taibi, A. Belghachi and H. Abid, Effect of trapping and temperature on the performance of P3HT: PCBM organic solar cells, *Optik* **127** (2016) 8592–8599.
- [35] M. Goumri, B. Lucas, B. Ratier and M. Baitoul, Inverted polymer solar cells with a graphene/poly (3,4-ethylene dioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) hole transport layer, *JEMS-D-18-00107* (2018).
- [36] J. Gilot, I. Barbu, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: theoretical and experimental study, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) pp. 113520-1–113520-3.
- [37] A. A. Damitha, T. Adikaari, D. M. Nanditha, M. Dissanayake, and S. R. P. Siva, organic-inorganic solarcells: recent developments, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics.* **16**(6) (2010) 1595-1606.
- [38] S. Mori, H. Oh-oka, H. Nakao, et al., Organic photovoltaic module development with inverted device structure, *MRS Proceedings.* **1737** (2015).

- [39] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee and A.J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1617–1622.
- [40] M. M. Mandoc, L.J.A. Koster and P.W.M. Blom, Optimum charge carrier mobility in organic solar cells, *J. Appl. Phys.* 90 (2007) 133504–133507.
- [41] B. Muhsin, J. Renz, K.-H. Drue, G. Gobsch and H. Hoppe, *Phys. Status Solidi A.* 206(12) (2009) 2771–2774.
- [42] J.D. Servaites, M.A. Ratner and T.J. Marks, Organic solar cells: a new look at traditional models, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4410.

# **CHAPITRE IV**

## **SIMULATION NUMERIQUE DES PERFORMANCES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES A BASE DE P3HT/PCBM**

### **IV.1. INTRODUCTION**

L'efficacité de conversion est un élément crucial dans l'amélioration des performances des OPV en employant des semi-conducteurs organiques dans des applications industrielles. L'amélioration des performances du dispositif est fortement liée aux couches intermédiaires introduites entre les électrodes et la couche active comme évoqué dans le chapitre précédant, en utilisant des oxydes métalliques tels que TiO<sub>2</sub>, ZnO, etc.

Dans ce chapitre, en vue de valider notre travail expérimental qui a consisté à étudier l'effet de l'épaisseur de la couche cathodique ZnO sur l'évolution de l'efficacité des cellules solaires inversées à hétérojonction, une modélisation numérique de la structure ITO/ZnO/P3HT :PCBM/PEDOT :PSS/Ag a été réalisée pour différentes épaisseurs de ZnO qui repose sur la mise en œuvre de modèles théoriques appropriés.

Pour se faire, nous avons employé l'outil de simulation SCAPS (décrit dans l'annexe A) qui permet de comprendre et de connaître les propriétés internes de la cellule à partir d'une explication physique de la génération de transport de porteurs de charges et les phénomènes de recombinaison.

Le choix de notre travail c'est porté sur les cellules à base d'un mélange de P3HT (donneur) et de PCBM (accepteur). La différence d'affinité électronique entre les deux matériaux offre un taux acceptable de dissociation d'excitons à l'interface. Les cellules simulées possèdent une structure inversée à hétérojonction en volume (BHJ). Nous entamerons ce chapitre par la présentation des modèles les plus appliqués pour la modélisation des cellules solaires à base de couches minces. Par la suite, nous décrivons la structure des cellules étudiées, les paramètres introduits dans le logiciel ainsi que le modèle adopté. Par la fin, les résultats de la simulation sur l'influence de l'épaisseur de la couche tampon cathodique sur les caractéristiques des dispositifs seront abordés avec des discussions.

## **IV.2. LOGICIELS DE SIMULATION DES CELLULES SOLAIRES**

Un simulateur solaire est un groupe de programmes qui se reposent sur des conceptions de discrétisation numérique, et qui servent à faire une modélisation rapide des composants semi-conducteurs. En effet, il peut résoudre les équations fondamentales des semi-conducteurs telles que l'équation de Poisson et les équations de continuité des électrons et des trous [1]. Ainsi, simplifier l'analyse des mécanismes physiques qui gouvernent les dispositifs photovoltaïques [2].

Récemment, différents logiciels de simulation particulièrement employés dans le domaine du photovoltaïque sont maintenant disponibles tels que : AMPS-1D, SCAPS-1D, SimWindows, PC-1D, ADEPT-F, ASA, ASPIN ou AFORS-HET [3]. De ces outils, le plus utilisé pour la modélisation des cellules solaires à base de couches minces est le simulateur SCAPS. Ce logiciel a été appliqué en premier lieu en vue de modéliser des cellules solaires à base de CdTe et CIGS. Entre autre, pour des cellules solaires à base d'autres matériaux, comme GaAs, ainsi que les matériaux organiques tel que MEH-PPV:PCBM.

## **IV.3. MODELES POUR LE TRANSPORT DE CHARGES**

En vue de modéliser le phénomène de transport régissant les cellules solaires organiques, il est essentiel de choisir des modèles physiques appropriés [4,5]. Pour cela, le logiciel SCAPS met à notre disposition une grande variété de 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. Outre, ces processus auront lieu dans les cellules solaires nano-structurées à l'échelle macroscopique.

### **IV.3.1. Modèle du milieu effectif (EMM)**

Les théories des milieux effectifs sont des modèles physiques largement utilisés dans la littérature [6-8]. Elles permettent de calculer les propriétés effectives (i.e. macroscopiques) d'un milieu en fonction des propriétés locales de chaque composant, et de quelques informations sur la microstructure. Cela s'effectue en représentant le mélange de matériaux donneur/accepteur par une seule couche semi-conductrice [9-12].

Ce milieu effectif sera caractérisé par une "moyenne" des propriétés des matériaux n-p, c.à.d. par sa bande de conduction du matériau de type-n ou LUMO (fullerène de type PCBM) de l'accepteur et sa bande de valence du matériau de type-p ou HOMO (polymère de type P3HT) du donneur dans une cellule solaire à hétérojonction en volume

(Figure IV.1). Il est supposé que les deux matériaux sont très bien interpénétrés dans la couche active, avec une distance entre tous les points du mélange et une interface donneur/accepteur étant comme inférieure à la longueur de diffusion des excitons.

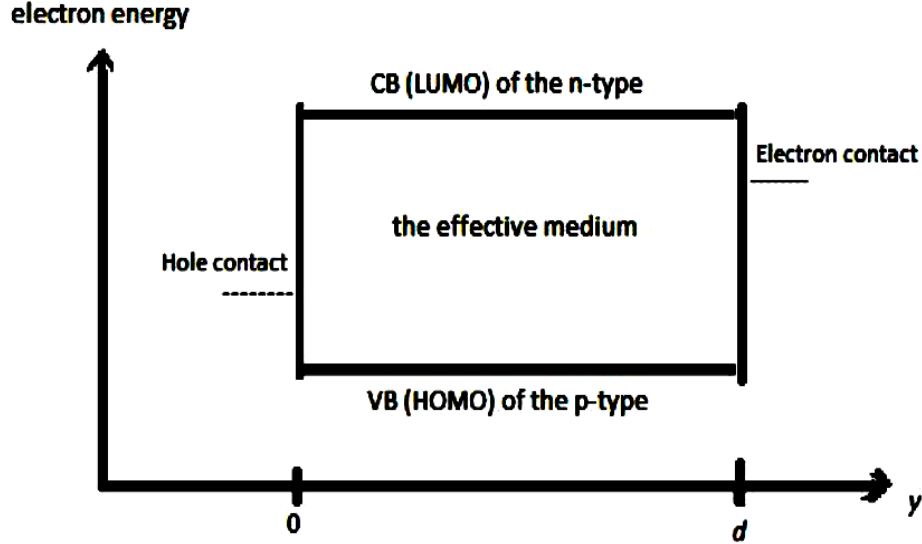


Figure IV.1 : Schéma du modèle du milieu effectif (EMM).

Pour ce faire, 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 [13], et les caractéristiques des couches variées du milieu effectif dans la structure de la cellule seront calculées via le simulateur SCAPS, en considérant qu'un contact n'accepte que les électrons et l'autre n'accepte que les trous, qui va créer la force motrice de la séparation des paires électron-trou [6].

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

$$-\frac{1}{e} \operatorname{div}(\vec{J}_n) = \frac{dn}{dt} + K_{diss} \times X - R_L \quad (\text{IV.2})$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon_r} (P - n - N_A^- + N_D^+) \quad (\text{IV.3})$$

$$\frac{dX}{dt} = G_{ph} \quad (\text{IV.4})$$

Où  $\psi$  est le potentiel électrostatique,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon$  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,  $X$  la densité des excitons.

### IV.3.2. Modèle dérivate-diffusion

Dans ce modèle, le transport des charges se fait sous l'effet du champ électrique et de la diffusion. Cette méthode approximative est basée sur la présence de structure de bande et des états délocalisés dans les matériaux organiques.

Le déplacement des électrons et des trous est décrit par les équations de continuité, des courants de conduction/diffusion, couplées avec l'équation de Poisson [14].

$$J_n = J_{diff} + J_{cond} = -D_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{IV.5})$$

$$J_p = J_{diff} + J_{cond} = -D_p \frac{dp}{dx} - \mu_p p \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{IV.6})$$

Où  $\phi(x)$  est le potentiel électrostatique,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  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  $D_p$  le coefficient de diffusion des électrons et des trous et  $q$  est la charge élémentaire.

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{dF}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{IV.7})$$

Avec  $\rho$  est la densité totale des charges,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.  $\epsilon_r$  Permittivité relative du matériau.

L'équation de continuité s'exprime comme suit :

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n(x)}{dx} = (G - R) \quad (\text{IV.8})$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_p(x)}{dx} = (G - R) \quad (\text{IV.9})$$

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

$$R = R_{SRH} + R_L \quad (\text{IV.10})$$

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

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

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) = -\frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (p - n - N_A^- + N_D^+ + \frac{\rho_t}{q}) \quad (\text{IV.11})$$

Où  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$  est respectivement la permittivité du vide et du semi-conducteur,  $N_D^+$ ,  $N_A^-$  sont les densités du donneur et accepteur ionisés,  $\rho_t$  est la densité de charge des défauts.

### IV.3.3. Recombinaison de Langevin

La recombinaison des charges bimoléculaire déterminée par la théorie de Langevin est une recombinaison non géminée [15]. Elle est supposée être un processus de recombinaison du second ordre en fonction de la concentration d'électrons libres et des trous, et est donnée par [16] :

$$R = k (pn - n_i^2) \quad (\text{IV.12})$$

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

$$k = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\mu_n + \mu_p) \quad (\text{IV.13})$$

$n_i$  est la densité de porteur de charge intrinsèque,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont respectivement les mobilités des électrons et des trous.

Ce modèle de recombinaison n'intervient que dans les matériaux à faible mobilité, comme les semi-conducteurs organiques [17,18]. Il s'établit à partir de l'interaction coulombienne entre un électron et un trou situant à une distance inférieure à un rayon de capture critique  $r_c$ , appelé rayon de Coulomb :

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_rKT} \quad (\text{IV.14})$$

A température ambiante ( $T=300$  K), pour un matériau organique désordonné tel que P3HT:PCBM ( $\epsilon_r \approx 4$ ), où la distance intersites entre états localisés est  $\sim 1$  nm, on obtient  $r_c \approx 15,8$  nm. Par ailleurs, si l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux charges est supérieure à l'énergie thermique, les deux charges ne pourront plus se séparer et il y aura recombinaison. Récemment, un taux de recombinaison supérieur à deux a été rapporté dans P3HT:PCBM et a été lié à un processus de recombinaison par piège retardé [19-20].

#### IV.3.4. Modèle de Shockley-Read-Hall (SRH)

Le formalisme de recombinaisons assistées par pièges, est décrit par le modèle Shockley Read Hall (SRH) qui donné par :

$$U_{SRH} = \frac{Pn - n_i^2}{C_p(n + n_t) + C_n(P + P_t)} \quad (\text{IV.15})$$

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

Ce modèle décrit le processus de capture de charges dans un piège conduisant à la recombinaison d'une paire électron-trou. Outre, il existe deux types de pièges, les pièges accepteurs et les pièges donneurs. Si un piège devient chargé lorsqu'il libère un électron (un piège donneur), s'il devient chargé lorsqu'il reçoit un électron (un piège accepteur). Un piège accepteur situé très proche de la bande de valence est alors un dopant en trous et un piège donneur situé proche de la bande de conduction sera alors un dopant d'électrons.

#### IV.3.5. Modèle du désordre Gaussien

Le transport par saut moléculaire est supposé déterminé à partir d'une forme de désordre énergétique important. Notamment, Le modèle du désordre Gaussien (GDM : Gaussian Disorder Model) suppose un transport par sauts intermoléculaire dans une densité d'états Gaussienne [10,21] donnée par :

$$N_t(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\delta} \exp\left[-\frac{(E_t - E)^2}{2\delta^2}\right] \quad (\text{IV.16})$$

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

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

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{\delta}{KT}\right)\right] \quad (\text{IV.17})$$

#### **IV.4. MODELISATION NUMERIQUE DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES (OSC)**

Comme la compréhension des phénomènes de transport des charges dans les polymères n'est pas aussi accessible, il est nécessaire d'étaler des modèles mathématiques. Ces modèles embrassent un ensemble fondamental d'équations universelles résolues via des logiciels spécifiques de simulation des dispositifs à base de semi-conducteurs et dérivants des équations de Maxwell ; une charge électrique créant un champ électrique (équation de Poisson), les particules réalisées sont susceptibles de s'introduire dans un volume élémentaire de matériau semi-conducteur pouvant ainsi se recombinaison dans ce volume. Par conséquent, les densités des porteurs de ces particules seront variées dans le temps à l'équilibre (lois de continuité et lois de conservation). Ces lois physiques sont appelées les «équations semi-conductrices». Or, d'autres équations caractéristiques peuvent déterminer et trouver les valeurs des paramètres fiables pour la description de chaque cellule, appelées les équations constitutives. Ce sont des relations correctes pour la charge, la génération, la recombinaison, le courant...etc.

##### **IV.4.1. Présentation de la cellule étudiée et modèle utilisé**

###### **IV.4.1.1. Description de la cellule**

Nous avons simulé une couche tampon ZnO pour différentes épaisseurs de 13, 20, 54 et 100 nm. La structure schématique de la cellule solaire obtenue à l'aide du logiciel SCAPS-1D est présentée à la figure IV.2.

La cellule est composée de l'hétérojonction suivante: ITO/ZnO/P3HT :PCBM/PEDOT :PSS/Ag.

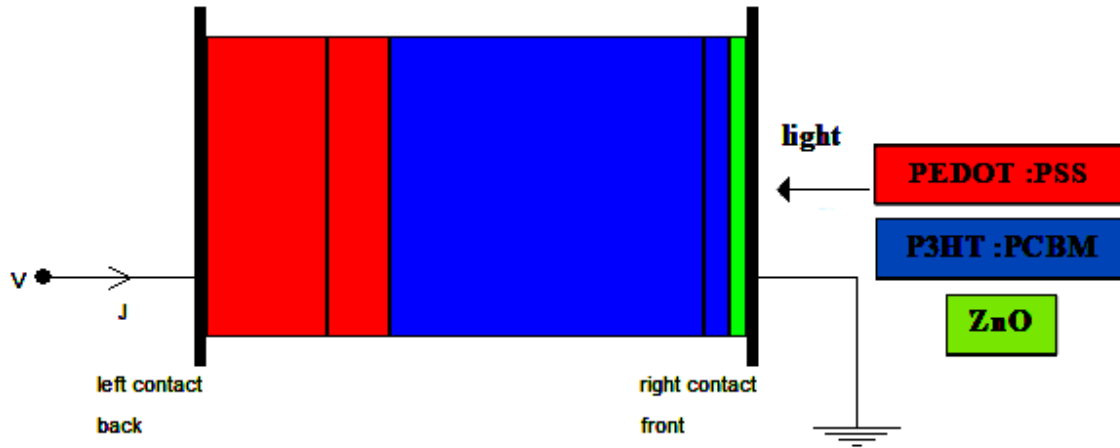


Figure IV.2 : Schéma de la cellule solaire à simuler.

#### IV.4.1. 2. Modèles utilisés pour la simulation

Afin d'optimiser les structures des cellules solaires, nous considérons que le milieu est continu et nous introduisons, dans le simulateur SCAPS, un ensemble de 3N équations non linéaires (les équations semi-conductrices) d'où les équations de continuité, de courants de conduction/diffusion, couplées à l'équation de Poisson pour les électrons et les trous (Eqs. IV.3,8,9,5,6). Ces équations sont discrétisées selon le schéma des différences finies et résolu par le schéma d'itération Gummel [22].

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_0\epsilon_r} \left( p - n - N_A^- + N_D^+ + \frac{\rho_t}{q} \right) \quad (\text{IV.3})$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = (G - R) \quad (\text{IV.8})$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = (G - R) \quad (\text{IV.9})$$

$$J_n = -D_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{IV.5})$$

$$J_p = -D_p \frac{dp}{dx} + \mu_p p \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{IV.6})$$

où  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  et  $D_n$ ,  $D_p$  sont les mobilités et les constantes de diffusion des électrons et des trous respectivement. D'ailleurs, les équations semi-conductrices sont résolues numériquement dans SCAPS en adoptant les procédés suivants : Discrétisation des équations (III.1-5) : les équations de base de chaque intervalle  $i$  conduit à 3N équations non-linéaires.

- ✓ Discrétisation du dispositif : la longueur totale de la cellule  $L$  est divisée en  $N$  intervalles et les valeurs du potentiel  $\phi_i$  ainsi que les densités des électrons et des trous  $n_i$  et  $p_i$  de chaque intervalle forment les  $3N$  inconnues de l'élément.
- ✓ Application sur les conditions de limites (contacts et interfaces).
- ✓ Calcul par itération à l'aide du schéma de Scharfetter-Gummel [23].

Dans nos calculs, la couche interfaciale ZnO est supposée être de type n [24,25], tandis que le dopage de la couche active P3HT : PCBM est supposé être de type p comme indiqué en références [10,21,26-28], avec  $N_A^- = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Par conséquent,  $N_D^+ = 0$  dans l'équation (IV.11). De plus, des dopants accepteurs sont ajoutés comme pièges par l'intermédiaire d'une distribution gaussienne des états d'énergie à 100 et 50 meV dans la bande interdite de la couche active [10,21].

Pour le taux de génération  $G$ , exprimé dans l'équation IV.18, il est calculer en intégrant toutes les longueurs d'onde  $\lambda$  du spectre et la constante d'absorption optique  $\alpha(\lambda)$  donnée par :  $\alpha = 4\pi k / \lambda$ .

$$G(\lambda, x) = \phi_0 \alpha(\lambda) \exp[-x\alpha(x)] \quad \text{(IV.18)}$$

où  $\phi_0$  est le flux de photons incident à une épaisseur  $x$ ,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption de la couche active.

De plus, il est présagé que le terme de recombinaison dans les équations IV.8 et IV.9 est une somme de recombinaison bidimensionnelle représentée par le modèle de Langevin [17] et le processus de recombinaison assistée par piège évoqué au moyen des statistiques Sah-Shockley. Des explications plus détaillées sur ce modèle peuvent être trouvées dans les références [8,25].

Ce type de recombinaison a été largement appliqué dans des matériaux désordonnés à faible mobilité tels que les dispositifs de P3HT:PCBM [29,24]. Elle provient de l'interaction coulombienne entre un électron de la bande de conduction (LUMO) et un trou dans la bande de valence (HOMO) à une distance inférieure au rayon de Coulomb donné par l'équation IV.14.

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_rKT} \quad \text{(IV.14)}$$

Pour le P3HT:PCBM,  $r_c = 15,8$  nm. Dans ce composé, un taux de recombinaison supérieur à deux a été rapporté, lié à un processus de recombinaison assisté par un piège retardé via une queue d'états emprisonnés dans l'espace [26,27].

Dans cette étude, il est présumé que le taux de recombinaison suit la théorie de Langevin déterminée par l'équation IV.12.

#### IV.4.2. Paramètres de la cellule simulée

La simulation numérique sert à interpréter des mesures étendues sur les structures compliquées des cellules à partir d'un programme unique de simulation des dispositifs qui doit correspondre aux exigences mentionnés dans le Tableau IV.1.

**Tableau IV.1** : Renseignements cruciaux pour un programme de simulation de cellules solaires à couches minces [30].

<p>Couches multiples</p> <p>Discontinuités de bande de <math>E_c</math> et <math>E_v</math> : <math>\Delta E_c</math> et <math>\Delta E_v</math></p> <p>Largeur de bande de gap : <math>E_g &gt; 2-3,7</math> eV</p> <p>Largeur de bande classée : <math>E_g(x)</math>, tous les autres paramètres peuvent être classés ainsi : <math>\chi(x)</math>, <math>N_c(x)</math>, <math>N_v(x)</math>...</p> <p>Recombinaison des charges dans les états en volume profonds.</p> <p>Recombinaison des charges dans les états à l'interface profonds.</p> <p>Simulation des mesures non-routine : J-V, C-V, C-f, <math>QE(\lambda)</math>...</p> <p>Rapide et facile à utiliser.</p>
--

Le tableau suivant représente les paramètres qui correspondent à chacune des couches de notre cellule.

**Tableau IV.2** : paramètres de chaque couche de la cellule

Paramètres	ZnO	P3HT :PCBM	PEDOT :PSS
d Thikness (Nm)	variable	250	50
Eg band gap (ev)	3,3	1,27	2,0
$\chi$ electron affinity (ev)	10	3,7	9,0
CB density of state (cm <sup>-3</sup> )	2,2 E+18	2,5 E+19	2,2 E+15
VB density of state (cm <sup>-3</sup> )	1,8 E+19	2,5 E+19	1,8 E+18
$\mu_n$ electron mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )	1x10 <sup>+2</sup>	10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-4</sup>
$\mu_p$ hole mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )	2,5x10 <sup>+1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>
$\epsilon$ dielectric permittivity	4,6	3,5	2,9

## IV.5. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous avons appliqué le modèle EMM, qui a été présenté dans la partie IV.3, sur la cellule solaire P3HT : PCBM. Dans ce modèle, la nanostructure p-n est décrite via une seule couche semi-conductrice. Par conséquent, on suppose que les contacts sont sélectifs, créant ainsi la force motrice de la perte des paires électron-trou générés [30]. D'une part, le milieu efficace implique une bande de conduction P3HT du donneur (matériau de type n ou LUMO) et une bande de valence PCBM d'accepteur (matériau de type p ou HOMO) dans une cellule solaire BHJ. D'autre part, il est défini par un calcul moyen des propriétés des matériaux de l'accepteur/donneur [31].

### IV.5.1. Validation du modèle

Tout d'abord, un ensemble de paramètres a été construit et donné dans le tableau IV.1. L'épaisseur du film ZnO est variable et les paramètres élémentaires utilisés dans la simulation sont déduits dans le tableau IV-2 des références [32,33]. Aussi, le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde a été tiré de la Réf. [33]. La cellule solaire a été étudiée sous le spectre solaire AM 1,5 avec  $P = 100 \text{ W/cm}^2$  à température  $T = 300 \text{ K}$ .

Les principaux paramètres photovoltaïques (PV) pour les données simulées et expérimentales sont résumés dans les tableaux IV.3 et IV.4 respectivement. Nous constatons que nos résultats sont convergents avec nos travaux expérimentaux et avec ceux rapportés dans la littérature [10,34,35].

**TableauIV.3 :** Résumé des paramètres photovoltaïques des OSC inversés intégrant la couche interfaciale ZnO de différentes épaisseurs à T=300k.

<b>Cells</b>	<b>Voc (v)</b>	<b>Jsc(mA,cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>η (%)</b>
<b>No ZnO</b>	0,504	7,89	61,27	2,85
<b>Cell -13 nm</b>	0,669	8,50	72,34	4,61
<b>Cell -20 nm</b>	0,672	10,70	71,20	4,88
<b>Cell -50 nm</b>	0,573	9,94	66,18	3,66
<b>Cell -100 nm</b>	0,439	6,75	60,28	2,34

**TableauIV.4:** Références

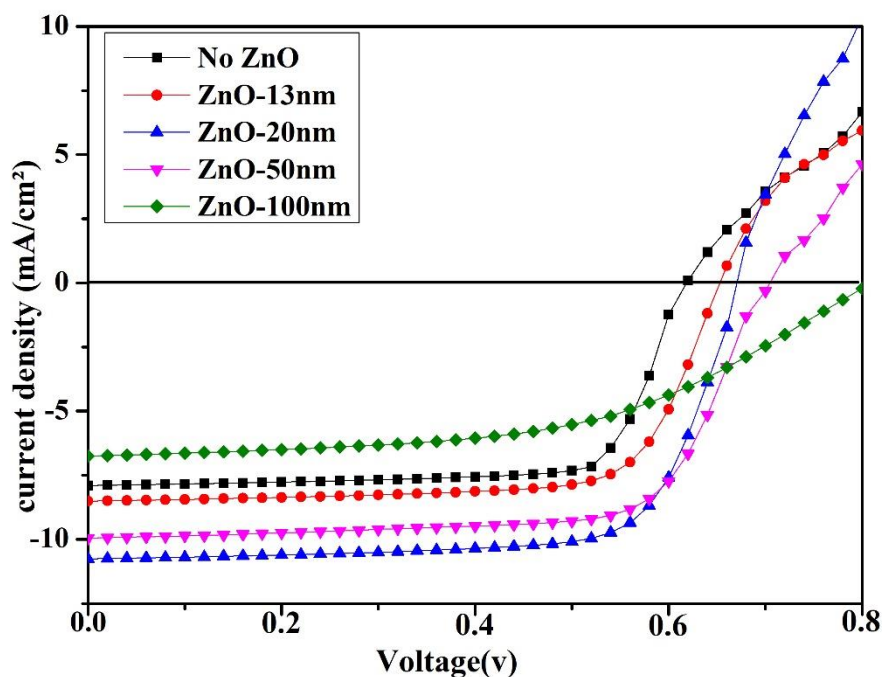
<b>Cells</b>	<b>Voc (v)</b>	<b>Jsc (mA,cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>η (%)</b>	<b>references</b>
<b>No ZnO</b>	0,540	8,00	67,00	2,54	[34]
<b>No ZnO</b>	0,630	6,89	48,95	2,16	[27]
<b>Cell -20 nm</b>	0,630	7,99	45,73	2,34	[27]
<b>Cell -30 nm</b>	0,538	6,99	56,0	2,14	[35]
<b>Cell -54 nm</b>	0,640	8,67	35,19	1,95	[27]
<b>Cell -100 nm</b>	0,460	4,97	17,60	0,41	[27]

#### IV.5. 2.Caractéristique J-V

Lors de la mesure des caractéristiques J-V des cellules photovoltaïques organiques, il est difficile de distinguer les étapes de la conversion photovoltaïque limitant le rendement final. Cependant, en appliquant le modèle du milieu effectif (développé dans la partie IV.3) qui est inclus à son tour dans le simulateur SCAPS, il est possible d'évaluer les paramètres clés de l'efficacité, en modifiant l'épaisseur de la couche tampon ZnO introduite à l'interface électrode/couche active. De là, nous accédons à la densité de charges électriques à l'équilibre et à la densité de courant photo-généré.

#### IV.5.2.1. Effet de l'épaisseur de la couche tampon cathodique sur les caractéristiques J-V des cellules solaires

Les simulations effectuées à l'aide du logiciel SCAPS-1D sur les cellules organiques BHJ à base de P3HT/PCBM, nous ont permis de représenter les courbes caractéristiques J-V de chacune des cellules solaires dans le même graphique (fig.IV.3). Et la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion de puissance ( $\eta$ ) sont illustrés dans la figure IV.4.



**Figure IV.3 : Caractéristiques J-V des cellules solaires sous illumination pour différentes épaisseurs de couche tampon ZnO.**

Les principaux paramètres sont dégradés en augmentant l'épaisseur.  $J_{sc}$  (fig. IV.4.b) passe de 6,75 à 10,70 mA/cm<sup>2</sup>, soit une diminution de 37%.  $V_{oc}$  (fig.IV.4.a) passe de 0,439 à 0,672 v, soit une diminution de 35%. FF (fig.IV.4.c) passe de 60,28% à 72,34%, soit une diminution de 17%. Ainsi, le rendement de conversion (fig.IV.4.d) passe de 2,34% à 4,88 %, soit une diminution de 52%. L'amélioration de ces paramètres a été observée pour une épaisseur de 20 nm de ZnO.

L'augmentation du  $J_{sc}$  peut être due à la concentration accrue de défauts dans la couche interfaciale ZnO, ce qui entraîne une diminution de la résistance en série et une amélioration de

la collecte d'électrons par la couche active. Selon la référence [36,37], la couche de ZnO agit comme un espaceur optique qui peut modifier la distribution du champ électromagnétique dans le dispositif. La diminution de  $V_{oc}$  et de PCE pour les films ZnO plus épais peut être causée par l'existence d'une barrière d'énergie à l'interface, ce qui empêche une bonne collecte de charge. Cela justifie la courbe J-V en forme de S illustrée à la figure. IV.3 [38,39].

Cependant, la perte du FF peut s'expliquer par la réduction de l'écart de bande due à la recombinaison des paires électron-trou, créées près de l'interface, lorsqu'elles transitent vers les régions où elles deviennent porteuses majoritaires, ce qui entraîne une progression significative de la résistance en série des OPC [40,41]. De plus, l'accroissement de l'épaisseur de la couche tampon entraîne une décroissance du nombre de supports photo générés dans la couche, ce qui affecte négativement le PCE. Il a été démontré qu'une mince couche de ZnO avec une fonction de travail élevée présente dans l'interface de la cathode polymère facilite l'injection d'électrons à partir de la cathode lorsqu'une grande quantité de trous s'accumulent dans l'interface ITO/polymère [6].

D'après nos études expérimentales sur les cellules solaires inverses de P3HT :PCBM, il a été révélé une efficacité de conversion de 4,75% pour une couche mince de 20 nm ZnO pour la cathode. Pareillement, les résultats de simulation ont rapporté que le rendement optimal 4,88% a été obtenu pour les couches d'interface cathodiques ZnO de 20 nm d'épaisseur. Alors, ces résultats sont en corrélation avec nos travaux effectués expérimentalement présenté dans la partie III.2 du chapitre précédent.

D'autre part, en comparant nos résultats regroupés dans le tableau IV.4 avec ceux des références illustrés dans le tableau IV.3, nous pouvons déduire que l'amélioration de l'efficacité de conversion est probablement due à l'insertion de couches d'interface qui peuvent favoriser la collecte des charges, l'épaisseur des couches de matériaux utilisés dans l'élaboration du dispositif et le type de structure de la cellule réalisée [42,6,26,27,40].

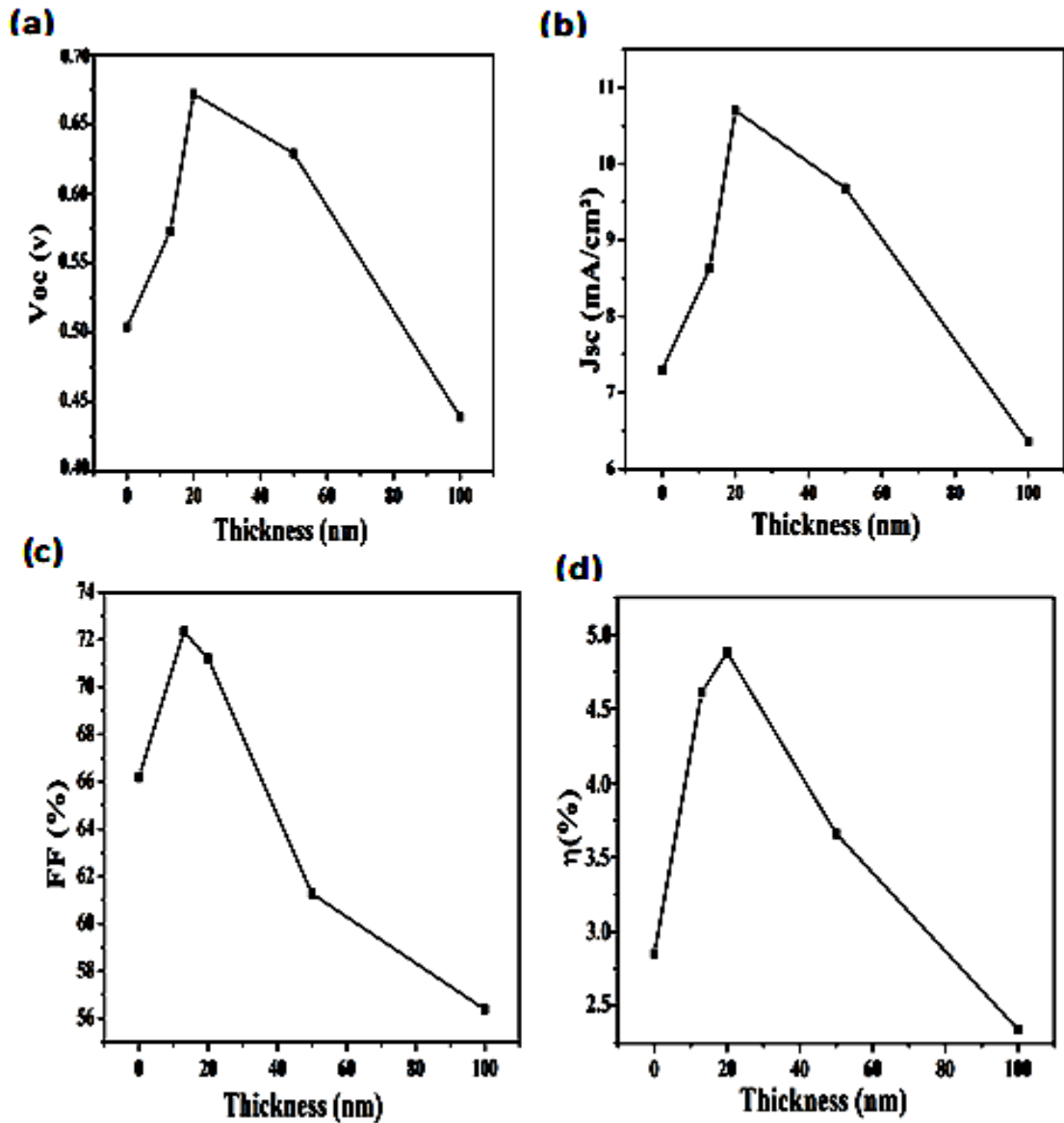
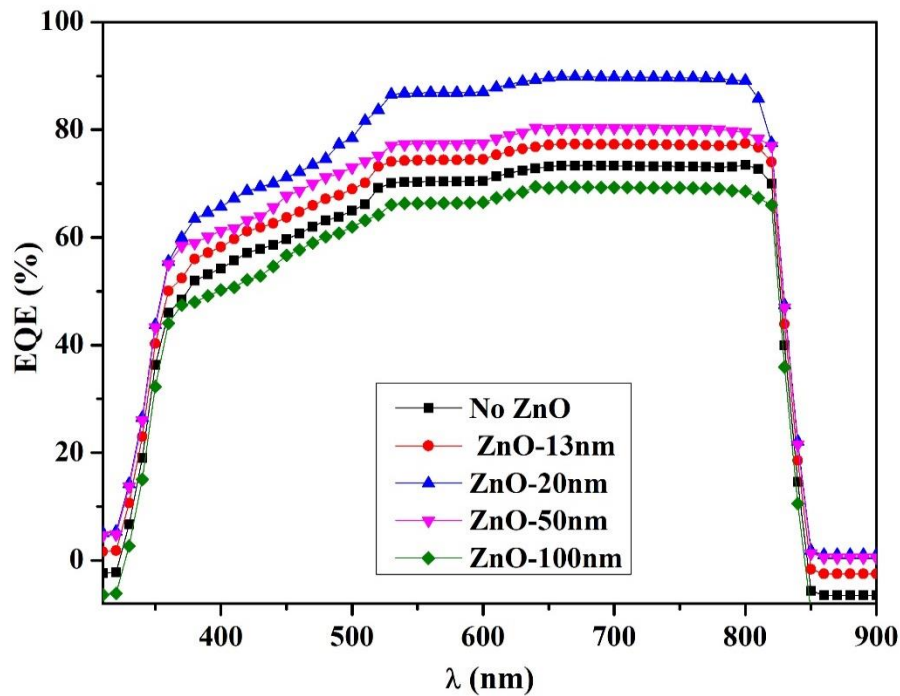


Figure IV.4 : Effet de l'épaisseur de la couche tampon ZnO sur les performances de la cellule solaire organique en P3HT:PCBM : tension du circuit ouvert (Voc) (a), courant de court-circuit (Jsc) (b), facteur de forme (FF) (c) et rendement ( $\eta$ ) (d).

#### IV.5.2.2. Effet de l'épaisseur de la couche tampon cathodique sur le rendement quantique externe (EQE) des cellules solaires

L'efficacité quantique externe (EQE) pour différentes épaisseurs a été calculée. Le photon incident le plus élevé pour la conversion d'électrons IPCE a été obtenu pour le dispositif de 20 nm d'épaisseur de film ZnO avec 90% à 630 nm comme le montre la figure IV.5 et diminue avec l'épaisseur croissante. Cela est conforme à la tendance de Jsc. L'augmentation de l'IPCE montre une amélioration de la bande passante de 400 à 800 nm [40,41]. Par conséquent, nous

pouvons voir que l'augmentation de l'IPCE favorise l'irradiation de la cellule solaire de haute longueur d'onde [6].



**Figure IV.5 : IPCE des cellules solaires pour différentes épaisseurs de couche interfaciale ZnO.**

## IV.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons simulé l'impact de l'épaisseur de la couche interfaciale ZnO sur les performances des cellules solaires organiques à structure inversée en P3HT:PCBM par l'outil de simulation SCAPC-1D. Pour ce faire, le modèle du milieu effectif (EMM) a été appliqué. Un ensemble de paramètres a été construit qui simule les caractéristiques de la cellule P3HT:PCBM. Nous avons constaté qu'une épaisseur de 20 nm de ZnO est nécessaire pour obtenir une efficacité maximale du dispositif.

Nos résultats sont comparables à ceux de la littérature ainsi qu'à notre travail expérimentale évoqué dans le chapitre III. De plus, cette étude nous montre que l'épaisseur de la couche tampon 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 de couches interfaciales est essentielle pour protéger la couche organique.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. J. Chikofsky, J. H. Cross II, Reverse Engineering and Design Recovery: A Taxonomy, IEEE Software. 7 (1990) 13-17.
- [2] A. Mc. Evoy, T. Markvart and L. Castaner, Practical Handbook of Photovoltaics Fundamentals and Applications, Second Edition, Elsevier Ltd, 2012, ISBN: 978-0-12-3859334-1.
- [3] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, Thin Solid Films, 517 (2009) 2455-2460.
- [4] S. Alem Boudjemline, Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques, thèse de doctorat, Université de d'Angers, (2007).
- [5] T. Tsuzuki, Y. Shirota, J. Rostalski, D. Meissner, The effect of fullerene doping on photoelectric conversion using titanylphthalocyanine and a perylene pigment, Solar Energy Materials and Solar Cells. 61 (2000) 1-8.
- [6] 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 Appl. 211 (2014) 862–868.
- [7] V. Arkhipov, E. Emelianova, and G. Adriaenssens, Effect transport energy versus the energy of most probable jumps in disordered hopping systems, Journal of Physical Review. B. 64 (2001) 125125 – 125131.
- [8] O. Rubel, S. D. Baranovskii, P. Thomas. S. Yamasaki, Concentration dependence of the hopping mobility in disordered organic solids, Physical. Review B. 69 (2004) 014206 -014211.
- [9] B. Minnaert, and M. Burgelman, Numos, Modelling MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunction solar cells, (2007) 327-339.
- [10] S. Khelifi, K. Decock, J. Lauwaert, H. Vrielinck, D. Spoltore, F. Piersimoni, J. Manca, A. Belghachi, M. Burgelman, J. Appl. Phys. 110 (2011) 094509.
- [11] B. Minnaert, C. Grasso, M. Burgelman. C. R. Chimie. 9 (2006) 735-741.
- [12] C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci, Springer, Berlin (2003), pp. 183-185.
- [13] Ling Li, G. Meller, H. Kosina, Transport energy in organic semiconductors with partially filled localized states, Journal of Applied Physics. 92 (2008) 013307-013310.

- [14] G. Horowitz, *Nanochimie, Matériaux, Surfaces et Surfaces, Couches minces et Nanomatériaux*. Thèse de doctorat. Université de Paris Diderot, France, (2013).
- [15] F. Monestier, *Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules Photovoltaïques organiques*. Thèse de Doctorat. Université Paul Cézanne Aix Marseille III, France (2008).
- [16] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **28** (1903) 433, M. Pope, C.E. Swenberg, *Electron Process in Organic Crystals and Polymers*, Oxford university Press, NY (1999).
- [17] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. Blom, *Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 052104.
- [18] A. Pivrikas, N. S. Sariciftci, G. Juška, R. Österbacka, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **15** (2007) 677-696.
- [19] A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements*, *Chem. Phys. Chem.* **4** (2003) 859.
- [20] D. Spoltore, W. D. Oosterbaan, S. Khelifi, J. N. Clifford, A. Viterisi, E. Palomares, M. Burgelman, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, *Adv. Energ. Mater.* **3** (2013) 466-471.
- [21] S. Khelifi, E. Voroshazi, D. Spoltore, F. Piersimoni, S. Bertho, T. Aernouts, J. Manca, J. Lauwaert, H. Vrielinck, M. Burgelman, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **120** (2014) 244-252.
- [22] S. Selberherr, *Numerical analysis of semiconductor devices*, Springer Verlag, Wien, 1984.
- [23] V. A. Trukhanov, V. V. Bruevich, D. Yu. Paraschuk, *Phys. Rev. b* **84** (2011) 205318.
- [24] A. Roy, S. Heum Park, S. Cowan, M.H. Tong, S. Cho, K. Lee and A.J. Heeger, *Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells*, *J. Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 013302.
- [25] C.T. Sah and W. Shockley, *Electron-hole recombination statistics in semiconductors through flaws with many charge conditions*, *Phys. Rev.* **109** (1958) 103.
- [26] S. Chen, J.R. Manders, S.W. Tsang and F.J. So, *Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells*, *Mater. Chem.* **22** (2012) 24202.
- [27] Y. Jouane, S. Colis, G. Schmerber, P. Kern, A. Dini, T. Heiser and Y.-A. Chapuis, *room temperature ZnO growth by rf magnetron sputtering on top of photoactive P3HT: PCBM for organic solar cells*, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 1953–1958.

- [28] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, and S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 4518.
- [29] H.L. Yip, S.K. Hau, N.S. Baek and K.-Y. Jen, Polymer solar cells that use self assembled-monolayer-modified ZnO/metalsas cathodes *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 193313.
- [30] S. Khelifi, Effect of Impurities and Defects on the performance and Degradation of solar cells. Thèse de Doctorat. Université AbouBekr Belkaïd, Tlemcen (2010).
- [31] S.K. Hau, H.-L. Yip, K. Leong and A.K.-Y. Jen, Indium tin oxide-free semi-transparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes, *Org. Electron.* **10** (2009) 1401.
- [32] A. Gregori, A. Tournebize, S. Schumann, H. Peisert, R. C. Hiorns, T. Chassé, C. Lartigau-Dagron and A. Allal, The role of donor polymer and PEDOT:PSS formulation on adhesion processes in inverted organic solar cells, *Energy Mater. Sol. Cells.* **174** (2017) 0927-0248.
- [33] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, et al., Solar cell efficiency tables (version 49), *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **25** (2017) 3–13.
- [34] I. Taibi, A. Belghachi and H. Abid, Effect of trapping and temperature on the performance of P3HT: PCBM organic solar cells, *Optik* **127** (2016) 8592–8599.
- [35] M. Goumri, B. Lucas, B. Ratier and M. Baitoul, Inverted polymer solar cells with a graphene/poly (3,4-ethylene dioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) hole transport layer, *JEMS-D-18-00107* (2018).
- [36] J. Gilot, I. Barbu, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: theoretical and experimental study, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) pp. 113520-1–113520-3.
- [37] A. A. Damitha, T. Adikaari, D. M. Nanditha, M. Dissanayake, and S. R. P. Siva, organic-inorganic solarcells: recent developments, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics.* **16**(6) (2010) 1595-1606.
- [38] S. Mori, H. Oh-oka, H. Nakao, et al., Organic photovoltaic module development with inverted device structure, *MRS Proceedings.* **1737** (2015).

- [39] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee and A.J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1617–1622.
- [40] M. M. Mandoc, L.J.A. Koster and P.W.M. Blom, Optimum charge carrier mobility in organic solar cells, *J. Appl. Phys.* 90 (2007) 133504–133507.
- [41] B. Muhsin, J. Renz, K.-H. Drue, G. Gobsch and H. Hoppe, *Phys. Status Solidi A.* 206(12) (2009) 2771–2774.
- [42] J.D. Servaites, M.A. Ratner and T.J. Marks, Organic solar cells: a new look at traditional models, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4410.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les recherches sur les cellules photovoltaïques organiques n'ont cessé de croître ces dernières années grâce aux avantages qu'elles offrent en : légèreté, stabilité, rendement, procédés et bas coût.

Les développements immensément réalisés dans ce domaine ont été le résultat de la combinaison entre l'amélioration de la morphologie des composés organiques nanostructurés et leurs propriétés électroniques. Cette progression est due aussi à une étude massive sur la qualité des électrodes et de **leurs interfaces** avec les couches actives organiques.

Les processus de transport de charges se font aussi bien à travers les interfaces métal/organique que les interfaces organique/métal.

En effet, l'interface entre la couche active et l'électrode métallique (organique/ métal) représente un facteur clef dans l'évolution des performances des dispositifs, car elle modifie l'énergie des niveaux dans le matériau organique et le travail de sortie de la surface métallique. Egalement, l'interface entre l'électrode et le matériau organique (métal/organique) est primordiale étant donné qu'une redistribution de la densité charges se produit à l'interface conduisant à améliorer les propriétés des cellules.

Les premières travaux se sont orientées sur les oxydes métalliques et plus spécifiquement l'oxyde de Zinc (ZnO) en raison de ses propriétés électriques et optiques qui font de ce matériaux le plus approprié dans l'application des cellules solaires organiques à structure inverse.

D'autres travaux se sont concentrés sur les matériaux dérivés du carbone tel que l'oxyde de graphène GO, utilisés dans le développement des nanocomposites polymères de hautes performances, grâce à leurs grandes surfaces spécifiques et leurs excellentes propriétés électroniques, thermiques, mécaniques et optiques.

Dans ce contexte, pour établir cette thèse, nous nous sommes intéressés en premier lieu sur l'influence d'épaisseur de la couche cathodique ZnO utilisée comme couche de transport d'électrons (ETL) sur l'amélioration des caractéristiques des cellules solaires organiques à base du mélange poly (3-hexylthiophène) (P3HT) et phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM).

A cet effet, des techniques de réalisation et de caractérisation des films verre/ITO/ZnO de différentes épaisseurs et des OPVs ont été effectuées dont la configuration est sous forme d'un empilement de type substrat transparent/ITO/ZnO/P3HT :PCBM/PEDOT: PSS /Ag. La couche d'interface ZnO a été déposée par spin-coating (étalés à la tournette) et insérée entre la cathode

transparente d'ITO et la couche photoactive à hétérojonction en volume D/A de type P3HT:PCBM. Le PEDOT : PSS est utilisé ici comme couche interfaciale avec une anode métallique en argent (Ag).

Les caractéristiques J-V des cellules sous illumination ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) ainsi que leurs rendements quantiques externes (IPCE) ont été mesurés en variant l'épaisseur des films ZnO pour 13, 20,50 et 100 nm. A noter que les cellules de référence ont été élaborées sans insérer des couches interfaciales entre la couche active et la cathode. Les échantillons de 20 nm d'épaisseur du film ZnO ont donné de meilleures performances. Notamment, cette progression des paramètres ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF, PCE) s'attribue probablement à la qualité optique des cellules qui peut s'expliquer par une augmentation considérable de la concentration des défauts dans la couche tampon ZnO, ce qui favorise l'évolution des phases de PCBM à l'interface avec le ZnO. Et en conséquence, une diminution de la résistance en série  $R_s$ . Par ailleurs, une amélioration importante de la collecte des électrons par la couche active de P3HT:PCBM.

Cependant, une réduction des paramètres photovoltaïques de nos dispositifs a été remarquée dans la forme S dans le quadrant à courant direct des caractéristiques J-V. Cette réduction a été attribuée à l'augmentation de l'épaisseur de la couche interfaciale ZnO qui pourrait modifier les propriétés de cette couche. Cela peut se traduire par un déséquilibre remarquable du taux d'extraction des porteurs de charge, qui peut être due à un écart notable entre les bande d'énergie des couches ZnO et le mélange P3HT :PCBM. Ce qui défavorise la dissociation des excitons et empêche le transport des électrons et des trous. En plus, à une ségrégation de phase verticale insuffisante entre les composants P3HT et PCBM aux interfaces des électrodes ou des couches interfaciales. Ces comportements sont déterminés par le phénomène de « contre-diode », qui généralement analysé en domaine du photovoltaïque organique. Toutefois, la disparition de ce phénomène se rapporte à une meilleure organisation des chaînes de polymères de P3HT améliorant ainsi la diffusion des molécules du PCBM à l'interface avec le ZnO pour 20 nm d'épaisseur.

Quant aux mesures du rendement quantique externe (IPCE), il a été révélé que les spectres d'IPCE sont cohérents avec la tendance de la caractéristique J-V de nos dispositifs élaborés.

Si bien que la caractérisation expérimentale des cellules solaires organiques est cruciale pour se renseigner sur les paramètres électrique et optique des différentes couches constituant ces cellules et sur leurs efficacités, une modélisation et une simulation numérique sont nécessaires, dans le but de vérifier nos résultats expérimentaux.

En vue de concevoir, optimiser la structure des OSC et trouver une relation entre les propriétés des matériaux et les caractéristiques électriques et optiques des cellules, un modèle du milieu effectif (EMM) a été appliqué, un modèle approprié qui permet de comprendre les phénomènes physiques qui se produisent aux interfaces électrodes/couche active des cellules.

La simulation numérique des cellules solaires P3HT :PCBM s'est effectuée en variant les épaisseurs de la couche tampon ZnO via le simulateur SCAPS-1D. Cet outil est basé sur des équations fondamentales de la physique des semi-conducteurs : l'équation de Poisson, lois de conservation et les lois de continuité, ce que l'on appelle les «équations semi-conductrices», mais leur validité est universelle. Or, d'autres équations caractéristiques peuvent déterminer et trouver les valeurs des paramètres fiables pour la description de chaque cellule, appelées les équations constitutives. Ce sont des relations correctes pour la charge, la génération, la recombinaison, le courant...etc.

Les résultats obtenus par simulation ont été encourageants car ils ont validé nos résultats expérimentaux, d'où le rendement de conversion ayant évolué de 2,34% à 4,88 %, avec une augmentation de 52%. Aussi, une croissance de : 37% pour  $J_{sc}$ , 35% pour la  $V_{oc}$  et 17% pour le FF. L'amélioration de ces paramètres a été observée pour une épaisseur de 20 nm du film ZnO. Et une baisse massive a été indiquée avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche cathodique ZnO.

L'augmentation de l'efficacité des dispositifs est peut être due, à la concentration accrue de défauts dans la couche tampon ZnO. Cependant, une barrière d'énergie qui se situe à l'interface entrave la collecte des charges menant à une recombinaison des paires électron-trou lorsqu'elles transitent vers les régions où elles deviennent porteuses majoritaires, et par conséquent à une réduction des paramètres caractéristiques des cellules.

Aussi, l'augmentation de l'IPCE obtenue favorise l'irradiation de la cellule solaire de haute longueur d'onde.

De nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de l'effet des couches interfaciales ZnO sur l'efficacité des cellules solaires à hétérojonction en volume. Néanmoins jusqu'à présent, aucun travail n'a été fait pour des cellules de structures d'ITO/ZnO/P3HT :PCBM/PEDOT :PSS/Ag, selon nos procédés d'élaboration ainsi que par simulation. D'où, nos résultats comparés avec ceux de la littérature ont indiqué une progression remarquable de l'efficacité.

Cette amélioration est sans doute causée par l'insertion de couches d'interface qui peuvent favoriser la collecte des électrons et des trous, l'épaisseur des couches de matériaux utilisés dans l'élaboration du dispositif et le type de structure de la cellule réalisée.

Dans la deuxième partie de nos travaux, nous avons tout d'abord modifié la couche tampon anodique (HTL) de PEDOT :PSS par l'ajout de GO afin d'étudier les caractéristiques électriques et optiques des films de GO/PEDOT :PSS de différentes teneurs de GO (0% à 5%) introduit dans la fabrication des dispositifs organiques. Puis, nous avons examiné les caractéristiques J-V de ces cellules sous illumination (100 mW/cm<sup>2</sup>) et dans l'obscurité ainsi que leurs rendements quantiques externes (IPCE). Il a été indiqué que le rendement optimale  $\eta = 4.97\%$  a été obtenu pour les cellules de 3 wt% GO/PEDOT :PSS avec une progression de 30% par rapport aux cellules de PEDOT :PSS pure  $\eta = 3.48\%$ . Les résultats extraits ont révélé que l'insertion d'une petite quantité de GO dans la matrice polymère contribue à la formation d'un réseau conducteur et conséquemment à l'augmentation de la capacité de collecte de trous de la couche tampon anodique GO/PEDOT:PSS, donnant lieu à une amélioration de la performance du dispositif. Alors, le dopage de PEDOT :PSS avec un petit pourcentage en poids de GO pour la couche interfaciale anodique paraît élémentaire pour une meilleure efficacité des OPV.

Enfin, le travail inauguré dans le cadre de cette thèse qui s'inscrit dans les différentes étapes d'élaboration de cellules solaires BHJ, les matériaux composants ces cellules et l'intérêt de l'optimisation des paramètres, nous a permis de conclure que :

- ✓ une mince couche de ZnO avec une fonction de travail élevée présente dans l'interface de la cathode polymère peut avoir effet d'améliorer le rayonnement de la cellule solaire dans le domaine d'absorption du P3HT, ce qui permet de faciliter l'injection d'électrons à partir de la cathode lorsqu'une grande quantité de trous s'accumulent à l'interface ITO/polymère.
- ✓ la couche de ZnO agit comme un espaceur optique qui peut modifier la distribution du champ électromagnétique dans la cellule solaire, ce qui mène à une densité de courant élevée et conséquemment à un bon rendement.
- ✓ Le bon choix des matériaux d'interface sera essentiel à la collecte et à l'extraction des charges inhérentes au bon fonctionnement des cellules photovoltaïques en générale. Ce qui conduit à un PCE optimisé.

Alors, cette étude nous montre 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 de couches interfaciales est importante pour protéger la couche organique.

Aussi bien que les couches interfaciales cathodiques de ZnO sont essentielles pour la modification des performances des OSCs, les couches d'interface anodiques GO/PEDOT:PSS sont aussi primordiales pour la croissance des paramètres photovoltaïques.

**En perspectives pour** ces travaux de recherche, il est suggéré de poursuivre ces études sur les problèmes de recombinaison de charges aux interfaces P3HT:PCBM/GO/PEDOT :PSS. Les moyens d'observation et de caractérisation des effets de diffusion et de combinaison des composants P3HT et PCBM avec les couches d'interface restent très complexes à déterminer. Afin d'interpréter davantage ces mécanismes et extraire des informations permettant à étayer le rôle des couches interfaciales dans les structures de cellules photovoltaïques, nous projetons d'employer des outils de caractérisation adaptés à cette problématique (XDR, PL, etc.).

En peu de mots, il a été aperçu que les recherches réalisées nous rapportent des résultats appropriées en fonction du temps.

# Annexe A

## LOGICIEL DE SIMULATION SCAPS-1D

### I. PRESENTATION DU LOGICIEL SCAPS-1D

SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) est un programme de simulation de cellule solaire tridimensionnelle développée au département d'électronique et des systèmes d'information (ELIS) de l'Université de Gand, Belgique [1]. SCAPS contient plusieurs panneaux (fenêtres ou pages). Le principal panneau est « le panneau de l'action ». Il permet de régler le problème, définir la liste d'actions de calculs requis, exécuter les calculs, naviguer vers d'autres panneaux et sauver les résultats de l'intrigue [2].

SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) est un logiciel de simulation numérique des cellules solaires unidimensionnelles développé par le département des systèmes électroniques et informatiques (ELIS), à l'université de Gent en Belgique. Plusieurs chercheurs ont contribué au développement de ce logiciel : Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen, Stefaan Degraeve [3]. Ce logiciel est disponible gratuitement pour la communauté des recherches photovoltaïques (PV) (Instituts et établissements de recherche). SCAPS est originellement développé pour les structures de cellules de famille CuInSe<sub>2</sub> et CdTe. Cependant, plusieurs extensions ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour les cellules solaires cristallines (de la famille Si et GaAs), ainsi que les cellules solaires amorphes (a-Si et les micro-morphes Si). Un aperçu de ses principales caractéristiques est donné ci-dessous :

Jusqu'à 7 couches semi-conductrices. Presque tous les paramètres peuvent être introduits avec des variations graduées (indépendance de la composition et la profondeur de la cellule, ex: Mécanismes de recombinaison : bande-à-bande (directe), Auger, SRH.

- Les niveaux des défauts : en volume ou à l'interface, en considérant leurs états de charge et la recombinaison à leurs niveaux.

Les niveaux des défauts, type de charge : pas de charge (neutre), monovalent (un seul donneur, accepteur), divalent (double donneur, double accepteur, amphotère), multivalent (défini par l'utilisateur).

- Les niveaux des défauts, distribution énergétique : niveau discret, uniforme, Gauss, sous forme de queue ou bien une combinaison.

- Les niveaux des défauts, propriété optique : Excitation directe par la lumière est possible (connu par effet de l'impureté photovoltaïque, IPV).

Les niveaux des défauts, transitions métastables entre les niveaux.

- Contacts : Travail de sortie du métal ou régime de bande plate ; Propriété optique (Réflexion ou transmission) du filtre.

Tunneling, inter-bandes (dans la bande de conduction ou dans la bande de valence), tunneling à/ou à partir des états de l'interface.

- Génération : à partir d'un calcul interne ou bien d'un fichier g(x) fourni par l'utilisateur.

Illumination : plusieurs types de spectre sont disponibles (AM0,

AM1,5D, AM1,5G, AM1,5G édition 2, Monochromatique, Blanc, etc.).

- Il l'umination: du côté p ou n.

Et plusieurs d'autres caractéristiques, plus détaillées dans le manuel du logiciel [Ref].

## II. UTILISATION DU LOGICIEL

### II.1. Panneau d'action

Après avoir cliqué sur l'icône qui représente le logiciel, la fenêtre ci-dessous (figure IV-8) apparaît et ce qu'on appelle le panneau d'action.

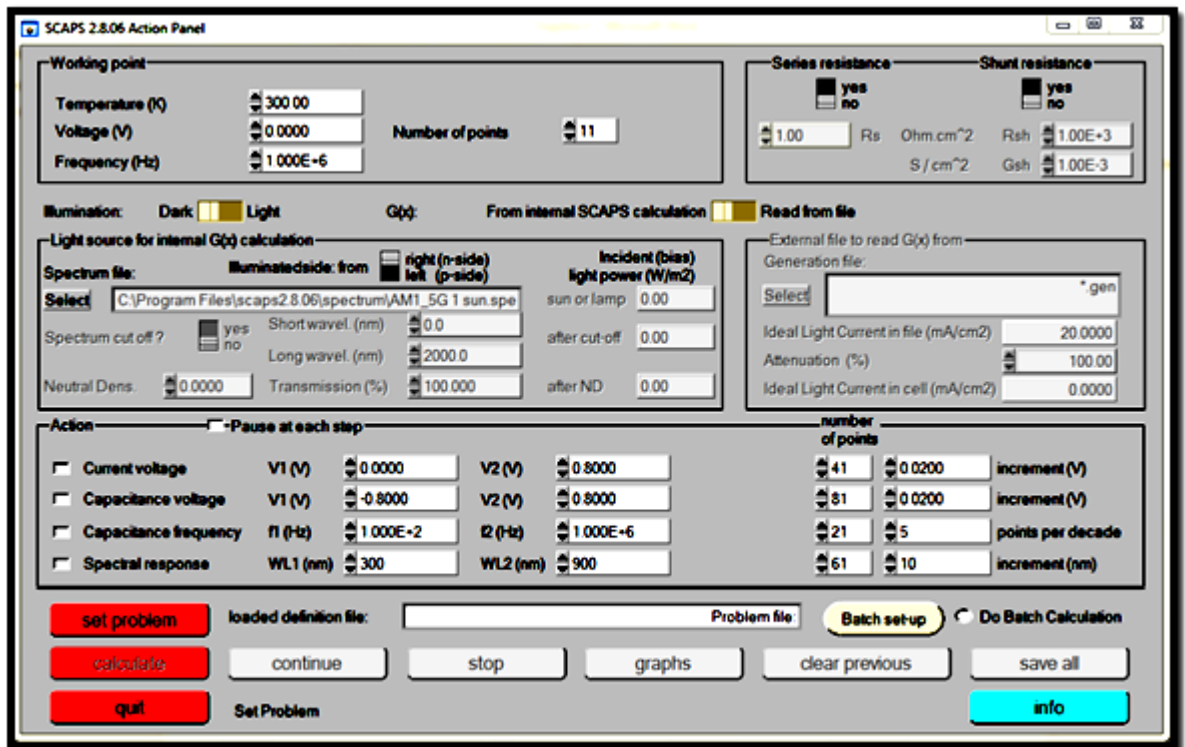
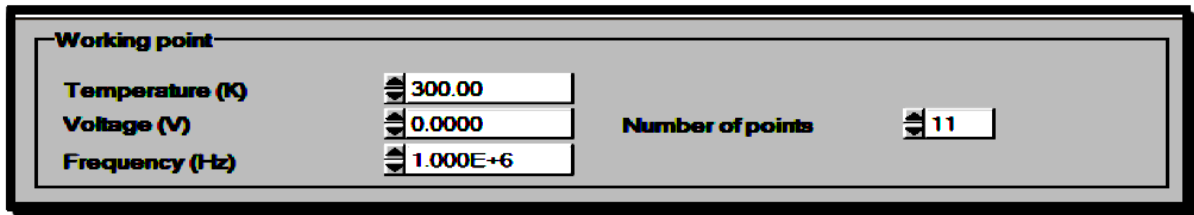


Figure A.1 : Fenêtre d'exécution « action panel » du logiciel SCAPS.

### a- Working point:

Cette partie spécifie le point de fonctionnement.



Working point			
Temperature (K)	300.00	Number of points	11
Voltage (V)	0.0000		
Frequency (Hz)	1.000E+6		

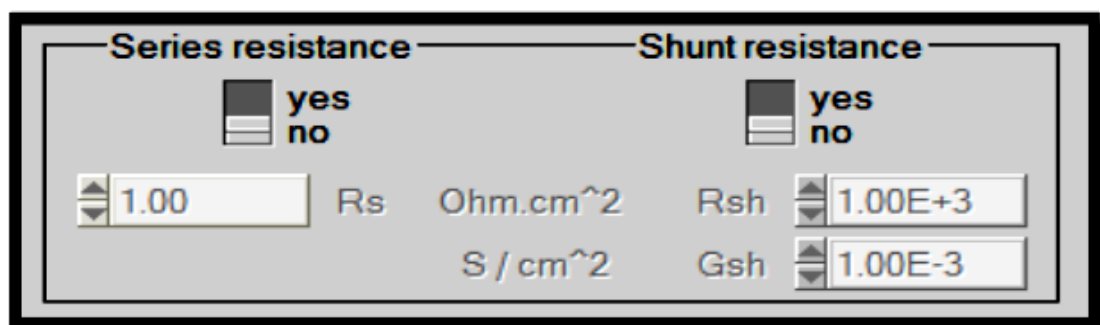
Figure A.2 : Le point de fonctionnement.

Les champs présentés sont :

- **La température** : la température de la cellule, ou bien le dispositif photovoltaïque peut être changé manuellement en l'augmentant ou la diminuant jusqu'à la température souhaité.
- **Le voltage V** : C'est le voltage de la polarisation DC dans une simulation C-f et QE ( $\lambda$ ). SCAPS commence toujours à 0V, et s'exécute au voltage du point de fonctionnement par un nombre d'étapes qu'on doit aussi spécifier.
- **La fréquence f** : C'est la fréquence dans laquelle la caractéristique C-V est simulée.
- **Nombre de point** : le nombre de point utilisé pour tracer les courbes.

### b- Résistance série et résistance shunt (parallèle)

Il suffit de pousser le bouton vers la case "yes" pour activer la résistance série et la résistance shunt. Ils peuvent être augmenté et diminuer manuellement. Ces deux paramètres influent sur la caractéristique I-V.



Series resistance		Shunt resistance	
<input checked="" type="checkbox"/> yes <input type="checkbox"/> no		<input checked="" type="checkbox"/> yes <input type="checkbox"/> no	
1.00	Rs	1.00E+3	Rsh
	Ohm.cm <sup>2</sup>		
	S / cm <sup>2</sup>	1.00E-3	Gsh

Figure A.3 : bloc de la résistance série et shunt.

### c- Light source



Il suffit de pousser le bouton vers "light" pour activer la source lumineuse.

Light source for internal G(x) calculation

Spectrum file:

Illuminated side: from  right (n-side)  left (p-side)

Incident (bias) light power (W/m<sup>2</sup>)

sun or lamp

Spectrum cut off?  yes  no

Short wavel. (nm)

Long wavel. (nm)

after cut-off

Neutral Dens.

Transmission (%)

after ND

**Figure A.4 : Bloc de l'illumination.**

Ce bloc sert à contrôler les paramètres de l'illumination à travers des champs spécifique à savoir : activation de la source lumineuse, le spectre monochromatique ou polychromatique et les longueurs d'onde y compris solaire etc...

### d- Action

A partir de ce bloc nous pouvons définir les grandeurs afin de les simuler et pour cela il faut cocher devant la grandeur à simuler, car on peut obtenir la caractéristique IV (tension du courant), capacitance-tension, capacitance-fréquence et réponse du spectre.

Action  -Pause at each step

<input type="checkbox"/> Current voltage	V1 (V) <input type="text" value="0.0000"/>	V2 (V) <input type="text" value="0.8000"/>	<input type="checkbox"/> Stop after Voc	<input type="text" value="41"/>	<input type="text" value="0.0200"/>	increment (V)
<input type="checkbox"/> Capacitance voltage	V1 (V) <input type="text" value="-0.8000"/>	V2 (V) <input type="text" value="0.8000"/>		<input type="text" value="81"/>	<input type="text" value="0.0200"/>	increment (V)
<input type="checkbox"/> Capacitance frequency	f1 (Hz) <input type="text" value="1.000E+2"/>	f2 (Hz) <input type="text" value="1.000E+6"/>		<input type="text" value="21"/>	<input type="text" value="5"/>	points per decade
<input type="checkbox"/> Spectral response	WL1 (nm) <input type="text" value="300"/>	WL2 (nm) <input type="text" value="900"/>		<input type="text" value="61"/>	<input type="text" value="10"/>	increment (nm)

number of points

**Figure A.5 : Bloc « Action ».**

## II.2. Panneau de définition de la cellule solaire

On appuyant sur le bouton « set problem » situé dans le panneau d'action, on obtiendra la fenêtre représentée sur la figure IV-13 : nommée panneau de définition d'une cellule solaire ou bien Solar Cell Definition Panel.

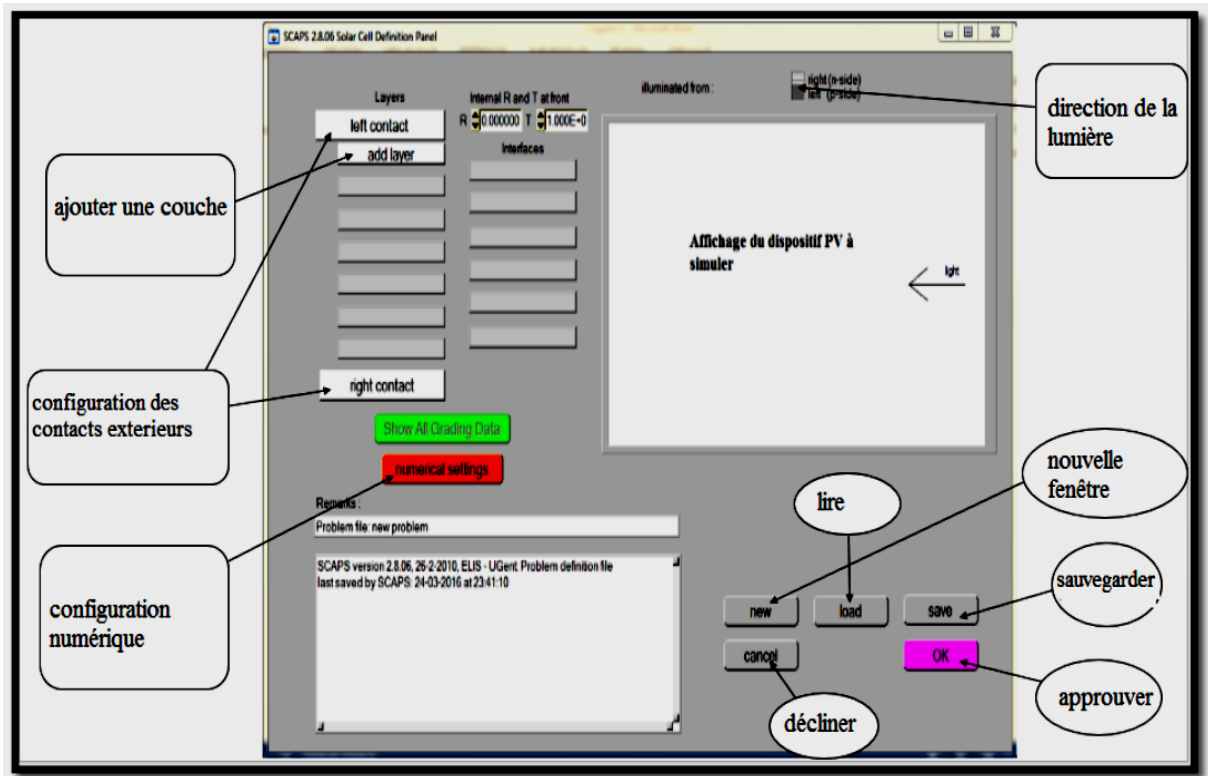
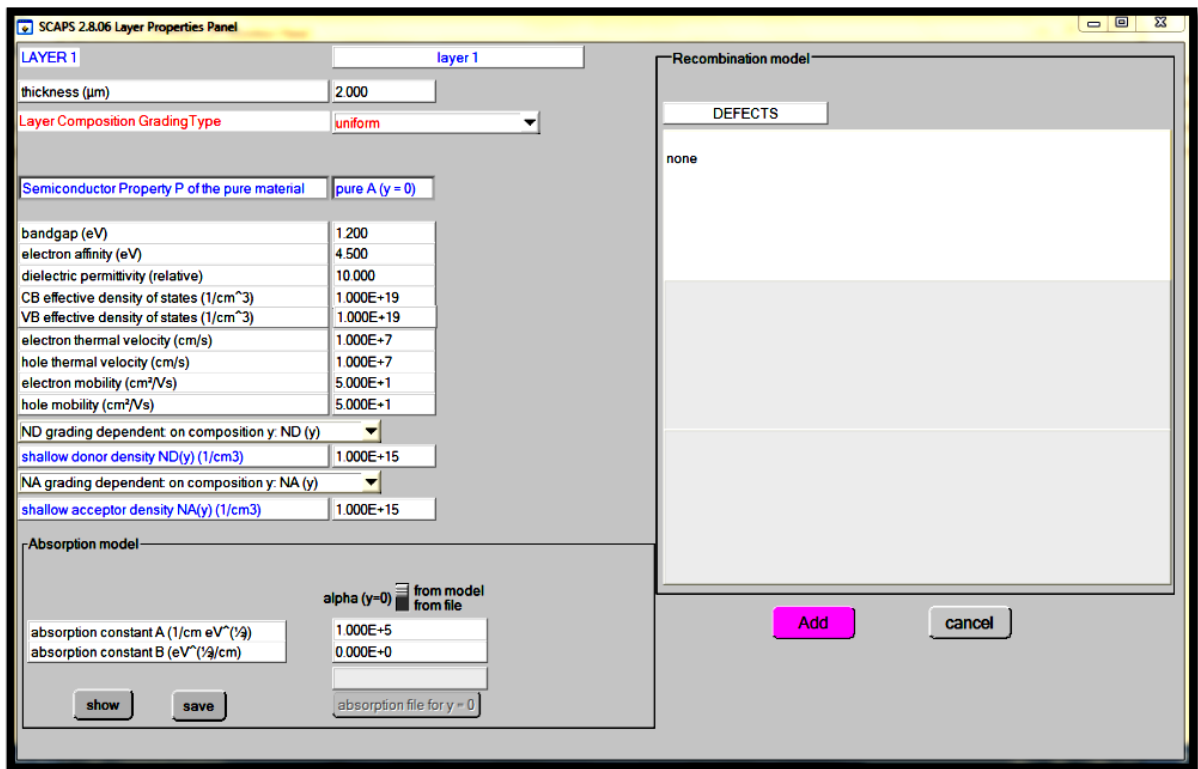


Figure A.6 : Panneau de définition d'une cellule solaire.

**a- New** : afin crée un nouveau dispositif photovoltaïque.

**b-Add a layer** : une fenêtre s'ouvre qui contient des cases à remplir avec des paramètres qui caractérise la couche à étudier, à savoir : le nom de la couche, l'épaisseur, l'énergie de la bande interdite, affinité électronique, permittivité électrique, mobilité, type de dopage,...

Pour finir on clique sur « Add ».



**Figure A.7 : Panneau de propriétés de la couche.**

**c- Right and left contact :** afin de modifier les paramètres des surfaces extérieures gauche et droite de la cellule.

**d- Save :** afin de sauvegarder la cellule à étudier.

**e- Load :** afin de sélectionner une cellule déjà sauvegarder.

**f- Ok :** approuver la cellule construite et revenir au panneau d'action pour finir le travail.

**g- Cancel :** décliner le panneau de définition et revenir au panneau d'action.

### II.3. Panneau des bandes d'énergies (résultats)

Après avoir appuyé sur le bouton « calculate », SCAPS va lancer le calcul et de là apparaîtra le panneau des bandes d'énergies représenté sur la figure IV-15.

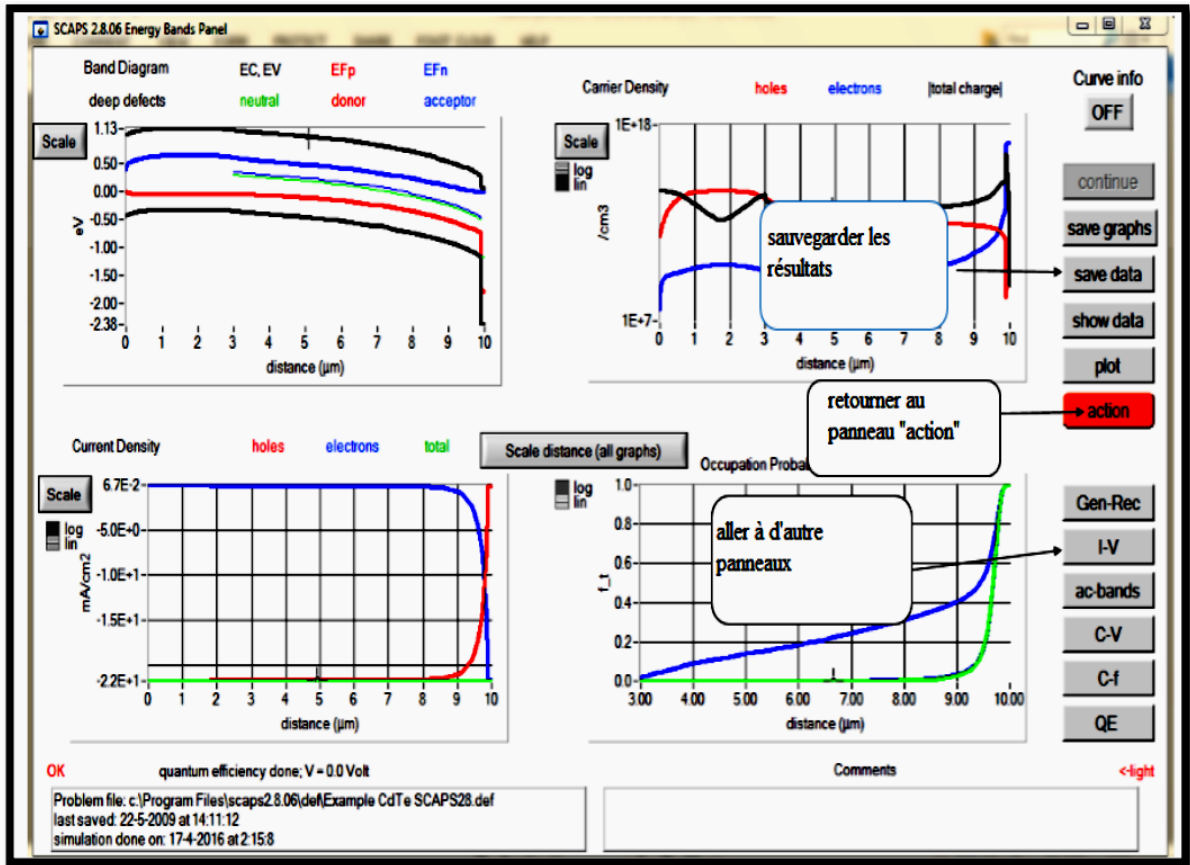


Figure A.8 : Panneau des bandes d'énergie.

A partir de ce panneau on peut simuler :

- Caractéristique  $I$ - $V$ .
- C- $V$  (capacitance-tension).
- C- $f$  (capacitance-fréquence).
- QE (rendement quantique).

La simulation d'une cellule solaire à l'aide du logiciel SCAPS se résume à :

- Lancer le programme, ouvrir le panneau « action » et régler les paramètres tels que la température.
- Entrer les paramètres des couches de la cellule à simuler dans le panneau de définition.
- Exécuter la simulation et noter les résultats de la simulation.

## **BIBLIOGRAPHIE**

[1] <http://scaps.elis.ugent.be/>

[2] F. Bensmain, Etude théorique sur les applications actuelles du ZnO et les dopages possibles sur ce matériau, mémoire de Master, université de Tlemcen, 2015.

[3] A. Niemegeers, M. Burgelman, K. Decock, J. Verschraegen, S. Degrave, SCAPS3201 Manual ELIS, December 2016.

## Résumé

Les recherches dans le domaine des cellules photovoltaïques organiques (OPVs) se sont focalisées sur l'insertion des couches interfaciales entre la couche active et les électrodes car elles favorisent les processus de transport de charges.

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans l'étude de l'influence d'épaisseur des couches d'interface sur les cellules solaires organiques à structures inverses à base de P3HT: PCBM. Pour cela, nous avons élaboré et caractérisé des cellules, en variant l'épaisseur de la couche tampon ZnO (couche de transport d'électrons (ETL)). Ensuite, nous avons modélisé les paramètres des cellules réalisés en utilisant le modèle du milieu effectif et l'outil de simulation SCAPS à partir duquel nous nous avons reproduit et prédit les propriétés des composants introduits dans la composition des dispositifs. Nous avons fait varier l'épaisseur de la couche cathodique et calculé les caractéristiques J-V des cellules solaires et leur efficacité quantique externe (EQE). Le rendement de conversion d'énergie le plus élevé a été obtenu pour 20 nm d'épaisseur de couche tampon ZnO. Cependant, une augmentation de l'épaisseur de la couche interfaciale entraîne une diminution significative de l'efficacité ainsi que d'autres paramètres. Les résultats trouvés par simulation sont cohérents avec nos mesures expérimentales ainsi qu'avec les mesures des paramètres des dispositifs que l'on trouve dans la documentation.

**Mots-clés :** Couches interfaciales, Cellules solaires organiques inverses, Epaisseur, Oxyde de Zinc (ZnO), Caractéristiques, Simulation, SCAPS.

## Abstract

Research's in the field of organic photovoltaic cells (OPV) has focused on the insertion of interfacial layers between the active layer and the electrodes because they promote charge transport processes.

The work presented in this thesis is part of the study of interfacial layer thickness influence on organic solar cells with inverted structure based on P3HT: PCBM. For this purpose, we have developed and characterized cells, varying the thickness of ZnO buffer layer (electron transport layer (ETL)). Then, we modelled the parameters of produced cells using the effective medium model (EMM) and the SCAPS simulation tool from which we reproduced and predicted the properties of the components introduced into the composition of the devices. We varied the cathode layer thickness and calculated the J-V characteristics of the solar cells and their external

quantum efficiency (EQE). The highest energy conversion efficiency was obtained for 20 nm of ZnO buffer layer thickness. However, an increase in the interfacial layer thickness results in a significant decrease in efficiency and other parameters. The results found by simulation are consistent with our experimental measurements as well as with the device parameter measurements found in the documentation.

**Keywords:** Interfacial layers, Inverted organic solar cells, Thickness, Zinc oxide (ZnO), Characteristics, Simulation, SCAPS.

## ملخص

ركزت الأبحاث في مجال للخلايا الكهروضوئية العضوية (OPVs) على إدخال طبقات بينية بين الطبقة النشطة والأقطاب الكهربائية حيث أنها تسهل عمليات نقل الشحنة.

إن العمل المقدم في هذه الأطروحة هو جزء من دراسة تأثير سمك طبقات الواجهة على الخلايا الشمسية ذات المرحلة العكسية القائمة على P3HT: PCBM. لهذا، قمنا بتطوير وتمييز الخلايا عن طريق تغيير سماكة طبقة المخزن المؤقت ZnO (طبقة نقل الإلكترون (ETL)). بعد ذلك، قمنا بتصميم نماذج للخلايا التي تم صنعها باستخدام النموذج المتوسط الفعال وأداة محاكاة SCAPS التي استنسخنا منها وتوقعنا خصائص المكونات التي تم إدخالها في تركيبية الأجهزة. لقد قمنا بتنوع سمك طبقة الكاثود وحسبنا خصائص J-V للخلايا الشمسية وكفاءة الكم الخارجية (EQE). تم الحصول على أعلى كفاءة تحويل الطاقة لطبقة عازلة ZnO 20 نانومتر سميكة. ومع ذلك، فإن الزيادة في سماكة الطبقة السطحية تؤدي إلى انخفاض كبير في الكفاءة بالإضافة إلى عوامل أخرى. تتوافق النتائج التي تم العثور عليها عن طريق المحاكاة مع قياساتنا التجريبية بالإضافة إلى قياسات معلمات الجهاز الموجودة في الوثائق.

**الكلمات المفتاحية:** الطبقات البينية، الخلايا الشمسية العضوية العكسية، السماكة، أكسيد الزنك (ZnO)، الخصائص، المحاكاة، SCAPS.



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ijleo](http://www.elsevier.com/locate/ijleo)

Original research article

# Numerical modelisation of ZnO interfacial layer on P3HT:PCBM based organic photovoltaic bulk heterojunction devices

Chahrazed Bendenia<sup>a,\*</sup>, Hanaa Merad-Dib<sup>b</sup>, Souhila Bendenia<sup>b</sup>, Baghdad Hadri<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratory Of Electromagnetism and Guided Optics, University Abd El Hamid Ibn Badis, Mostaganem 27000, Algeria

<sup>b</sup> SEA2M, Laboratory Of Structure, Development and Application Of Molecular Materials, University Abd El Hamid Ibn Badis, Mostaganem 27000, Algeria



## ARTICLE INFO

### Keywords:

Interfacial layer  
Inverted organic solar cells  
Thickness  
Characteristics

## ABSTRACT

The interface layers thickness effect has been studied for inverted organic solar cells based on Poly(3-hexylthiophene):[6,6] phenyl-C61-butyrac Acid Methyl Ester (P3HT :PCBM). We used the SCAPS simulation tool from which we reproduced and predicted the properties of the components introduced into the composition of the inverted structure photovoltaic device in order to model the cell parameters. We varied the cathode layer thickness used as electron transport layer (ETL) and calculated the J-V characteristics of the solar cells and their external quantum efficiency (EQE). The highest energy conversion efficiency of 4.88% was obtained for 20 nm of buffer layer thickness. However, an increase in interfacial layer thickness leads to a significant decrease in efficiency as well as other parameters. The results showed that there was agreement with devices parameter measurements found in the literature.

## 1. Introduction

The bulck heterojunction (BHJ) Organic solar cells (OSC) have become a better alternative because of their advantages [1–5], achieving a power conversion efficiency of  $\sim 112\%$  [6] for devices with new materials and processes [7,8]. In organic solar cells based on poly(3-hexylthiophene):phenyl-C61-butyrac acid methyl ester methyl-butyrac (P3HT:PCBM), conversion efficiencies of 3.5–5% have been reported [9,10]. The improvement in device performance is linked to the buffer layers introduced between the electrodes and the active layer which have been the subject of experimental studies [11–16] using metal oxides such as TiO<sub>2</sub>, ZnO, etc. [17]. Indeed, zinc oxide (ZnO) appears to be the most suitable interfacial material in the inverted structure [13–16] due to its relatively high electronic mobility, environmental stability and high transparency [18]. Also, this material can create ohmic contact with P3HT:PCBM in an inverted structure [15,16,19,20]. In particular, the thickness of the interface film plays a prominent role in advancing the J-V characteristics of OPCs. In this present work, in order to determine the parameters of the thickness effect of the cathodic buffer layer (ZnO), a numerical modelling of ITO/ZnO/P3HT :PCBM/PEDOT :PSS/Ag structure was carried out for various thicknesses of ZnO, using the SCAPS simulation tool that can physically explain charge carrier transport generation and recombination phenomena. The results obtained revealed that OSCs performances are improved with 20 nm thickness of the ZnO film. However, an increase in the thickness of the layer leads to a degradation of ZnO crystallinity and leads to a reduction in the devices efficiency.

\* Corresponding author.

E-mail address: [bendenia.chahrazed@yahoo.com](mailto:bendenia.chahrazed@yahoo.com) (C. Bendenia).

## 2. Theory

The device simulator is based on simultaneous resolution of Poisson equation and continuity equations for electrons and holes:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_0\epsilon_r} \left( p - n - N_A^- + N_D^+ + \frac{\rho_t}{q} \right) \tag{1}$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = (G - R) \tag{2}$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = (G - R) \tag{3}$$

where  $\phi$  is the electrostatic potential.  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$  the permittivity of vacuum and semiconductor respectively.  $n$  and  $p$  the free carrier concentrations,  $N_D^+$  and  $N_A^-$  the density of ionized donors and acceptors.  $\rho_t$  the charge density of defects.  $J_n$  and  $J_p$  the electron and hole current density,  $G$  and  $R$  the generation and recombination rate respectively.

The charge carrier transport and their diffusion are expressed by the following equations :

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

$$J_p = -D_p \frac{dp}{dx} + \mu_p p \frac{d\phi}{dx} \tag{5}$$

where  $D_n$ , and  $D_p$  are the diffusion coefficients.

In our calculations, the interfacial layer ZnO is assumed to be of type n [14,18], while the doping of the active layer P3HT:PCBM is assumed to be of type p [12,13]. Therefore,  $N_D^- = 0$  in Eq. (1). In addition, acceptor dopants are added as traps via a Gaussian distribution of energy states at 100 and 50 meV in the level band of the active layer [21,22].

The generation rate is given by :

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

where  $\phi_0$  is the incident photon flux at a depth  $x$  and  $\alpha$  the absorption coefficient of the active material.

Also, it is considered that the recombination term in the Eqs. (1) and (2) being a two-dimensional recombination sum represented by the Langevin model [23] and the trap-assisted recombination process evoked by means of Sah-Shockley statistics. More detailed explanations on this model can be found in the references [24,21].

It is assumed that the Langevin recombination indicated by Eq (7) [16] seems to be a crucial second order process depending on the concentration of free electrons and holes.

$$R = k (pn - n_i^2) \tag{7}$$

where  $k$  is the radiative recombination coefficient given by :

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

$n_i$  is the intrinsic density of charge carriers,  $\mu_n$  and  $\mu_p$  are the mobility of electrons and holes, respectively.

This type of recombination has been widely used in disordered materials with low mobility such as P3HT :PCBM devices [14,15]. It comes from the coulombic interaction between an electron of the conduction band (LUMO) and a hole in the valence band (HOMO) at a distance less than the Coulomb radius given by :

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r K T} \tag{9}$$

This distance appears relatively large in organic materials where  $\epsilon_r$  is small, which is the case for P3HT:PCBM whose  $r_c = 15.8$  nm. In this compound, a recombination rate greater than two has been reported, related to a process of recombination assisted by a delayed trap via a tail of states trapped in space [25,26].

## 3. Numerical model and modelisation

Although experimental research on the influence of interfacial layers has been developed, it has focused on devices with conventional structure [13,14]. Since OSCs with inverted structure are more favoured [1–8], in this work, we numerically reinvested the effect of the ZnO buffer layer thickness on the performances of P3HT :PCBM organic solar cells. For this aim, we used the SCAPS simulation tool based on the effective medium model [22,27]. In this model, the p-n nanostructure is described by a single semiconductor layer. Therefore, it is assumed that the contacts are selective thus creating the driving force for the loss of the electron-hole pairs generated [7]. On the one hand, the effective medium includes a P3HT conduction band of acceptor (n-type material or LUMO) and a PCBM valence band of donor (p-type material or HOMO) in a BHJ solar cell. On the other hand, it is defined by an average calculation of the acceptor/donor materials properties [7]. The thickness of the ZnO film is variable and the elementary parameters

**Table 1**  
Parameters used in the simulation at T = 300k.

Parameter	ZnO	P3HT :PCBM	PEDOT :PSS
d Thickness (Nm)	variable	250	50
Eg band gap (ev)	3.3	1.27	2.0
$\chi$ electron affinity (ev)	10	3.7	9.0
CB density of state (cm <sup>-3</sup> )	5.7	5.7	2.2 E+15
VB density of state (cm <sup>-3</sup> )	4	4	1.8 E+18
$\mu_n$ electron mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )	$1 \times 10^{+2}$	$10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$
$\mu_p$ hole mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )	$2.5 \times 10^{+1}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
$\epsilon$ dielectric permittivity	4.6	3.5	2.9

used in the simulation are deduced in Table 1 from the references [7,29] and the absorption coefficient as a function of wavelength was taken from Ref. [28]. The solar cell was studied under the solar spectrum AM 1,5 with P = 1000 W/m<sup>2</sup> at a temperature T = 300 K.

**4. Results and discussion**

We simulated a ZnO buffer layer for various thicknesses of 13, 20, 54 and 100 nm. The schematic structure of the solar cell is presented on Fig. 1 and the principal photovoltaic parameters (PV) for the simulated and experimental data are summarized in Tables 2 and 3 respectively. Short-circuit current density (Jsc), open circuit voltage (Voc), fill factor (FF) and power conversion efficiency ( $\eta$ ) are illustrated in Fig. 2.

The main parameters are degraded by increasing the thickness. Jsc (Fig. 2b) goes from 6.75 to 10.70 mA/cm<sup>2</sup>, a decrease of 37%. Voc (Fig. 2a) goes from 0.439 à 0.672v, a decrease of 35%. FF (Fig. 2c) goes from 60.28% à 72.34%, a decrease of 17%. hence, the conversion efficiency (Fig. 2d) goes from 2.34% à 4.88%, a decrease of 52%. The improvement in these parameters was observed for 20 nm ZnO thickness. The increase in Jsc may be due to the increased concentration of defects in the ZnO interfacial layer leading to a decrease in serial resistance and an enhancement in electron collection by the active layer. According to the reference [13], The ZnO layer acts as an optical spacer that can modify the electromagnetic field distribution in the device. The decrease in Voc and PCE for thicker ZnO film can be caused by the existence of an energy barrier at the interface, which prevents a good charge collection. This justifies the J(V) S-shaped curve shown in Fig. 3 [12,31]. However, the loss of FF can be explained by the reduction of the bandgap due to the recombination of the electron-hole pairs, created near the interface, when they transit towards the regions where they become majority carriers leading to a significant increase in series resistance in OPCs [32]. Also, the increase of the thickness buffer layer induces to a diminution of the photo carriers generated number in the layer, which negatively affects the PCE. It has been shown that a thin film of ZnO with a high working function present in the polymeric cathode interface facilitates the injection of electrons from the cathode when a large quantity of holes form in the ITO/polymer interface.

By comparing our results (see Table 2) with those of the references (see Table 3), We can deduce that the improvement in efficiency is probably due to the insertion of interface layers which can favour the collection of charges, the layers thicknesses of materials used in the elaboration of the device and the structure type of realized cell [11,13,14,16,31].

The external quantum efficiency (EQE) for various thicknesses has been carried. The highest incident photon for IPCE electron conversion was obtained for the 20 nm thickness device of ZnO film with 90% at 630 nm as shown in Fig. 4 and decreases with increasing thickness. This is consistent with Jsc's trend. The increment in IPCE shows an enhancement in bandwidth from 400 to 800 nm. As a result, we can see that the increase in the IPCE favours the irradiation of the high wavelength solar cell.

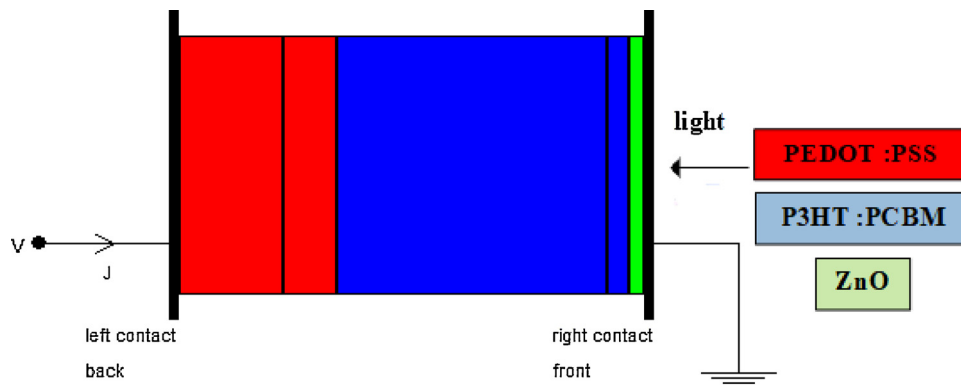


Fig. 1. Schematic structure of the solar cell.

**Table 2**

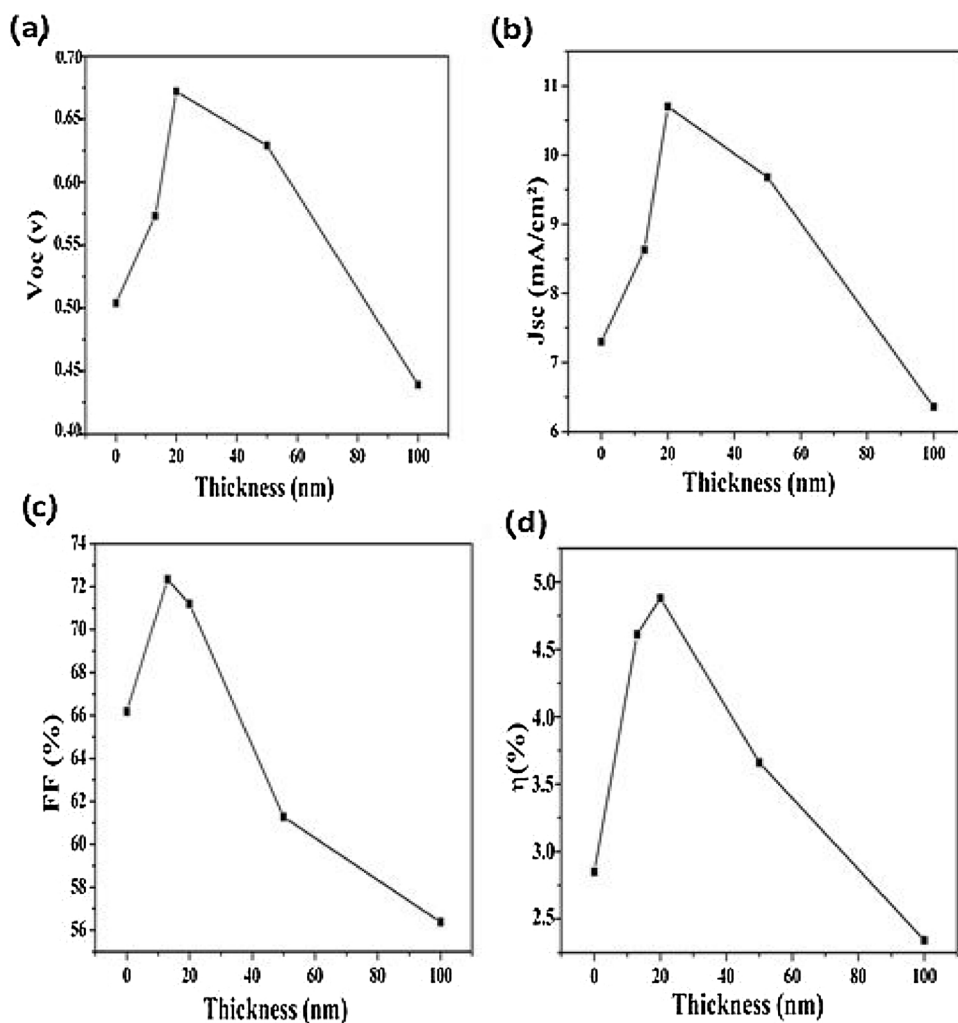
Summary of inverted OSC photovoltaic parameters integrating the ZnO interfacial layer of different thicknesses at T = 300k.

Cells	Voc (v)	Jsc (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	η (%)
No ZnO	0.504	7.89	61.27	2.85
Cell -13 nm	0.669	8.50	72.34	4.61
Cell -20 nm	0.672	10.70	71.20	4.88
Cell -50 nm	0.573	9.94	66.18	3.66
Cell -100 nm	0.439	6.75	60.28	2.34

**Table 3**

References.

Cells	Voc (v)	Jsc (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	η (%)	references
No ZnO	0.540	8.00	67.00	2.54	[29]
No ZnO	0.630	6.89	48.95	2.16	[13]
Cell -20 nm	0.630	7.99	45.73	2.34	[13]
Cell -30 nm	0.538	6.99	56.0	2.14	[30]
Cell -54 nm	0.640	8.67	35.19	1.95	[13]
Cell -100 nm	0.460	4.97	17.60	0.41	[13]



**Fig. 2.** Effect of the ZnO buffer layer thickness on performances of P3HT:PCBM organic solar cell (a) open-circuit voltage (Voc), (b) short-circuit current (Jsc), (c) fill factor (FF) and (d) Efficiency (h).

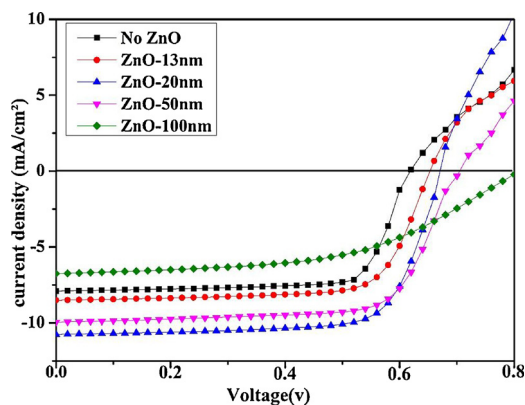


Fig. 3. J–V characteristics of solar cells under illumination for different thicknesses of ZnO.

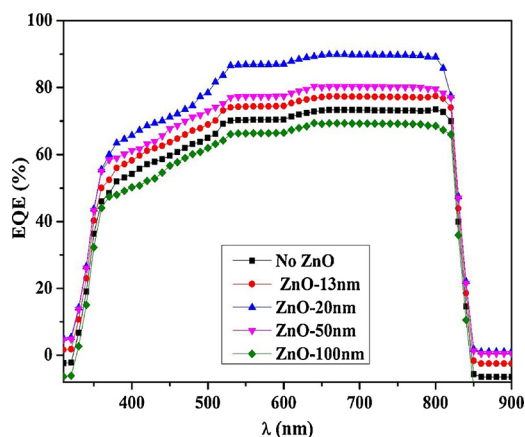


Fig. 4. IPCE of solar cells for different thicknesses of ZnO.

## 5. Conclusion

We studied the impact of ZnO interfacial layer thickness on the performance of P3HT:PCBM inverted organic solar cells. We have found that a thickness of 20 nm of ZnO is necessary to obtain maximum efficiency of the device. Our results are consistent with those in the literature. In addition, this study shows us that buffer layer thicknesses play an important role in improving photogeneration of current by the cell, and therefore increasing conversion efficiency. Beside, the insertion of interfacial layers is prominent to protect the organic layer.

## Acknowledgments

The authors would like to thank Pr. M. Burgelman for providing the SCAPS simulation tool and Dr. S. Khelifi for beneficial help in field of discussion and advice

## References

- [1] H. Yang, C. Gong, G.H. Guai, C.M. Li, Organic solar cells employing electrodeposited nickel oxide nanostructures as the anode buffer layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 101 (2012) 256–261.
- [2] H. Choi, S.-J. Ko, Y. Choi, P. Joo, T. Kim, B.R. Lee, J.-W. Jung, H.J. Choi, M. Cha, J.-R. Jeong, I.-W. Hwang, M.H. Song, B.-S. Kim, J.Y. Kim, Versatile surface plasmon resonance of carbon-dot-supported silver nanoparticles in polymer optoelectronic devices, *Nat. Photonics* 7 (2013) 732–738.
- [3] B. Walker, H. Choi, J.Y. Kim, Interfacial engineering for highly efficient organic solar cells, *Curr. Appl. Phys.* (2017).
- [4] S.K. Hau, H.-L. Yip, K. Leong, A.K.-Y. Jen, Indium tin oxide-free semi-transparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes, *Org. Electron.* 10 (2009) 1401.
- [5] Alberto Gregori, Aurélien Tournebize, Stefan Schumann, Heiko Peisert, Roger C. Hiorns, Thomas Chassé, Christine Lartigau-Dagron, Ahmed Allal, The role of donor polymer and PEDOT:PSS formulation on adhesion processes in inverted organic solar cells, *Energy Mater. Sol. Cells* 174 (2017) 0927–0248.
- [6] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, et al., Solar cell efficiency tables (version 49), *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 25 (2017) 3–13 View at Publisher · View at Google Scholar.
- [7] S.B. Hacène, T. Benouaz, Influence of charge carrier mobility and surface recombination velocity on the characteristics of P3HT:PCBM organic solar cells, *Phys. Status Solidi A Appl. Res.* 211 (2014) 862–868.
- [8] S. Mori, H. Oh-oka, H. Nakao, et al., Organic photovoltaic module development with inverted device structure, *MRS Proceedings* 1737 (2015) View at Publisher ·

View at Google Scholar · View at Scopus.

- [9] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1617–1622.
- [10] M.M. Mandoc, L.J.A. Koster, P.W.M. Blom, Optimum charge carrier mobility in organic solar cells, *J. Appl. Phys.* 90 (2007) 133504–133507.
- [11] J.D. Servaites, M.A. Ratner, T.J. Marks, Organic solar cells: a new look at traditional models, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4410.
- [12] S. Chen, J.R. Manders, S.W. Tsang, F.J. So, Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells, *Mater. Chem.* 22 (2012) 24202.
- [13] Y. Jouane, S. Colis, G. Schmerber, P. Kern, A. Dinia, T. Heiser, Y.-A. Chapuis, Room temperature ZnO growth by rf magnetron sputtering on top of photoactive P3HT: PCBM for organic solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 1953–1958.
- [14] A. Roy, S. Heum Park, S. Cowan, M.H. Tong, S. Cho, K. Lee, A.J. Heeger, Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells, *J. Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 013302.
- [15] H.L. Yip, S.K. Hau, N.S. Baek, K.-Y. Jen, Polymer solar cells that use self-assembled-monolayer-modified ZnO/metals as cathodes, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 193313.
- [16] Youssef Jouane, Silviu Colis, Guy Schmerber, Aziz Dinia, Paul Bazylewski, Gap Soo Chang, Yves-André Chapuis, Impact of sputtered ZnO interfacial layer on the S-curve in conjugated polymer/fullerene based-inverted organic solar cells, *Thin Solid Films* (2014).
- [17] S. Song, J.R. Manders, S.-W. Tsang, F. So, Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24202–24212.
- [18] J. Huang, Z. Yin, Q. Zheng, Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3861–3877.
- [19] P.P. Boix, J. Ajuria, I. Etxebarria, R. Pacios, G. Garcia-Belmonte, J.J. Bisquert, Role of ZnO electron-selective layers in regular and inverted bulk heterojunction solar cells, *Phys. Chem. Lett.* (2011) 2–407.
- [20] C.E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C.M. Amb, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J.R. Reynolds, F. So, High-efficiency inverted dithienogermole–thienopyrrolo-dione-based polymer solar cells, *Nat. Photonics* 6 (2012).
- [21] S. Khelifi, K. Decock, J. Lauwaert, H. Vrielinck, D. Spoltore, F. Piersimoni, J. Manca, A. Belghachi, M. Burgelman, Investigation of defects by admittance spectroscopy measurements in poly (3-hexylthiophene):(6,6)-phenyl C61-butyric acid methyl ester organic solar cells degraded under air exposure, *J. Appl. Phys.* (2011) 110–094509.
- [22] S. Khelifi, E. Voroshazi, D. Spoltore, F. Piersimoni, S. Bertho, T. Aernouts, J. Manca, J. Lauwaert, H. Vrielinck, M. Burgelman, Effect of light induced degradation on electrical transport and charge extraction in polythiophene: fullerene (P3HT:PCBM) solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 120 (2014) 244–252.
- [23] L. Koster, E. Smits, V. Mihailetchi, P. Blom, Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *J. Appl. Phys.* 88 (2006) 052104–052107.
- [24] C.T. Sah, W. Shockley, Electron-hole recombination statistics in semiconductors through flaws with many charge conditions, *Phys. Rev.* 109 (1958) 103.
- [25] A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements, *Chem. Chem. Phys.* 4 (2003) 859.
- [26] D. Spoltore, W.D. Oosterbaan, S. Khelifi, J.N. Clifford, A. Viterisi, E. Palomares, M. Burgelman, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, Effect of Polymer Crystallinity in P3HT:PCBM Solar Cells on Band Gap Trap States and Apparent Recombination Order, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 466–471.
- [27] B. Minnaert, M. Burgelman, Empirical study of the characteristics of current-state organic bulk heterojunction solar cells, *Proc. NUMOS*, (2007), pp. 327–339.
- [28] F. Monestier, et al., Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT: PCBM blend, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 405–410.
- [29] Ibrahim Taibi, Abderrahmane Belghachi, Hamza Abid, Effect of trapping and temperature on the performance of P3HT: PCBM organic solar cells, *Optik* 127 (2016) 8592–8599.
- [30] Meryem Goumri, Bruno Lucas, Bernard Ratier, Mimouna Baitoul, Inverted polymer solar cells with a graphene/poly (3,4-ethylene dioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate)(PEDOT:PSS) hole transport layer, *JEMS-D-18-00107* (2018).
- [31] M. Vogel, S. Doka, C. Breyer, M.C. Lux-Steiner, K. Fostiropoulos, On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2006) 163501.
- [32] B. Muhsin, J. Renz, K.-H. Drue, G. Gobsch, H. Hoppe, Influence of polymer solar cell geometry on series resistance and device efficiency, *Phys. Status Solidi A Appl. Res.* 206 (12) (2009) 2771–2774.