



HAL
open science

Modélisation et simulation des réponses électriques de cellules solaires organiques

Adam Raba

► **To cite this version:**

Adam Raba. Modélisation et simulation des réponses électriques de cellules solaires organiques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg, 2015. Français. NNT : 2015STRAD012 . tel-01214618

HAL Id: tel-01214618

<https://theses.hal.science/tel-01214618>

Submitted on 12 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE DOCTORALE DES MATHÉMATIQUES, SCIENCES
DE L'INFORMATION ET DE L'INGÉNIEUR**

**ICube — Laboratoire des sciences de l'ingénieur,
de l'informatique et de l'imagerie**

THÈSE présentée par :

Adam RABA

soutenance prévue le : **17 avril 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline / Spécialité : Physique et Technologie des Composants

**Modélisation et Simulation des
réponses électriques de cellules
solaires organiques**

THÈSE dirigée par :

Mme CORDAN Anne-Sophie Professeur, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. HIRSCH Lionel Directeur de recherches, université de Bordeaux

M. SIMON Jean-Jacques Maître de Conférence HDR, université d'Aix-Marseille

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. KLEIDER Jean-Paul Directeur de recherches, université Paris-Sud

M. HEISER Thomas Professeur, université de Strasbourg

M. LEROY Yann Maître de Conférence HDR, université de Strasbourg



Remerciements

Mes premiers remerciements vont naturellement à ma Directrice de thèse Anne-Sophie Cordan, ainsi qu'à mon encadrant de thèse Yann Leroy, qui m'ont donné la possibilité d'effectuer cette thèse. Je les remercie pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter, ainsi que pour la liberté dont j'ai disposé pour mener à bien mon travail de modélisation. Merci pour les échanges scientifiques, vos conseils et votre soutien.

Je remercie Lionel Hirsch, ainsi que Jean-Jacques Simon pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Merci également à Jean-Paul Kleider pour avoir présidé le jury et à Thomas Heiser pour son rôle d'examineur.

Merci à Thomas Heiser et Patrick Lévêque pour les discussions que nous avons eues sur l'aspect expérimental de la caractérisation des cellules solaires organiques, ainsi que pour les données fournies sur lesquelles j'ai pu travailler.

Merci à Nicolas Leclerc et Raymond Ziessel pour m'avoir permis d'accéder à des mesures expérimentales d'une cellule composée d'une molécule synthétisée par leur équipe.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance pour avoir eu la possibilité de participer au projet Interreg Rhin-Solar, mené par Thomas Heiser. Ce projet a induit des collaborations avec Markus Kohlstädt et Uli Würfel de l'université de Fribourg (Allemagne).

Je remercie Pedro Granero Secilla, doctorant de l'université de Tarragone, qui a passé 3 mois de sa thèse au sein de notre équipe et avec qui j'ai pu échanger au sujet de la modélisation optique des cellules solaires organiques.

Merci à Morgan Fouesnau pour les échanges à propos de l'algorithme d'extraction de paramètres, ainsi que pour son aide dans la clarification de l'organisation du troisième chapitre.

Merci également à tous les doctorants et personnels non-permanents du campus d'Illkirch et de Cronenbourg avec qui j'ai eu le plaisir de passer du temps : Dumitru Armeanu, Nicolas Chevillon, Cédric Kern, Sadiara Fall, Jérôme Heitz, Yves Gendrault, Damir Aidarkhanov, Olzash Ibraikulov, Alexandre Cheminal, Habib Rebbah et Rexiati Dilimulati.

Finalement, un grand merci à toute ma famille pour son soutien dans les moments difficiles durant cette période, et sans qui je ne serais probablement pas arrivé jusque-là.

Table des matières

Introduction	1
I Les cellules solaires organiques	3
1 Introduction	3
1.1 Bref historique des cellules solaires organiques	3
1.2 Caractérisation des cellules	4
2 Semi-conducteurs organiques	6
3 Photogénération des porteurs libres	9
4 Hypothèses de modélisation	11
4.1 Retour sur le mécanisme	11
4.2 Paramètres par défaut	12
4.3 Dissociation des <i>CT states</i>	13
4.4 Recombinaison des porteurs libres	14
4.5 Mobilité	16
4.6 Contacts	18
5 Modèles existant dans la littérature	19
5.1 Modèles unidimensionnels	19
5.2 Modèles bidimensionnels	21
5.3 Synthèse	23
II Modèle intégral	25
1 Hypothèses générales de modélisation	25
1.1 Mécanisme considéré	25
1.2 Géométrie modélisée	26
2 Les équations du modèle	27
2.1 Répartition des excitons	27
2.2 Répartition des états de transfert de charge (<i>CT states</i>)	29
2.3 Répartition des porteurs libres	30
2.4 Détermination du potentiel électrostatique	32
3 Validation du modèle	33
3.1 Caractéristiques expérimentales	33
3.2 Paramètres expérimentaux	34

3.3	Comparaison avec le modèle	35
4	Comparaison à d'autres approches bidimensionnelles	36
4.1	Les modèles 2D retenus	36
4.2	Résultats et discussions	41
4.3	Bilan des comparaisons	47
5	Synthèse	47
III	Méthode d'extraction de paramètres	49
1	Critère de comparaison entre prédictions et mesures	49
2	Optimisation : trouver le meilleur ajustement du modèle	50
3	Statistique bayésienne et formulation probabiliste	53
4	Optimisations dans le contexte probabiliste	55
4.1	Méthodes MCMC	55
4.2	Échantillonnage d'ensemble et <i>stretch move</i>	56
5	Application à notre modèle	61
5.1	Mise en œuvre	61
5.2	Test dans le cas d'un nombre réduit de paramètres	61
IV	Analyse du comportement théorique du modèle	65
1	Comportement en température	65
1.1	Références expérimentales	66
1.2	Modèle simple	68
1.3	Contacts activés thermiquement	70
1.4	Taux de dissociation	73
1.5	Mobilité gaussienne	78
1.6	Synthèse	81
2	Taux de génération non-uniforme des excitons	82
2.1	Cellules solaires nanostructurées et modèle optique	82
2.2	Cartes de génération des excitons	84
2.3	Réponses électriques	85
2.4	Synthèse	87
V	Résultats liés aux expériences	89
1	Étude d'une molécule peu connue	89
1.1	Présentation	89
1.2	Extraction de paramètres	90
1.3	Discussion	96
2	Étude du comportement en température d'une cellule à base de P3HT:PCBM	97
2.1	Données expérimentales	97
2.2	Protocole d'extraction	100
2.3	Hypothèses dans le cas de P3HT:PCBM	100
2.4	Première extraction de paramètres	101

2.5	Extraction de paramètres pour deux courbes	106
2.6	Extraction avec dépendance en température	108
2.7	Discussion	114
Conclusion		117
A Calcul des flux à l'interface <i>donneur–accepteur</i>		121
1	Cas des excitons	121
2	Cas des trous	125
3	Cas des électrons	125
B Données statistiques pour TB2:PCBM		127
1	Dissociation constante	128
2	Dissociation de type Onsager-Braun	131
C Données statistiques pour P3HT:PCBM		135
Bibliographie		146



Introduction

Avec l'évolution technologique, de plus en plus d'énergie électrique doit être produite pour satisfaire les besoins mondiaux. En France, sa production est principalement assurée par des centrales thermiques et nucléaires. Toutefois, ces méthodes présentent des inconvénients, dont les principaux sont les rejets de gaz à effet de serre et la production de déchets radioactifs. C'est pourquoi le développement d'énergies renouvelables, non polluantes et abordables, s'est révélé nécessaire. Pour les prochaines années, certains pays, dont la France, se sont engagés à produire une plus grande part de leur énergie en utilisant des énergies renouvelables.

En France, en 2014, la majeure partie de l'électricité était produite par des centrales nucléaires (77% de la production totale). Les centrales thermiques ne représentent que 5% de la production, alors que les énergies renouvelables fournissent le reste de la production, dont seulement 1,1% pour le photovoltaïque (12,6% pour l'hydraulique et 3,1% pour l'éolien) [1].

Dans l'optique du développement des énergies renouvelables, le photovoltaïque possède une grande marge de progression. Jusqu'à présent, la majorité des cellules solaires accessibles commercialement est composée de matériaux inorganiques (principalement à base de silicium, mais également de GaAs, CdTe et CIGS), mais de nouveaux matériaux ont été développés. Parmi eux, les composés semi-conducteurs organiques présentent des avantages indéniables. En effet, de part leurs propriétés physiques, ils peuvent être déposés par des méthodes de production par impression sur des rouleaux de substrats flexibles ayant une large surface (procédé dit *roll-to-roll* en anglais), ce qui se traduit par un gain de temps et une réduction des coûts de production. D'autre part, la couleur des semi-conducteurs organiques est aisément modifiable et peut même conduire à des cellules solaires transparentes.

Néanmoins, les résultats obtenus en laboratoire ne sont pas toujours transposables à une production de masse, car les méthodes de fabrication sont différentes. Il reste également le problème de la stabilité à long terme des modules produits, car les matériaux les composant sont très sensibles à l'environnement ambiant sans protection. Actuellement, les records de rendement dépassent 11% pour cette catégorie de cellules fabriquées en laboratoire [2]. Ces cellules nécessitent le mélange de deux semi-conducteurs organiques complémentaires afin d'obtenir des conditions favorables à la génération d'un courant significatif.

Alors que les étapes de formation de charges après l'absorption de photons par un mélange de semi-conducteurs organiques semblent connues, l'amélioration des performances des cellules solaires organiques passe par la compréhension détaillée de ces étapes. Ainsi, la modélisation et la

simulation numérique peuvent se révéler utiles pour l'investigation du mécanisme de génération et de transport de charges, ainsi que pour l'optimisation des cellules.

Cette thèse a justement pour objectif de comprendre ce mécanisme en profondeur dans le cas d'une telle cellule constituée d'un mélange de deux matériaux semi-conducteurs complémentaires. À cette fin, un modèle physique réaliste est proposé et implémenté, en se basant sur les observations expérimentales. Un grand nombre de paramètres contrôlant le mécanisme global et ses différentes étapes, une approche robuste d'extraction de paramètres est développée pour faciliter la confrontation du modèle aux mesures expérimentales à disposition.

Dans le chapitre I, après un bref historique sur le développement des cellules solaires organiques ainsi qu'une présentation des semi-conducteurs organiques au sens large, le mécanisme de création et d'extraction des charges d'une cellule solaire organique est décrit. Les effets du mécanisme peuvent varier selon le choix des hypothèses associées à chaque étape qui le compose. Ces hypothèses sont présentées une à une et leur utilisation dans les modèles existant dans la littérature est alors discutée.

Le chapitre II présente le modèle et les dérivations analytiques associées ayant été développés durant cette thèse. Les différentes équations régissant les grandeurs physiques du modèle ainsi que les conditions aux limites spécifiques y sont détaillées. Le modèle est ensuite confronté à des mesures expérimentales effectuées à différentes intensités lumineuses pour le valider. Deux approches issues de la littérature sont implémentées et leurs évolutions en fonction de la morphologie sont comparées au modèle développé.

On souhaite alors étudier des cellules réelles avec ce modèle. C'est pourquoi le chapitre III est dédié aux méthodes d'extraction de paramètres. Les critères de comparaison ainsi que les méthodes classiques d'ajustement de modèle y sont présentés. Or les méthodes usuelles ne sont pas efficaces dans le cas d'un modèle ayant un grand nombre de paramètres à rechercher pour ajuster une courbe expérimentale. C'est pourquoi, une approche statistique est présentée et utilisée pour un ajustement du modèle par lui-même dans le but de valider l'approche.

Dans le chapitre IV, on cherche tout d'abord à étudier le comportement en température et la dépendance à l'intensité lumineuse de grandeurs caractéristiques issues du modèle. Les effets de différentes hypothèses associées aux étapes du mécanisme de génération et d'extraction de charges y sont étudiés. Dans un second temps, l'effet de la modélisation optique de l'absorption des photons est discuté.

Finalement, dans le chapitre V, la méthode d'extraction de paramètres décrite dans le chapitre III est appliquée aux mesures expérimentales associées à deux mélanges différents de matériaux semi-conducteurs organiques. Dans le cas d'une molécule semi-conductrice peu caractérisée dans la littérature, ayant un rôle de donneur d'électrons, nous proposons un mécanisme de dissociation des charges. Dans le cas d'un polymère semi-conducteur donneur connu, nous tâcherons de reproduire le comportement en température de différentes cellules solaires.

Les cellules solaires organiques

1 Introduction

1.1 Bref historique des cellules solaires organiques

Le début des études concernant les premières cellules organiques remonte aux années 1950, avec la découverte d'une conductivité d'obscurité de certains composés organiques [3], et d'une tension photogénérée pour un cristal simple d'anthracène [4]. À partir de 1965, l'observation de fluorescence dans des cristaux simples d'anthracène [5] a ouvert la voie à l'étude intensive des propriétés de transport dans les petites molécules [6]. Puis une étape importante a été franchie en 1977 avec la découverte de propriétés de conduction dans des polymères conjugués par H. SHIRAKAWA et ses coauteurs [7,8], couronnée par le prix Nobel de Chimie en 2000.

Ainsi, les semi-conducteurs organiques peuvent être classés en deux catégories : les petites molécules et les polymères conjugués. La conductivité de ces deux types de semi-conducteurs provient de la conjugaison, c'est-à-dire de l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone, comme nous le verrons un peu plus loin dans la section 2.

Les premières cellules solaires organiques, constituées d'un seul matériau organique compris entre deux électrodes dont les travaux de sortie sont différents, n'avaient qu'un faible rendement de conversion très inférieur à 1% [9]. En effet, la lumière absorbée dans les matériaux organiques génère des paires électron-trou, ou excitons, fortement liées (énergie de liaison comprises entre 0,3 et 0,6 eV environ) en raison de la constante diélectrique faible (de l'ordre de 3 à 5) [10,11]. Or il s'avère que ni l'énergie thermique disponible, ni le champ électrique engendré par les travaux de sortie différents des électrodes, ne suffisent à séparer ces paires en charges libres. Une autre possibilité est de pouvoir dissocier les excitons au niveau des électrodes qui doivent alors se trouver à une distance inférieure à la longueur de diffusion des excitons (moins de 20 nm). Toutefois l'épaisseur de l'échantillon étant bien supérieure à cette longueur de diffusion, la majeure partie des excitons est perdue par recombinaison (décroissance de la paire électron-trou vers l'état fondamental).

En 1986, C. W. TANG [12] a élaboré une cellule solaire organique comportant une deuxième couche de semi-conducteur organique. La structure est celle d'une hétérojonction planaire. Le fait de réunir deux matériaux organiques différents au sein d'une même cellule, l'un donneur et l'autre accepteur d'électrons, a permis d'augmenter le rendement de conversion, même s'il restait faible (~1%). L'interface plane entre les deux types de matériaux *donneur* et *accepteur* favorise

la séparation des excitons, avec le trou restant dans le domaine *donneur* et l'électron passant dans le domaine *accepteur*, comme nous le verrons plus en détail dans la section 3. En revanche, l'un des inconvénients majeurs d'une telle cellule bi-couche est qu'il faut une épaisseur du matériau qui absorbe la lumière incidente (en général le matériau *donneur*) d'environ 100 nm pour une absorption optimale, alors que la longueur de diffusion des excitons n'est que de l'ordre de 10 nm. Seule une petite fraction d'excitons peut donc parvenir à l'interface entre les matériaux *donneur* et *accepteur*, ce qui limite l'efficacité du mécanisme et conduit au faible rendement observé.

Dans les années 1990, une nouvelle structure de cellule a émergé, basée sur un mélange de matériaux *donneur* et *accepteur* qui s'interpénètrent et dans lequel l'interface entre *donneur* et *accepteur* n'est plus plane mais répartie spatialement [13–15]. Il s'agit de cellules solaires organiques à hétérojonction en volume (ou *Bulk Heterojunction* en anglais) [16–18]. Cette étape a marqué un tournant important, car les excitons créés se trouvant plus proches d'une telle interface, leur taux de dissociation est bien plus élevé que dans le cas d'une hétérojonction planaire (pas loin de 100%) et la génération de paires électron-trou est donc plus efficace. Parmi les matériaux utilisés pour la couche active dans les cellules solaires BHJ, les polymères et molécules semi-conducteurs ont suscité un énorme engouement depuis une dizaine d'années.

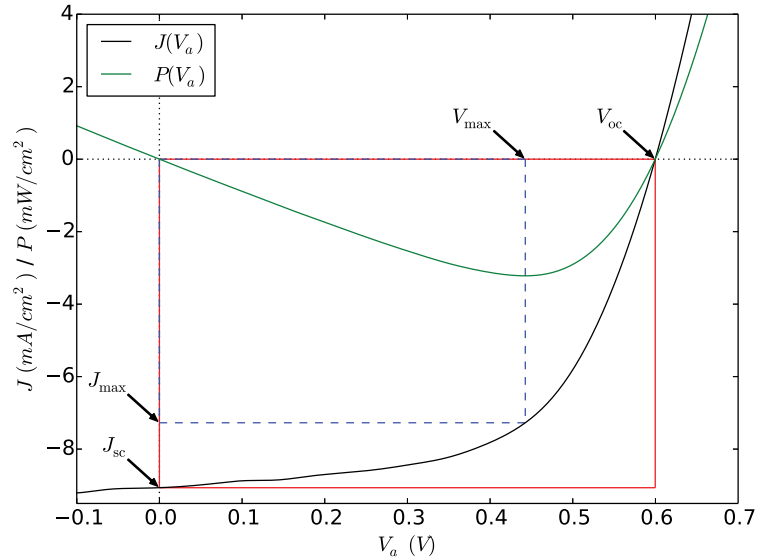
Différentes techniques sont utilisées pour la synthèse des couches actives : par exemple la co-évaporation de petites molécules conjuguées ou le *spin-coating* de mélanges polymère-fullerène en solution, le polymère étant le donneur d'électrons et le fullerène (par exemple, le buckminsterfullerène C60 [19]) ou ses dérivés étant l'accepteur d'électrons. Toutefois, malgré une activité de recherche intense, il reste des obstacles, en particulier la séparation complète de la paire électron-trou après dissociation de l'exciton à l'interface ainsi que le transport des charges libres à travers un système désordonné. Certes, les rendements de conversion ont été améliorés au cours des années : 1% en 1986 [12], 2,5% en 2001 [16], 7,4% en 2010 [20] et plus de 10% en 2014 [21]. Ces améliorations sont fortement liées à une meilleure adéquation entre le spectre d'absorption du mélange *donneur-accepteur* et la lumière du soleil [22], et au choix de matériaux et de morphologie de la couche active [23].

1.2 Caractérisation des cellules

L'évaluation des performances des cellules solaires organiques est identique à celle des cellules photovoltaïques plus classiques (à base de matériaux inorganiques par exemple). Les principaux critères de performance s'obtiennent généralement à partir de la caractéristique courant-tension (courbe $J-V$) de la cellule sous illumination. La réponse en courant (ou en densité de courant, J) des cellules en fonction de la tension V_a appliquée à leurs bornes est en effet représentative de ce qui peut être extrait de la cellule en fonctionnement. Afin de comparer les critères de performance de différentes cellules entre elles, l'illumination utilisée lors de telles mesures doit être normalisée : elle est choisie équivalente au rayonnement du soleil dans nos latitudes ¹

1. On utilise généralement le spectre solaire au niveau du sol, dont la référence est identifiée sous la dénomination spectre AM1.5G (voir <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>).

FIGURE 1 – Exemple de caractéristique J - V expérimentale obtenue à partir d'une cellule solaire organique typique (courbe noire). La puissance correspondante à chaque tension appliquée V_a est tracée en vert. Les grandeurs électriques permettant d'évaluer les performances de la cellule sont indiquées sur la courbe : la densité de courant de court-circuit J_{SC} , la tension en circuit ouvert V_{OC} , ainsi que la densité de courant J_{max} et la tension V_{max} associées au maximum de puissance délivrée par la cellule.



La figure 1 donne un exemple de caractéristique J - V obtenue expérimentalement par une cellule solaire organique (courbe noire). La puissance en fonction de la tension appliquée V_a est également tracée en vert. Les grandeurs caractéristiques à la base de la quantification des performances d'une cellule photovoltaïque y sont définies. On y trouve :

- J_{SC} : la densité de courant de court-circuit (*Short-Circuit current density* en anglais), qui correspond au courant obtenu sous illumination en l'absence de tension appliquée (c'est à dire pour $V_a = 0$ V).
- V_{OC} : la tension en circuit ouvert (*Open-Circuit voltage* en anglais), qui correspond à la tension à laquelle la densité de courant sous illumination s'annule.
- V_{max} et J_{max} : respectivement la tension et la densité de courant associées au maximum de puissance délivrée par la cellule sous illumination (correspondant au minimum de la courbe verte sur la figure 1).

De ces grandeurs électriques, on peut extraire le facteur de forme FF de la cellule (*Fill Factor* en anglais), qui donne le rapport entre la puissance maximale réelle de la cellule ($P_{max} = V_{max} J_{max}$) et la puissance maximale idéale ($P_{idéale} = V_{OC} J_{SC}$). Il est calculé en faisant le rapport entre l'aire du rectangle délimité par V_{max} et J_{max} (rectangle en pointillés bleus) et l'aire du rectangle délimité par J_{SC} et V_{OC} (rectangle rouge) sur la figure 1 :

$$FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{OC} J_{SC}}. \quad (I.1)$$

Finalement, le rendement de conversion η de la cellule peut être déduit des grandeurs précédentes à l'aide de la relation :

$$\eta = FF \frac{(-J_{SC}) V_{OC}}{P_{lum}} \quad (I.2)$$

où P_{lum} est la puissance lumineuse incidente utilisée lors de la mesure.

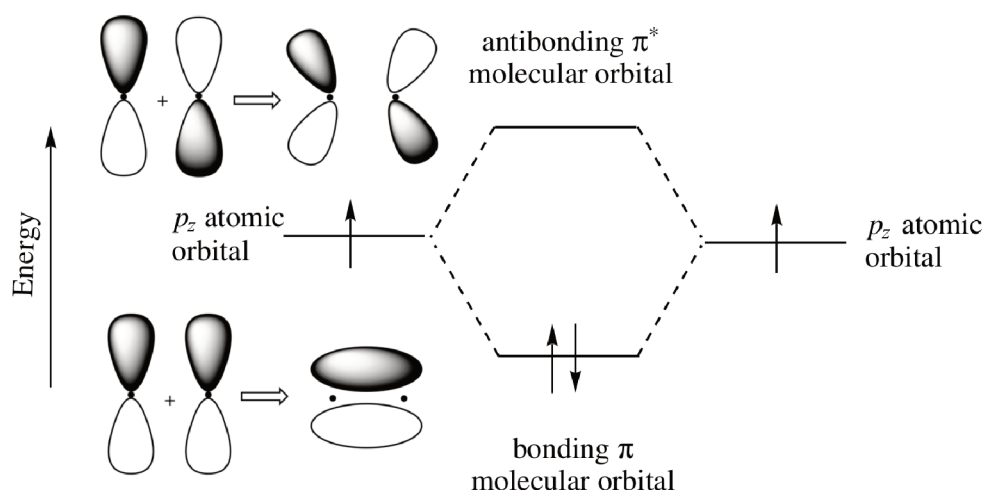


FIGURE 2 – Formation d'une liaison π à partir de la mise en commun de deux orbitales $2p_z$. Le diagramme en énergie illustre la levée de dégénérescence associée à la formation des orbitales moléculaires π et π^* . Les deux schémas expliquent la différence entre orbitales moléculaires liante π (bas) et anti-liante π^* (haut). (Adapté de Réf. [25], Fig. 2.7.)

2 Semi-conducteurs organiques

À la différence des matériaux semi-conducteurs inorganiques, les semi-conducteurs organiques ne se limitent pas à des atomes simples ou à des alliages, mais ils sont constitués de composants chimiques (molécules, polymères). Par conséquent, même si un certain nombre de similitudes existe — d'où l'utilisation de la terminologie *semi-conducteur* — les phénomènes à l'origine des propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques sont différents.

La conductivité des semi-conducteurs à base de carbone provient essentiellement de l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone², que l'on appelle aussi *conjugaison*. La configuration électronique de l'état fondamental de l'atome de carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$, mais la configuration électronique excitée $1s^2 2s^1 2p^3$, d'énergie très proche, est la plus courante avec quatre électrons célibataires [24]. Les orbitales atomiques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ forment trois orbitales hybrides sp^2 , et chaque orbitale sp^2 d'atomes de carbone voisins contribue, par recouvrement, à une liaison σ . Ces trois liaisons covalentes σ se situent dans un même plan et assurent la stabilité de la molécule. Les densités électroniques associées sont fortement localisées et ne contribuent donc pas au transport de charges. Quant à la quatrième orbitale atomique $2p_z$, elle est perpendiculaire à ce plan. Le recouvrement des orbitales atomiques $2p_z$ de deux atomes de carbone voisins donne lieu à une liaison π , caractérisée par une délocalisation des charges le long de la molécule, à l'origine de la conductivité dans ces composés organiques. La liaison π comporte une orbitale moléculaire liante π et une orbitale moléculaire anti-liante π^* d'énergies distinctes, résultant de la levée de dégénérescence de l'énergie associée aux deux orbitales $2p_z$ mises en commun, comme indiqué sur la figure 2.

2. Cette alternance peut également être obtenue entre atomes de carbone et un atome substitutif tel que l'azote, le soufre ou l'oxygène.

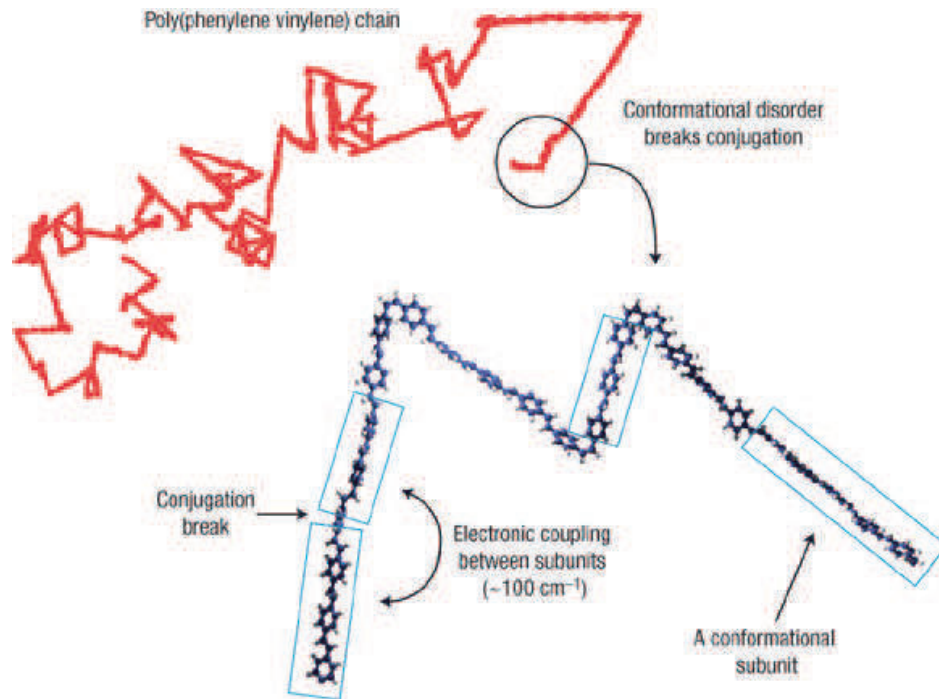


FIGURE 3 – Conformation complexe d'un polymère obtenue par simulation numérique (en rouge). Un zoom sur l'une des extrémités du polymère permet de visualiser les rotations du plan de la molécule (plan des cycles de carbone). Lorsque le plan de la molécule change, il y a rupture de conjugaison. Les cadres bleus identifient différentes unités de conjugaison de tailles variables. (Source : Réf. [26], Fig. 7.)

Dans le cas d'une molécule simple dans son état fondamental, comme la molécule d'éthylène par exemple, l'orbitale liante est la dernière orbitale moléculaire occupée (ou *Highest Occupied Molecular Orbital* en anglais, noté dans la suite HOMO), et l'orbitale anti-liante est la première orbitale moléculaire non occupée (ou *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* en anglais, noté dans la suite LUMO). Dans le cas de molécules plus complexes, les différentes orbitales π et π^* donnent lieu à deux successions de niveaux correspondant aux orbitales moléculaires liantes et anti-liantes, à partir desquelles on détermine les niveaux HOMO et LUMO de la molécule. La différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO est définie comme le gap d'énergie de la molécule, et peut être reliée aux propriétés optiques de celle-ci.

L'alternance de liaisons simples (liaisons σ) et doubles (liaisons σ et π) entre atomes de carbone est nécessaire pour constituer de petites molécules ou des polymères ayant des propriétés semi-conductrices. En général, une chaîne de polymères conjugués ne forme pas une structure linéaire ou allongée, mais elle adopte plutôt une conformation enroulée et désordonnée, avec des ruptures de conjugaison [26], comme on peut le voir sur la figure 3. Par conséquent, la chaîne est composée de sous-unités, ou unités de conjugaison [27], différentes les unes des autres. Chacune d'entre elles est caractérisée par sa longueur de conjugaison (nombre de monomères qui la composent), ainsi que par ses niveaux d'énergie discrets et son gap d'énergie qui sont liés à la longueur de conjugaison. L'ensemble des unités de conjugaison contribue à former une distribution des niveaux d'énergie HOMO et LUMO, que l'on peut supposer gaussienne. Dans le cas de petites molécules, on retrouve également une distribution gaussienne des niveaux d'énergie HOMO et LUMO, essentiellement car ces derniers sont sensibles à l'environnement local de chaque molécule.

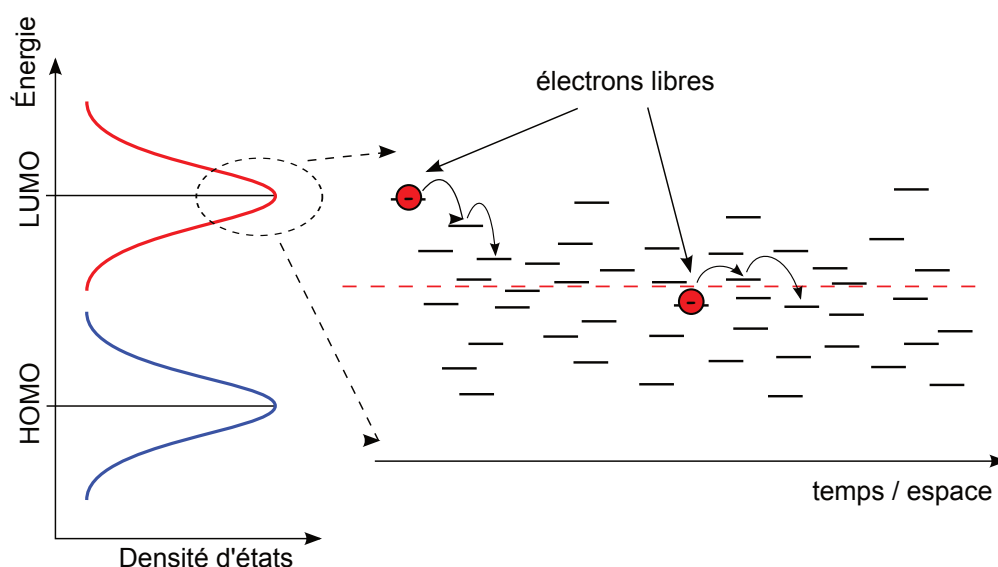


FIGURE 4 – Distribution gaussienne des niveaux HOMO et LUMO associés à un matériau semi-conducteur organique. Le zoom sur le centre de la distribution LUMO permet de visualiser la répartition spatiale des sites localisés correspondant aux différentes énergies. Les électrons libres du matériau sont transportés par saut d'un site voisin à l'autre.

Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, un constituant (molécule ou polymère) transportant préférentiellement des trous par l'intermédiaire de son niveau HOMO est de type *donneur* alors que celui transportant préférentiellement des électrons via son niveau LUMO est appelé *accepteur*. Par extension, un matériau sera *donneur* ou *accepteur* selon qu'il est constitué de composés de type *donneur* ou *accepteur*.

Le transport de charges au sein des matériaux semi-conducteurs organiques est facilité par la présence des unités de conjugaison³. Cependant, d'un point de vue microscopique, le transport est principalement contrôlé par le transfert des charges entre ces unités de conjugaison, pouvant être vues comme des sites localisés. Les niveaux LUMO (ou HOMO) de ces différents sites sont distribués selon une gaussienne dans l'espace des énergies, mais ces mêmes sites sont par ailleurs répartis aléatoirement dans le matériau [27–29], comme illustré sur la figure 4. Les propriétés de transport résultent donc du désordre énergétique et spatial associés aux sites localisés ainsi qu'au couplage existant entre les différentes unités de conjugaison. Ce couplage, généralement faible, donne lieu à des transferts tunnel entre les sites : le transport s'apparente alors à un transport par sauts.

D'un point de vue macroscopique, afin de pouvoir se servir des équations de transport usuelles de convection–diffusion, un matériau semi-conducteur organique est caractérisé par une mobilité pouvant dépendre de manière plus ou moins complexe de paramètres extérieurs (voir § 4.5). Néanmoins, c'est principalement le mécanisme de transport microscopique (par sauts) qui explique les différences importantes observées dans l'ordre de grandeur des mobilités entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques.

3. Sous cette terminologie, on inclue ici également les petites molécules conjuguées.

3 Photogénération des porteurs libres

Pour obtenir un courant électrique à partir d'un flux lumineux incident, il faut pouvoir générer des paires électron-trou (ou excitons) dans la couche active de la cellule à partir de photons incidents, et être en mesure d'extraire les charges ainsi créées à différentes électrodes. Comme on l'a abordé plus haut, l'extraction des charges nécessite de dissocier l'électron et le trou composant un exciton, et donc d'outrepasser l'énergie de liaison relativement élevée associée à cette paire (de l'ordre de 0,3 eV), les matériaux organiques utilisés ayant de faibles constantes diélectriques [10,11].

En pratique, la dissociation des excitons — impossible par simple agitation thermique à température ambiante ($k_B T \approx 0,026$ eV à 300 K) — semble favorisée par l'utilisation, au sein de la couche active, de différents matériaux semi-conducteurs correctement choisis, c'est à dire ayant chacun des niveaux HOMO et LUMO susceptibles de réduire l'énergie de liaison des excitons en permettant à l'une des deux espèces qui les composent de changer de matériau [29–31].

Ainsi, dans les cellules solaires à base de matériaux semi-conducteurs organiques, le mécanisme de création des charges libres peut être décomposé en différentes étapes successives. [29,31], résumées sur la figure 5.

Dans un premier temps, étape (i), les photons ayant une énergie supérieure au gap optique du matériau sont absorbés pour former des excitons (paires électron-trou). Généralement ces derniers sont majoritairement créés dans le matériau *donneur* [32,33], mais il n'y a pas de restriction, cela dépend essentiellement des propriétés des semi-conducteurs organiques utilisés. Les excitons ainsi formés possèdent une énergie de liaison de l'ordre de 0,3 eV, trop importante pour qu'ils puissent être dissociés par simple agitation thermique. Ils doivent donc d'abord diffuser, étape (ii), vers une interface entre deux matériaux possédant les caractéristiques adéquates pour permettre leur dissociation.

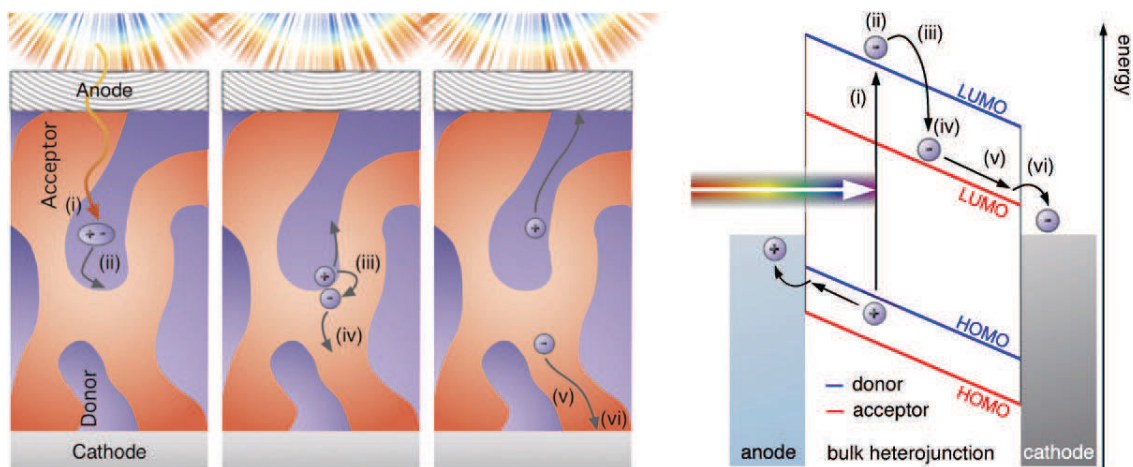


FIGURE 5 – Mécanisme de photogénération de porteurs de charges dans une cellule solaire organique. À gauche : point de vue cinétique, à droite : schéma d'énergie simplifié (les énergies de liaison ne sont pas représentées). La description des étapes (i) à (vi) est donnée dans le texte. (Source : Réf. [29], Fig. 3.)

Une fois l'interface atteinte, les électrons composant les excitons sont transférés dans le matériau *accepteur*, étape (iii), le niveau LUMO y étant plus favorable (voir schéma de droite, Fig. 5). Les paires électron-trou ainsi obtenues, à cheval entre deux matériaux, sont couramment appelées états de transfert de charge (*Charge Transfer states* en anglais, notés pas la suite *CT states*). Dans cette configuration, il persiste encore une interaction coulombienne entre les deux espèces de porteurs, mais celle-ci est plus faible que pour les excitons. Par conséquent, le champ électrique interne local peut alors suffire à dissocier les *CT states* en charges libres, étape (iv).

Finalement, les électrons dans le matériau *accepteur*, ainsi que les trous dans le matériau *donneur*, sont transportés, étape (v), par un phénomène de conduction-diffusion. Les charges aboutissent alors aux électrodes du dispositif, étape (vi), où elles sont enfin extraites et peuvent contribuer au courant électrique.

L'un des avantages des cellules solaires organiques, par rapport à leurs équivalents inorganiques, est que l'absorption de plus de 90% de la puissance lumineuse incidente se fait sur des épaisseurs de l'ordre de 100 à 200 nm, alors qu'il faut utiliser des épaisseurs de couche active supérieures à 10 μm pour obtenir une absorption similaire avec le silicium.

Cependant, afin de générer efficacement des charges dans les cellules organiques, il faut que la plupart des excitons créés atteigne une interface entre les matériaux *donneur* et *accepteur* pour être en mesure de se dissocier. La longueur moyenne de diffusion des excitons étant de l'ordre de la dizaine de nanomètres, une grande partie de ces derniers peut disparaître avant même d'atteindre une interface, si la couche active n'est pas correctement élaborée [32,33].

Par conséquent, les cellules solaires organiques sont basées sur une morphologie particulière de la couche active qui permet d'optimiser la distance de diffusion des excitons, tout en favorisant l'extraction des charges libres. Idéalement, la morphologie recherchée peut se schématiser comme indiqué sur la figure 6a, avec une succession horizontale de domaines *donneur* et *accepteur*, chaque domaine ayant quelques dizaines de nanomètres de largeur (ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons). Verticalement, chaque domaine est en contact avec l'électrode favorisant l'extraction du porteur correspondant. En pratique, l'élaboration d'une telle couche active n'est pas aisée, et c'est un mélange des deux matériaux qui est utilisé comme couche active, donnant lieu à une morphologie plus désordonnée, comme indiqué sur la figure 6b. On parle généralement

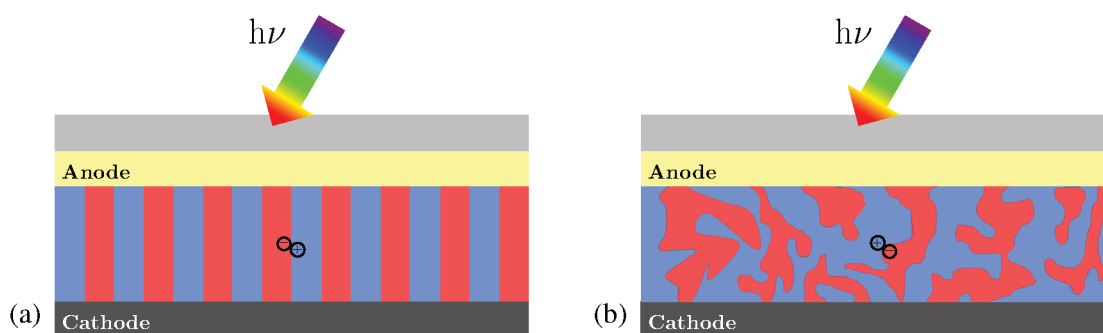


FIGURE 6 – (a) Structure idéale d'hétérojonction en volume. (b) Structure aléatoire couramment obtenue pour les cellules solaires organiques.

d'hétérojonction en volume (*Bulk Heterojunction* en anglais, noté par la suite BHJ) pour les couches actives de ce type [31,34–36].

4 Hypothèses de modélisation

La section précédente a présenté le mécanisme de photogénération des porteurs libres dans la couche active d'un point de vue qualitatif. Dans cette section, nous allons revenir de manière plus quantitative sur le mécanisme et discuter plus en détail les différentes hypothèses avancées par la communauté scientifique pour chacune des étapes du mécanisme de génération des charges libres dans la couche active.

4.1 Retour sur le mécanisme

Le mécanisme présenté à la figure 5 est schématisé à la figure 7 sous la forme d'une *équation bilan*. Les étapes sont exactement les mêmes que précédemment, mais les grandeurs physiques influençant chaque étape y ont été spécifiées.

La création des excitons, étape (i), résulte de l'interaction des photons avec le matériau semi-conducteur organique considéré. Elle est par conséquent sensible aux caractéristiques optiques de ce dernier (spectre d'absorption, indice optique, ...). D'autre part, la modulation spatiale du nombre d'excitons créés est quant à elle sensible à la géométrie de la cellule, les épaisseurs mises en œuvre étant de l'ordre de la centaine de nanomètres : les phénomènes d'interférences optiques peuvent y être importants. Dans le mécanisme, ces effets sont pris en compte par l'intermédiaire d'un taux de génération G_χ des excitons dans la couche active, provenant essentiellement d'une modélisation optique de la cellule [10,37–39].

La migration des excitons au sein du matériau ayant vu leur apparition, étape (ii), est contrôlée microscopiquement par des phénomènes complexes de transferts d'énergie (cascades d'énergie, transferts d'énergie de type Föster ou encore Dexter) [40–42] dont les effets sont reproduits macroscopiquement par un phénomène de diffusion, caractérisé par la constante de diffusion D_χ . Par ailleurs, au cours de leur migration, les excitons peuvent interagir avec leur environnement

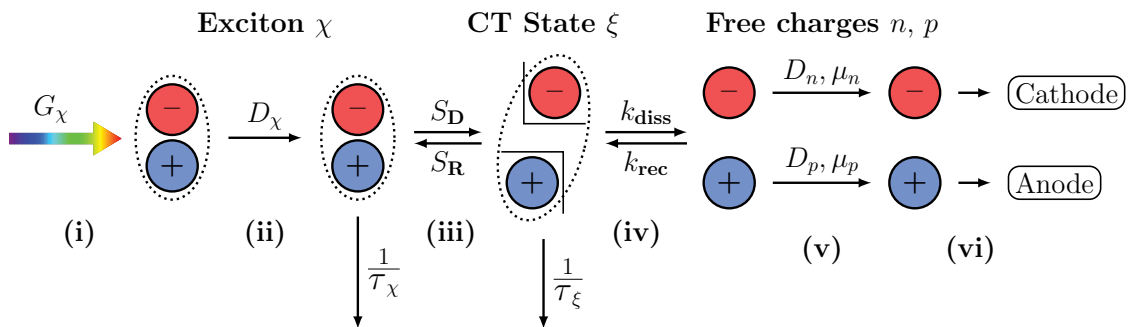


FIGURE 7 – Schéma de synthèse du mécanisme de photogénération des porteurs libres intervenant dans une cellule solaire organique. Le mécanisme met en œuvre un état de transfert de charge (CT state) comme état intermédiaire entre excitons et charges libres. Les différentes grandeurs physiques intervenant dans le processus sont indiquées (voir le texte pour les détails).

local pour finalement disparaître. Ces derniers ont donc une durée de vie finie, donnée par le temps caractéristique τ_x . Ces deux grandeurs permettent de définir une longueur de diffusion L_x des excitons dans le matériau *via* la relation

$$L_x = \sqrt{D_x \tau_x}. \quad (I.3)$$

C'est cette longueur caractéristique qui impose la taille des domaines *donneur* et *accepteur* recherchés pour la couche active idéale (voir Fig. 6).

Lorsque les excitons atteignent un autre matériau semi-conducteur, des *CT states* peuvent être créés à cette interface, étape (iii). Ce processus est réversible : il est contrôlé par le taux de dissociation S_D des excitons et par le taux de recombinaison S_R des *CT states*. Les *CT states* ainsi générés sont piégés à l'interface entre matériaux *donneur* et *accepteur*, les électrons et les trous restant en interaction coulombienne bien qu'étant dans des matériaux distincts [31,43–45] : ils ne peuvent alors plus migrer le long de l'interface.

Les *CT states* ne sont pas seulement en compétition avec les excitons, ils le sont également avec les charges libres, étape (iv), *via* un processus lui aussi réversible. Le taux de dissociation k_{diss} contrôle l'apparition des charges libres à partir des *CT states* de l'interface, alors que k_{rec} contrôle la recombinaison des porteurs libres. Finalement, ici aussi l'interaction avec l'environnement local induit une durée de vie finie des *CT states*, donnée par un temps caractéristique τ_ξ .

Les électrons et trous libres créés à l'étape précédente sont alors en mesure d'être transportés dans leurs matériaux respectifs par un phénomène de conduction–diffusion, étape (v). Là encore, les grandeurs physiques considérées reproduisent macroscopiquement les effets des phénomènes microscopiques à l'origine du transport des charges dans les matériaux semi-conducteurs. Il s'agit essentiellement de la constante de diffusion des électrons D_n , de la constante de diffusion des trous D_p , ainsi que de leurs mobilités respectives μ_n et μ_p .

Lorsque l'on s'intéresse aux charges libres, on ne considère pas leurs temps de vie, ces derniers étant grands devant le temps nécessaire pour extraire les charges au niveau des électrodes de la cellule, étape (vi).

4.2 Paramètres par défaut

Parmi les différents paramètres intervenant dans le mécanisme donné à la figure 7, nombre d'entre eux sont difficiles à mesurer voire même à évaluer qualitativement. Dans ces conditions, l'hypothèse la plus simple consiste à négliger l'effet de l'environnement du processus étudié sur les paramètres le caractérisant : indépendance à la température T du système, au champ électrique local $\vec{\mathcal{E}}$, à la concentration des espèces présentes, etc.

L'approche élémentaire consiste alors à considérer les différents paramètres comme constants, caractéristiques du matériau auquel ils sont associés. Cette approche peut s'appliquer à l'ensemble des paramètres mis en jeu dans le mécanisme de photogénération de charges libres de la figure 7, même si, comme on va le voir dans la suite, certains d'entre eux peuvent être caractérisés plus finement, ajoutant ainsi des dépendances supplémentaires.

4.3 Dissociation des *CT states*

4.3.1 Dissociation activée thermiquement

Mis à part l'approche élémentaire consistant à définir la dissociation sous forme d'une constante, on peut considérer que la dissociation des *CT states* suit une loi d'activation thermique (de type loi d'Arrhénius) qui s'exprime sous la forme :

$$k_{\text{diss}} = k_{\text{diss},0} \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right), \quad (\text{I.4})$$

où $k_{\text{diss},0}$ est le taux de dissociation maximal, E_B est l'énergie de liaison des *CT states*, k_B la constante de Boltzmann, et T la température du système.

4.3.2 Dissociation dipolaire

Comme les *CT states* sont composés de deux charges liées par une interaction coulombienne, la présence d'un champ électrique peut avoir un effet sur l'énergie de liaison entre les électrons et les trous [46]. On peut alors considérer les *CT states* comme un dipôle subissant les effets d'un champ électrique. Ainsi, en supposant que chaque charge peut échapper à cette énergie de liaison uniquement dans le matériau dans lequel elle est située, J. BARKER et ses coauteurs (Réf. [47]) décrivent le taux de dissociation des *CT states* en fonction du champ électrique local $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E} \cdot \vec{n}$ (où \vec{n} est le vecteur normal dirigé vers le domaine *accepteur*) par :

$$k_{\text{diss}}(\mathcal{E}) = \begin{cases} k_{\text{diss},0} \frac{1}{M} \left[\frac{1}{M} + \exp(M) \left(1 - \frac{1}{M}\right) \right], & \text{pour } \mathcal{E} < 0, \\ k_{\text{diss},0} \frac{4}{N} \left(1 - \exp\left(-\frac{N}{4}\right)\right), & \text{pour } \mathcal{E} > 0, \end{cases} \quad (\text{I.5})$$

où

$$M = \frac{q}{k_B T} \sqrt{\frac{-q\mathcal{E}}{\pi\epsilon}} \quad \text{et} \quad N = \frac{q^3 \mathcal{E}}{\pi\epsilon (k_B T)^2} \quad (\text{I.6})$$

Ci-dessus, on a noté ϵ la permittivité du matériau, q la charge élémentaire. La convention de signe pour le champ électrique interne \mathcal{E} suppose que le vecteur d'orientation du champ électrique \vec{n} est aligné avec le champ électrique créé par le dipôle correspondant à un *CT state*. Cette expression du taux de dissociation entraîne une amélioration de la dissociation pour des champs électriques négatifs (opposés à l'attraction des charges entre elles) et une diminution de la dissociation pour des champs positifs (poussant les charges l'une vers l'autre).

4.3.3 Dissociation de type Onsager-Braun

Une autre approche de dissociation est plus couramment utilisée dans la littérature. En effet, comme les milieux organiques possèdent une faible constante diélectrique, il existe des similarités entre les effets observés dans ces milieux et les solutions ioniques. Ainsi, cette approche considère que les *CT states* se comportent comme des ions. Elle provient des travaux réalisés en 1984 par

C. L. BRAUN [48], étendant aux espèces ayant des durées de vie finies l'approche initialement développée par L. ONSAGER en 1938 [49] pour décrire la dissociation des ions en phase gazeuse en présence d'un champ électrique local $\vec{\mathcal{E}}$. Le taux de dissociation des *CT states* suit alors une expression dite d'Onsager-Braun. Elle fut introduite par L. KOSTER dans l'optique d'une modélisation du mécanisme de génération des charges dans une cellule solaire organique avec des équations de conduction–diffusion [50]. Le raisonnement suivi par C. L. BRAUN conduit à un taux de dissociation des *CT states* donné par l'expression :

$$k_{\text{diss}}(\mathcal{E}) = \frac{3 k_{\text{rec}}}{4\pi a^3} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \frac{J_1\left(2\sqrt{-2b(\mathcal{E})}\right)}{\sqrt{-2b(\mathcal{E})}}, \quad (\text{I.7})$$

où k_{rec} est la constante de recombinaison des porteurs libres (voir section suivante), $E_a = q^2/4\pi\epsilon a$ est l'énergie coulombienne associée aux *CT states* constitués d'un électron et d'un trou séparés d'une distance a l'un de l'autre, et $J_1(x)$ est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 1. Dans l'équation (I.7), le paramètre $b(\mathcal{E})$ dépend du module du champ électrique local $\mathcal{E} = \|\vec{\mathcal{E}}\|$ selon l'expression :

$$b(\mathcal{E}) = \frac{q^3 \mathcal{E}}{8\pi\epsilon(k_B T)^2}. \quad (\text{I.8})$$

4.4 Recombinaison des porteurs libres

Il existe plusieurs approches pour décrire la disparition des charges dans le système. Dans cette partie, les phénomènes de recombinaison les plus courants des milieux semi-conducteurs organiques vont être discutés.

4.4.1 Recombinaison bimoléculaire constante

Le premier mécanisme, et le plus évident, est la recombinaison des électrons du domaine *accepteur* avec les trous du domaine *donneur* au niveau de l'interface entre les matériaux. La loi d'évolution la plus simple consiste à utiliser un paramètre de recombinaison bimoléculaire indépendant des autres paramètres du système, à l'exception des densités de charges. Ainsi, le taux de charges recombinées à l'interface, noté R , s'exprime sous la forme :

$$R = k_{\text{rec}} np, \quad (\text{I.9})$$

où n (respectivement p) est la densité d'électrons (resp. de trous) à l'interface.

4.4.2 Recombinaison bimoléculaire de Langevin

Les semi-conducteurs organiques, caractérisés par une faible constante diélectrique, ont un comportement similaire aux ions pour la dissociation des *CT states* : une autre possibilité envisagée pour décrire le mécanisme de recombinaison des charges provient de la description de la recombinaison des ions en phase gazeuse par P. LANGEVIN [51]. Le taux de recombinaison total

conserve la forme (I.9), mais avec un paramètre de recombinaison k_{rec} qui devient dépendant des mobilités des porteurs. Celui-ci s'exprime sous la forme suivante :

$$k_{\text{rec}} = \frac{q \langle \mu \rangle}{\langle \epsilon \rangle}, \quad (\text{I.10})$$

où $\langle \mu \rangle$ est la valeur moyenne des mobilités des trous et des électrons se recombinant et $\langle \epsilon \rangle$ la constante diélectrique moyenne des matériaux à l'interface.

Cependant, lorsque ce paramètre est utilisé dans des simulations modélisant des résultats expérimentaux grâce à des équations de conduction–diffusion, l'expression (I.10) semble surestimer la valeur du taux de recombinaison. Sur cette base, étant donné que le mécanisme de recombinaison se fait toujours par paire (les deux types de porteurs doivent arriver à l'interface pour activer une éventuelle recombinaison), une possibilité est de considérer que c'est le porteur le moins rapide qui va ralentir la recombinaison. C'est pourquoi, L. KOSTER et ses coauteurs proposent que ce paramètre s'exprime sous la forme [52] :

$$k_{\text{rec}} = \frac{q \min(\mu_n, \mu_p)}{\langle \epsilon \rangle}, \quad (\text{I.11})$$

où μ_n est la mobilité des électrons et μ_p celle des trous.

Une étude expérimentale visant à déterminer ce taux de recombinaison a néanmoins montré qu'il peut prendre des valeurs inférieures de plusieurs ordres de grandeur au taux exprimé par la loi précédente [53]. Ainsi, le taux de recombinaison de type Langevin peut être réduit en utilisant un paramètre arbitraire α dont la valeur est comprise entre 10^{-3} et 1. On a alors :

$$k_{\text{rec}} = \alpha \frac{q \langle \mu \rangle}{\langle \epsilon \rangle}. \quad (\text{I.12})$$

4.4.3 Recombinaison Auger

Bien que similaire à la recombinaison bimoléculaire, dans ce mécanisme l'une des deux charges possède une énergie supérieure à celle qui est produite lors de la recombinaison. L'excédent d'énergie est alors absorbé par une troisième charge qui va le perdre par relaxation thermique. Au niveau de l'interface entre les matériaux organiques, on a alors un taux de recombinaison s'exprimant sous la forme :

$$R_{\text{Auger}} = (C_n n + C_p p) np, \quad (\text{I.13})$$

où C_n et C_p sont appelés coefficients de recombinaison Auger.

4.4.4 Recombinaison Shockley-Read-Hall

Ce dernier mécanisme correspond à la recombinaison de porteurs sur des niveaux d'énergies situés à l'intérieur de la bande interdite du matériau. Ces niveaux sont dus à la présence de défauts provenant d'impuretés présentes dans les matériaux. Cette recombinaison est dite assistée par des

pièges. Dans un matériau donné, le taux de recombinaison est exprimé sous la forme :

$$R_{\text{SRH}} = \frac{np}{\tau_p(n + n_t) + \tau_n(p + p_t)}, \quad (\text{I.14})$$

avec n_t (resp. p_t) la densité de pièges d'électrons (resp. de trous) dans le milieu, et τ_n (resp. τ_p) le temps caractéristique de recombinaison pour les électrons (resp. les trous). Le temps τ_n s'exprime sous la forme (expression similaire pour τ_p) :

$$\tau_n = \frac{1}{\sigma_n N_t \nu_n}, \quad (\text{I.15})$$

où σ_n est la section efficace de capture des électrons, N_t la densité totale de défauts et ν_n la vélocité thermique des électrons.

4.5 Mobilité

4.5.1 Mobilité activée thermiquement

A l'instar des semi-conducteurs inorganiques, la conductivité des semi-conducteurs organiques est modifiée avec la température. Pour décrire ce comportement, la mobilité peut dépendre explicitement d'une énergie d'activation. Ainsi, pour les électrons et les trous, la mobilité peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\mu_{n,p} = \mu_{n,p}^0 \exp\left(-\frac{\Delta_{n,p}}{k_B T}\right), \quad (\text{I.16})$$

avec μ_n^0 (resp. μ_p^0) la mobilité maximale des électrons (resp. des trous) pouvant être atteinte et Δ_n (resp. Δ_p) la barrière énergétique activant le transport des électrons (resp. des trous). Cette expression est similaire à la conduction par les défauts dans les cristaux ioniques inorganiques. Elle permet de reproduire un transport par saut entre sites localisés, ce qui est *a priori* le cas dans les semi-conducteurs organiques.

4.5.2 Dépendance au champ électrique

Cependant, il a été constaté assez rapidement que la mobilité des porteurs dans les matériaux organiques dépend également du champ électrique. Cette dépendance suit une loi de type Poole-Frenkel (c'est-à-dire $\ln \mu \propto \sqrt{\mathcal{E}}$) [54]. L'hypothèse de Poole-Frenkel revient à considérer que la barrière d'activation thermique $\Delta_{n,p}$ du transport est réduite par l'effet du champ électrique [55]. Cet effet est similaire à l'effet Schottky au niveau de contacts métal/semi-conducteur qui sera discuté dans la suite. La mobilité des électrons et des trous est donnée par :

$$\mu_{n,p} = \mu_{n,p}^0 \exp\left(-\frac{\Delta_{n,p}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta_{n,p} \sqrt{\mathcal{E}}}{k_B T}\right) \quad (\text{I.17})$$

où $\beta_{n,p} = \sqrt{q^3/4\pi\epsilon_{n,p}}$.

4.5.3 Modèle de saut entre site localisés

Toutefois, certains comportements expérimentaux ne peuvent être reproduits par le modèle de Poole-Frenkel. Les comportements observés dévient en effet de cette loi pour les basses températures, et certaines gammes de champs électriques. Afin d'y remédier, des modèles de mobilité issus de simulations Monte-Carlo ont été développés [28,56–58]. L'un des premiers modèles de mobilité rend compte du transport de charges dans un système désordonné possédant des sites dont les énergies sont distribuées dans une densité d'états gaussienne [28]. L'approche utilisée est fortement inspirée du modèle de *Variable Range Hopping* développé pour les matériaux inorganiques en 1960 par A. MILLER et E. ABRAHAMS [59].

La mobilité résultant de cette approche, nommée mobilité du modèle de désordre gaussien (*Gaussian Disorder Model* en anglais, noté GDM), permet de retrouver la majeure partie de l'évolution de la mobilité avec la température pour des champs électriques relativement faibles et à des gammes de températures d'environ 200–350 K. La mobilité est donnée par l'expression :

$$\mu_{n,p} = \mu_{n,p}^0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma_{n,p}}{3k_B T} \right)^2 \right] \exp \left[C_{n,p} \left(\left(\frac{\sigma_{n,p}}{k_B T} \right)^2 - (\Sigma_{n,p})^2 \right) \sqrt{\mathcal{E}} \right], \quad (\text{I.18})$$

où σ_n (resp. σ_p) est la largeur du désordre énergétique de la densité d'états gaussienne du matériau *accepteur* (resp. *donneur*), Σ_n (resp. Σ_p) le paramètre de désordre spatial du matériau *accepteur* (resp. *donneur*) et C_n (resp. C_p) le coefficient de dépendance au champ électrique des électrons (resp. des trous).

De part ses limitations dans les valeurs des champs électriques, ce modèle de mobilité n'est pas applicable à tous les dispositifs basés sur des matériaux organiques. C'est pourquoi, pour des systèmes de type transistor organique à effet de champ, on utilise plutôt le modèle de mobilité de Vissenberg-Marquardt pour décrire l'évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la tension appliquée [60]. Néanmoins, il n'est valable que dans le cas de forts champs électriques. Cette condition n'étant pas nécessairement satisfaite dans les cellules solaires organiques, ce modèle ne sera donc pas retenu dans la suite du manuscrit.

Le modèle de mobilité GDM a également été étendu par des descriptions plus élaborées, comme par exemple le modèle de désordres corrélés (*Correlated Disorder Model* en anglais) décrit par S. NOVIKOV et ses coauteurs [56]. Ces derniers introduisent plusieurs paramètres supplémentaires, dont certains sont empiriques.

Finalement, afin de simplifier les hypothèses prises en compte dans ce manuscrit, on se limitera à l'utilisation du modèle GDM (Éq. I.18) pour décrire la mobilité dans le cas le plus complexe (seulement 3 paramètres par porteur de charges, et par matériau).

4.6 Contacts

4.6.1 Sélectivité des électrodes

Il existe plusieurs façons de désigner l'anode et la cathode d'une cellule solaire organique. Dans la suite du manuscrit, on appelle « contact majoritaire » une électrode où le type de charges extrait est majoritaire (la cathode pour les électrons, et l'anode pour les trous), par opposition aux contacts appelés « minoritaires » où là les charges extraites sont minoritaires (l'anode pour les électrons, et la cathode pour les trous).

On définit également deux types de comportement pour les électrodes : les contacts « sélectifs » et « non-sélectifs ». Les contacts sont sélectifs lorsque le flux de charges dans l'électrode minoritaire est nul (les électrons ne sont pas extraits par l'anode, ni les trous par la cathode). Par conséquent, les contacts sont non-sélectifs lorsque ce même flux est non nul.

4.6.2 Contacts de type Schottky

Il existe plusieurs façons de définir un contact métal / semi-conducteur organique. Parmi elles, certaines sont fortement inspirées des approches inorganiques, dont le modèle de Schottky. Ainsi, au niveau des électrodes en contact avec la couche active, on définit les densités d'électrons n_0 et de trous p_0 par les expressions suivantes :

$$n_0 = N_C \exp\left(-\frac{\phi_n}{k_B T}\right), \quad (\text{I.19a})$$

$$p_0 = N_V \exp\left(-\frac{\phi_p}{k_B T}\right), \quad (\text{I.19b})$$

avec N_C la densité effective d'états de conduction dans l'accepteur, N_V la densité effective d'états de valence dans le matériau *donneur*. ϕ_n et ϕ_p sont les hauteurs de barrière au niveau des contacts.

4.6.3 Flux de charges constant

Une autre possibilité de définition des contacts est d'imposer le flux d'extraction des charges au lieu de la densité de porteurs. On définit alors le flux d'électrons J_n (et celui des trous J_p), de la manière suivante :

$$J_n = q S_n (n - n_0) \quad (\text{I.20a})$$

$$J_p = q S_p (p - p_0) \quad (\text{I.20b})$$

avec n_0 et p_0 les densités d'électrons et de trous définies par (I.19) et S_n (resp. S_p) la vitesse de recombinaison des électrons (resp. des trous) au contact.

4.6.4 Flux de charges variable

Dans l'optique de l'étude de contacts métal / semi-conducteur organique, J. SCOTT et G. MALLIARAS supposent que deux processus principaux régissent le flux de charges : l'injection

des porteurs de charges de l'électrode vers le matériau organique et la recombinaison des porteurs du matériau organique avec leurs images dans l'électrode [61]. L'injection de charges à partir de l'électrode est supposée provenir uniquement du phénomène d'émission thermionique. L'injection de charges par effet tunnel est alors négligée. Les conditions aux limites obtenues sont dépendantes du champ électrique local $\vec{\mathcal{E}}$ au niveau des électrodes. Le flux d'électrons J_n à la cathode est donné par [62] (expressions similaires dans les autres cas) :

$$J_n = \begin{cases} B\mu_n \left(N_C \exp \left[- \left(\phi_n + q \left| \mathcal{E} \right| \frac{r_c}{4} \right) / k_B T \right] - n_0 \right), & \mathcal{E} \leq 0, \\ B\mu_n \left(N_C \exp \left(- \frac{\phi_n}{k_B T} \right) \exp \sqrt{f} - \frac{n_0}{4} \left(\frac{1}{\psi^2} - f \right) \right), & \mathcal{E} > 0, \end{cases} \quad (\text{I.21})$$

où n_0 est donné par (I.19), $B = 16\pi\epsilon(k_B T)^2/q^2$, $r_c = q^2/4\pi\epsilon k_B T$, $f = q\mathcal{E}r_c/k_B T$ et $\psi = f^{-1} + f^{-1/2} - f^{-1}\sqrt{1 + 2\sqrt{f}}$.

Cette expression est relativement complexe et ne sera pas utilisée dans la suite de ce manuscrit, même si elle l'est dans certains des modèles existants.

5 Modèles existant dans la littérature

Avant de passer à la présentation du modèle bidimensionnel développé dans le cadre de ma thèse, je vais d'abord présenter quelques modèles utilisés dans la littérature pour analyser et/ou prédire le comportement des cellules solaires organiques. Leur but principal est d'obtenir la réponse électrique d'une cellule donnée (une courbe caractéristique J - V associée). Les hypothèses associées aux étapes du mécanisme de génération et de transport des charges exposées dans les différents articles seront reliées aux hypothèses évoquées dans la section 4.

Dans la suite, les principaux modèles unidimensionnels (1D) seront discutés. Ils considèrent la couche active comme un milieu moyen dans lequel les deux types de porteurs de charges coexistent. Puis, plusieurs modèles bidimensionnels (2D), développés afin de prendre en compte la morphologie des cellules organiques, seront abordés.

5.1 Modèles unidimensionnels

Les premiers modèles apparus dans la littérature sont basés sur une approche assez simple des étapes du mécanisme de dissociation et de transport des charges au sein de cellules solaires organiques.

Historiquement, les premières cellules organiques étaient composées d'une superposition de deux couches de matériaux organiques. C'est pourquoi, en 2003, J. BARKER et ses coauteurs (Réf. [47]) décrivent ce type de structure dans l'une des plus anciennes publications utilisant des équations de conduction-diffusion. Ils y décrivent déjà une densité surfacique de *CT state*, un état intermédiaire entre excitons et porteurs de charges libres, existant uniquement à l'interface entre matériaux *donneur* et *accepteur*. Pour simplifier le traitement, le modèle est développé en suivant une géométrie unidimensionnelle. Le taux de dissociation des *CT states* est calculé en fonction

du champ électrique nécessaire pour dissocier une paire électron–trou liée par une interaction coulombienne (voir Eq. I.5). Les charges libres peuvent ensuite se recombinaison aux interfaces pour reformer des *CT states* par un taux de recombinaison bimoléculaire de type Langevin réduit (Éq. I.12). Les charges dans les deux milieux se déplacent ensuite avec une mobilité de type Poole-Frenkel vers les contacts où leur extraction suit une loi dépendant du champ électrique local (Éq. I.21) [61].

Avant les années 2000, il a été constaté que la longueur moyenne de diffusion des excitons dans un milieu organique est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ainsi, un nouveau type de structure de cellule solaire organique est développé : l'hétérojonction en volume (BHJ). Pour la décrire, L. KOSTER et ses coauteurs (Réf. [50]) développent en 2005 un modèle 1D inspiré des travaux de C. L. BRAUN sur la dissociation des *CT states* dans les semi-conducteurs organiques. Cependant, dans cet article, les états de transfert de charge sont considérés comme une espèce volumique et non plus surfacique. Pour simplifier le modèle, la diffusion des excitons n'est pas modélisée, mais leur dissociation est supposée suivre le modèle d'Onsager-Braun (Éq. I.7). De plus, une mobilité indépendante du champ électrique est utilisée, ainsi que des conditions aux limites pour les contacts inspirées des contacts de type Schottky entre métal et semi-conducteur inorganique (Éq. I.19).

Les années suivantes, la plupart des modèles développés pour l'étude de cellules solaires organiques s'est inspirée des approches de J. BARKER *et al.* et L. KOSTER *et al.* [47,50]. En 2008, une extension du modèle de type « milieu moyen » a été proposée par T. KIRCHARTZ et ses coauteurs (Réf. [63]), basée sur le modèle de L. KOSTER *et al.* (Réf. [50]). La diffusion latérale des excitons par rapport aux interfaces est prise en compte et les *CT states* sont considérés comme une espèce surfacique dans ce cas. La recombinaison des porteurs libres suit une loi de type Langevin et la dissociation des *CT states* est de type Onsager-Braun. L'article se concentre ensuite sur la description de contacts plus ou moins sélectifs, mais possédant des vitesses d'extraction indépendantes du champ électrique interne ou de la température. Plus récemment, en 2012, W. TRESS et ses coauteurs (Réf. [64]) s'intéressent aux effets de la sélectivité des contacts ainsi qu'à plusieurs possibilités de recombinaison des porteurs de charges en se basant sur le même modèle (également pour une mobilité constante et une dissociation de type Onsager-Braun). Les différentes hypothèses utilisées dans les articles discutés ci-dessus sont résumées dans la table I.1.

Auteurs	CT states	Mobilité	Recombinaison	Dissociation	Contacts
J. BARKER <i>et al.</i> [47]	Surfaciques	type PF	Langevin	Dipolaire	Flux variable
L. KOSTER <i>et al.</i> [50]	Volumiques	Constante	Langevin	type OB	Schottky
T. KIRCHARTZ <i>et al.</i> [63]	Surfaciques	Constante	Langevin	type OB	Flux constant
W. TRESS <i>et al.</i> [64]	Volumiques	Constante	Variable	type OB	Flux constant

TABLE I.1 – Synthèse des hypothèses utilisées par les auteurs des principaux modèles unidimensionnels de cellules solaires organiques (PF=Poole-Frenkel, OB=Onsager-Braun).

D'autres travaux de modélisation plus récents reposent sur ces approches pour analyser des résultats expérimentaux particuliers. De part la variété d'hypothèses différentes utilisées dans ces articles, ces derniers ne seront pas discutés ici [65–68].

5.2 Modèles bidimensionnels

Les modèles unidimensionnels permettent certes de reproduire qualitativement des comportements observés expérimentalement, cependant certains paramètres physiques obtenus avec ceux-ci sont éloignés des mesures expérimentales. Par exemple, dans ces modèles, le temps de vie caractéristique d'un *CT state* est de l'ordre de la micro-seconde, ce qui est supérieur de près de trois ordres de grandeur aux observations dans des dispositifs réels [69,70].

Par ailleurs, la morphologie et la structure des cellules solaires organiques est cruciale dans l'amélioration des performances [71–73]. C'est pourquoi plusieurs approches ont ensuite été développées pour tenir compte de l'anisotropie du mécanisme de génération de charges en utilisant une géométrie de système bidimensionnelle. Parmi elles, on peut distinguer deux catégories : les modèles supposant que les excitons piégés dans une zone interfaciale correspondent à une étape intermédiaire avant la dissociation en porteurs de charges libres, et les modèles utilisant une espèce purement surfacique appelée *CT state*.

Comme pour les modèles 1D, la plupart des modèles bidimensionnels existants sont basés sur des développements adaptés à des semi-conducteurs inorganiques. Ainsi, une grande partie de ces modèles utilisent des logiciels de simulation numérique destinés à modéliser initialement des dispositifs inorganiques (SILVACO⁴, SYNOPSIS⁵, SCAPS⁶, ...). De part leurs limitations, les modèles 1D et 2D considérant les excitons comme une espèce volumique intermédiaire sont souvent les plus simples à implémenter. C'est pourquoi il existe un plus grand nombre d'articles de modèles 2D basés sur cette approche.

5.2.1 Interface épaisse

La première approche consiste à modéliser deux matériaux différents séparés par une interface volumique possédant les caractéristiques d'un milieu moyen représentatif des deux matériaux simultanément, comme pour les modèles 1D. Au niveau de cette interface, les excitons sont directement dissociés en porteurs de charges libres et sont considérés comme une espèce volumique. Ces modèles peuvent être comparés à l'approche unidimensionnelle de L. KOSTER *et al.* (Réf. [50]) présentée précédemment. Un exemple de géométrie modélisée dans ce type d'approche est représenté sur la figure 8, dans le cas d'une cellule idéale.

En 2007, C. A. BUXTON et ses coauteurs (Réf. [74]) ainsi que C. M. MARTIN et ses coauteurs (Réf. [75]) développent deux des plus anciens modèles bidimensionnels, reposant sur des hypothèses de mécanisme similaires. La diffusion des excitons est modélisée uniquement dans le domaine donneur. Lorsque ceux-ci atteignent la zone interfaciale entre les deux matériaux, ils

4. <http://www.silvaco.com/>

5. <http://www.synopsys.com/>

6. <http://scaps.elis.ugent.be/>

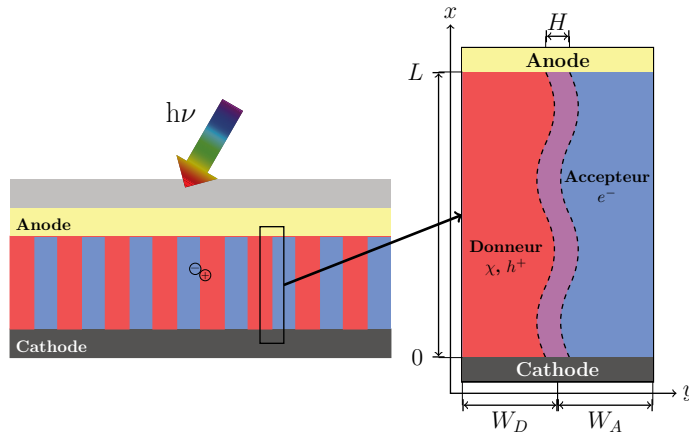


FIGURE 8 – Géométrie du système modélisé possédant une interface volumique entre les milieux donneur et accepteur.

se dissocient en électrons et trous en suivant une loi de type Onsager-Braun. Les auteurs de ces articles supposent ensuite que la loi de recombinaison des porteurs de charges est bimoléculaire, constante dans le cas de C. M. MARTIN *et al.*, de type Langevin pour G. A. BUXTON *et al.*. Les électrons et trous qui ne se recombinent pas se déplacent avec une mobilité dépendant du champ électrique, de type Poole-Frenkel. Enfin, les charges sont extraites des matériaux en suivant la même loi d'extraction que celle utilisée dans le modèle 1D de J. BARKER *et al.* [47] (Éq. I.21).

Plusieurs articles plus récents reprennent ce type de modélisation avec différents buts affichés : B. RAY et ses coauteurs (Réf. [76] - 2009) ainsi que H. K. KODALI et ses coauteurs (Réf. [77] - 2012) étudient les effets d'une morphologie aléatoire, obtenue par des modèles de séparation de phase entre les deux matériaux constituant une cellule solaire organique, F. STELZL et U. WÜRFEL (Réf. [78] - 2012) étudient quant à eux les effets du dopage des semi-conducteurs organiques sur les performances des cellules solaires. Néanmoins, dans le cadre de ces études, les principales hypothèses du mécanisme sont modifiées par rapport aux articles de référence. Pour plus de clarté, les différences entre ces approches sont synthétisées dans un tableau récapitulatif à la fin de cette section (table I.2).

5.2.2 Interface fine

En 2008, J. H. T. WILLIAMS et ses coauteurs (Réf. [79]) développent un modèle qui consiste à considérer des *CT states* existant uniquement à l'interface entre les matériaux *donneur* et *accepteur*, comme dans le modèle unidimensionnel de J. BARKER *et al.* [47]. Ce type de modélisation est moins répandu dans la littérature. Ce modèle a été développé en utilisant les mêmes hypothèses que le modèle 1D duquel les auteurs se sont inspirés. Celles-ci seront précisées dans le même tableau récapitulatif que l'approche précédente, à la fin de cette section (Table I.2).

Plus récemment, C. FALCO et ses coauteurs (Réf. [80]) ont publié un article sur la possibilité d'unifier les deux approches considérant les *CT states* comme surfacique ou volumique. Cependant, leur validation mathématique se base sur une géométrie de système trop simple (une

interface plane séparant les matériaux *donneur* et *accepteur*). Ce modèle sera discuté plus en détail dans le chapitre II.

L'utilisation d'une espèce surfacique à l'interface entre les matériaux *donneur* et *accepteur* est l'approche qui a été retenue dans le cadre de ma thèse et sera également présentée dans le chapitre suivant.

5.3 Synthèse

Le tableau I.2 synthétise les hypothèses du mécanisme utilisées dans chaque article discuté précédemment. Les différentes lois correspondant à ces hypothèses sont regroupées en quatre catégories : la mobilité des porteurs libres, l'étape de recombinaison, l'étape de dissociation, et les propriétés des contacts. Celles-ci sont regroupées entre modèles unidimensionnels et bidimensionnels.

		1D				2D						
		Ref. [47]	Ref. [50]	Ref. [64]	Ref. [63]	Ref. [74]	Ref. [75]	Ref. [79]	Ref. [76]	Ref. [78]	Ref. [80]	Ref. [77]
Mobilité	Constante	X	✓	✓	✓	X	X	X	✓	✓	✓	✓
	Thermique	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Poole-Frenkel	✓	X	X	X	✓	✓	✓	X	X	✓	X
	GDM	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Recombinaison	Constante	X	X	✓	X	X	✓	X	✓	✓	X	X
	Langevin	X	✓	✓	X	✓	✓	X	X	X	✓	✓
	Langevin (réduit)	✓	✓	✓	✓	X	X	✓	X	X	X	X
	SRH	X	X	✓	X	X	X	X	X	X	X	X
	Auger	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dissociation	Constante	X	X	X	X	X	✓	X	✓	✓	X	X
	Onsager-Braun	X	✓	✓	✓	✓	X	X	X	X	X	✓
	Thermique	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Dipolaire	✓	X	X	X	X	X	✓	X	X	✓	X
Contacts	Constante	X	X	X	X	X	X	X	X	X	✓	X
	Schottky	X	✓	✓	✓	X	X	X	✓	✓	X	✓
	Flux de charges constant	X	X	✓	✓	X	X	X	X	X	X	X
	Flux de charges variable	✓	X	X	X	✓	✓	✓	X	X	X	X
	Sélectifs	X	X	✓	✓	X	X	X	X	X	X	X
	Non-sélectifs	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

TABLE I.2 – Tableau récapitulatifs des hypothèses utilisées pour différents modèles de la littérature.

Modèle intégral

Après une rapide présentation des hypothèses générales retenues pour établir notre modèle, les équations physiques associées aux différentes étapes du mécanisme de génération de charges libres seront détaillées dans la deuxième partie.

Le modèle sera ensuite confronté, dans une troisième partie, à des mesures expérimentales obtenues avec une cellule solaire standard de P3HT:PCBM. Cette étape permettra une validation du modèle. Finalement, dans une dernière partie, le modèle sera comparé à d'autres approches bidimensionnelles, sur la base d'un même choix d'hypothèses. Les effets de la morphologie de l'hétérojonction en volume seront alors discutés.

Les différentes équations intervenant dans ce chapitre ont été résolues à l'aide du logiciel d'éléments finis COMSOL Multiphysics[®] 1 avec lequel le modèle complet a été implémenté [81]. Les détails de cette implémentation ne seront pas décrits dans cette thèse qui se veut générale, le modèle pouvant être mis en œuvre grâce à d'autres outils.

La majeure partie du chapitre a déjà été publiée dans les revues suivantes :

- A. Raba, A.-S. Cordan, Y. Leroy, "Two-Dimensional Simulation of Organic Bulk Heterojunction Solar Cell : Influence of the Morphology", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(7), pp 5164–5169, 2013.
- A. Raba, Y. Leroy, A.-S. Cordan, "Organic solar cells : a rigorous model of the donor-acceptor interface for various bulk heterojunction morphologies", *Journal of Applied Physics*, 115, p 054508, 2014.

1 Hypothèses générales de modélisation

1.1 Mécanisme considéré

Les résultats expérimentaux suggèrent l'existence d'états de transfert de charge (*CT states*) [43–45,82], comme étape intermédiaire entre les excitons et les charges libres. Par conséquent, le mécanisme retenu pour notre modèle inclut explicitement les *CT states*. Ainsi, le mécanisme implémenté dans la suite correspond à celui détaillé au chapitre précédent, figure 7.

Les excitons atteignant une interface entre matériaux *donneur* et *accepteur* vont former des *CT states*. Ceux-ci sont composés d'un électron et d'un trou en interaction coulombienne. Pour

1. <http://www.comsol.com>

la modélisation, on suppose que chaque état de transfert de charge est ponctuel, bloqué le long de l'interface. Cela permet de simplifier le traitement et d'utiliser des équations de conduction–diffusion pour les charges libres.

Cette espèce intermédiaire, n'existant qu'à l'interface entre matériaux *donneur* et *accepteur*, doit donc être définie par une densité surfacique. La densité de *CT states*, notée ξ , s'exprime donc en $[1/m^2]$, alors que les densités d'excitons, d'électrons et de trous sont des densités volumiques, exprimées en $[1/m^3]$. Cette différence d'unité a un impact important au niveau de la formulation de certaines conditions aux limites du modèle, ainsi que sur les unités associées à certains paramètres du modèle. Ces points seront précisés dans la suite de ce chapitre.

1.2 Géométrie modélisée

La Figure 1 représente la structure simulée. Pour le développement du modèle, je me suis restreint à la modélisation de la couche active d'une structure idéale : l'hétérojonction en volume (à gauche sur la figure). De plus, comme la morphologie précise d'une cellule est difficile à obtenir [71,83], notre modèle de transport de charges est axé sur la modélisation d'une *cellule élémentaire* de la couche active (à droite sur la figure) pour laquelle l'interface entre domaines *donneur* (en rouge) et *accepteur* (en bleu) possède une rugosité variable. Cette approche nous permet de reproduire les effets moyens d'une structure réelle tout en utilisant les symétries nécessaires pour simplifier la résolution du système d'équations. Dans notre cas, on simule une couche active bidimensionnelle qui est invariante selon l'axe z .

La géométrie de la *cellule élémentaire* retenue correspond à une couche active d'épaisseur L . Les largeurs des demi-domaines *donneur* et *accepteur* sont respectivement W_D et W_A . La rugosité de l'interface peut également être modifiée pour reproduire, en moyenne, les effets de morphologie.

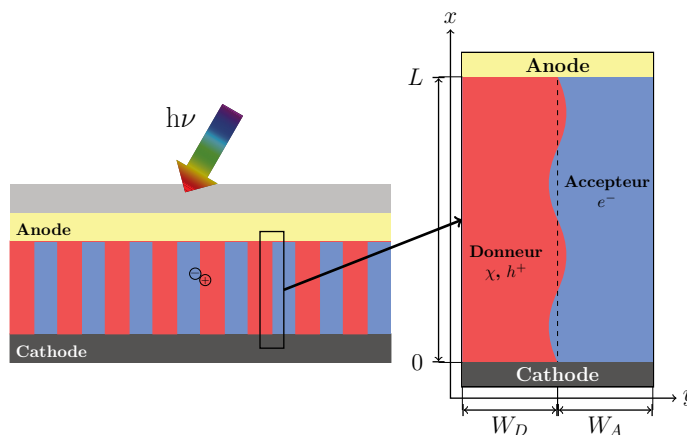


FIGURE 1 – Géométrie du système modélisé. À gauche, la structure idéale d'hétérojonction en volume est représentée comme un mélange entre matériaux donneur en rouge et accepteur en bleu. À droite, la cellule élémentaire modélisée est représentée dans le cas général d'une interface non plane. La couche active possède une épaisseur L alors que les largeurs des demi-domaines donneur et accepteur sont respectivement W_D et W_A .

2 Les équations du modèle

La formulation du modèle se veut générale afin de permettre une résolution aussi bien temporelle que stationnaire des équations données ci-dessous. Néanmoins, dans ce manuscrit, on se concentre sur les réponses stationnaires. L'étude du comportement temporel du modèle fait par ailleurs partie du travail de thèse démarré par D. AIDARKHANOV en juillet 2013.

2.1 Répartition des excitons

Dans le modèle, ainsi que dans la suite du manuscrit, on se restreint à la génération d'excitons dans le domaine *donneur* uniquement. La principale raison est que les matériaux *accepteurs* utilisés couramment pour les cellules organiques n'absorbent que peu de photons, relativement aux matériaux *donneurs*². Il reste cependant possible d'adapter le modèle pour prendre en compte la génération et la diffusion des excitons dans le domaine *accepteur* également, si la génération d'excitons y devient non négligeable par rapport à la génération d'excitons dans le domaine *donneur*.

Ainsi, les excitons sont créés et diffusent dans le domaine *donneur* où ils peuvent disparaître après un temps caractéristique τ_χ . On considère également que tout le mécanisme de dissociation des excitons a lieu à l'interface entre les domaines *donneur* et *accepteur*, qui est définie dans la suite par l'ordonnée $y = s(x)$. En suivant le mécanisme décrit dans la chapitre précédent, l'équation de conservation de la densité des excitons χ s'écrit :

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_\chi = G_\chi - \frac{\chi}{\tau_\chi} + \delta(y - s(x)) (S_R \xi - S_D \chi) , \quad (\text{II.1})$$

avec $\vec{\gamma}_\chi$ le flux d'excitons, défini par l'expression :

$$\vec{\gamma}_\chi = -D_\chi \vec{\nabla} \chi \quad (\text{II.2})$$

où D_χ désigne la constante de diffusion des excitons. Celle-ci est liée au temps de vie des excitons τ_χ et à la longueur de diffusion L_χ par la relation $D_\chi = L_\chi^2 / \tau_\chi$. Dans l'équation (II.1), G_χ est le taux de génération des excitons, S_R est le taux de recombinaison des *CT states* et S_D la vitesse de dissociation des excitons.

Il est à noter ici que la distribution de Dirac, $\delta(y - s(x))$, s'exprime en [1/m] puisque son opérande, $y - s(x)$, est une longueur (en [m]). Comme la densité de *CT states* est une densité surfacique (c'est-à-dire en [1/m²]), le paramètre S_D ne possède pas la même unité que le taux de recombinaison des *CT states* S_R ([1/s] vs [m/s] respectivement).

L'équation (II.1) ne peut être résolue sous cette forme, en raison de la présence d'une distribution de Dirac peu compatible avec les approches numériques. Il nous faut donc scinder l'équation en deux parties : une équation volumique dans laquelle la distribution de Dirac n'intervient plus, et des équations aux limites qui résultent de cette dernière.

2. Le rapport de génération d'excitons dans du P3HT:PCBM est de 1/100 en faveur de P3HT.

2.1.1 Équation en volume

Dans le volume de la couche active, l'équation (II.1) devient une équation de diffusion classique :

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(-D_\chi \vec{\nabla} \chi \right) = G_\chi - \frac{\chi}{\tau_\chi}, \quad (\text{II.3})$$

la distribution de Dirac s'annulant en dehors de l'interface située en $y = s(x)$.

En l'absence de modélisation optique, la génération des excitons est supposée uniforme. Seules de faibles variations ont été constatées dans les résultats obtenus par simulation lorsqu'un profil d'interférences est utilisé au lieu d'une valeur moyenne pour le taux de génération des excitons [84,85]. Néanmoins, l'implémentation du modèle est suffisamment souple pour pouvoir utiliser d'autres profils de génération des excitons. Il suffit par exemple de considérer le taux de génération G_χ résultant d'une simulation optique, plutôt qu'un paramètre de valeur constante. Ce point sera abordé dans la seconde partie du chapitre IV.

2.1.2 Conditions aux limites

Concernant la condition aux limites correspondant à l'interface entre matériaux *donneur* et *accepteur*, l'expression du flux associé à la dissociation/recombinaison des excitons est plus complexe à établir. En effet, celle-ci provient du calcul de la forme intégrale de l'équation de conservation des excitons (II.1), combinée à l'utilisation du théorème de Stokes (ou encore Green-Ostrogradski) :

$$\iiint_{\mathcal{V}} \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_\chi d\mathcal{V} = \oiint_{\mathcal{S}} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n} d\mathcal{S}. \quad (\text{II.4})$$

Le modèle étant bidimensionnel, l'intégrale sur le volume \mathcal{V} du terme de gauche est obtenue en tenant compte d'une épaisseur finie le long de l'axe z . L'intégrale sur la surface \mathcal{S} du terme à droite correspond alors aux bords du volume \mathcal{V} . Grâce à la symétrie de translation le long de l'axe z , les flux parallèles à cet axe se compensent et il en résulte une géométrie bidimensionnelle sur laquelle il faut calculer les flux sortants, portés par une normale sortante, notée \vec{n} . Dans le cas de notre *cellule élémentaire*, la surface dont il est question est représentée à la figure 2. Il s'agit

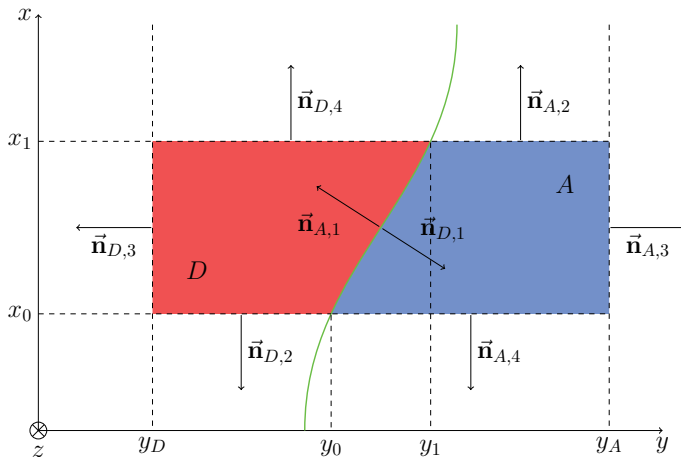


FIGURE 2 – Surface d'application du théorème de Stokes (ou Green-Ostrogradski) pour les équations de diffusion. Les normales sortantes des deux domaines sont représentées. La dénomination D correspond au domaine donneur (en rouge), alors que A correspond au domaine accepteur (en bleu).

d'un rectangle délimité par les positions x_0 et x_1 selon l'axe x , et par les positions des axes de symétries de la *cellule élémentaire*, en y_D et y_A , selon l'axe y .

Ainsi, à partir du terme de droite dans l'équation (II.4), on isole l'expression du flux le long de l'interface. Ensuite, en faisant tendre x_1 vers x_0 , on obtient l'expression finale du flux de dissociation/recombinaison des excitons (voir l'annexe A pour le calcul détaillé) :

$$\begin{aligned} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n} \Big|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0}} = \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,1} \Big|_{x=x_0} &= (S_R \xi - S_D \chi_{\text{int}})_{x=x_0} - \gamma_{\chi x, \text{int}} \frac{ds}{dx} \Big|_{x_0} \\ &+ \int_{y_D}^{s(x)} \left(G_\chi - \frac{\chi}{\tau_\chi} - \frac{\partial \chi}{\partial t} - \frac{\partial \gamma_{\chi x}}{\partial x} \right) \Big|_{x=x_0} dy, \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

avec χ_{int} la densité des excitons à l'interface, $\gamma_{\chi x}$ la composante x du flux $\vec{\gamma}_\chi$, et $\gamma_{\chi x, \text{int}}$ sa valeur à l'interface.

Le terme intégral dans l'équation (II.5) rend le flux à l'interface sensible à la répartition volumique des excitons. Par ailleurs, il a un coût non négligeable dans la durée des calculs du modèle. Ce terme, ainsi que le deuxième terme de droite de l'équation, sont inexistantes dans les modèles qui considèrent les *CT states* comme étant surfaciques. Par ailleurs, c'est cette formulation intégrale de la condition aux limites à l'interface qui est à l'origine du nom donné à notre modèle. Comme on le verra, on retrouvera une formulation similaire dans le cas des électrons et des trous (voir § 2.3).

Pour établir les autres conditions aux limites associées à l'équation de diffusion des excitons, on considère que ces derniers restent dans le volume du système, c'est-à-dire que les excitons ne se recombinent pas et ne se dissocient pas au niveau des contacts, ainsi :

$$\vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n} \Big|_{x=0} = 0, \quad \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n} \Big|_{x=L} = 0. \quad (\text{II.6})$$

Le long du bord du domaine *donneur* (en $y_D = -W_D$ sur la figure 2), on applique une condition de symétrie, comme l'impose la *cellule élémentaire*, soit :

$$\vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n} \Big|_{y=y_D} = 0. \quad (\text{II.7})$$

2.2 Répartition des états de transfert de charge (*CT states*)

Les excitons qui atteignent l'interface transfèrent leur électron dans le matériau *accepteur* et génèrent des *CT states*. Les électrons et trous composant cet état sont fortement localisés (le déplacement par saut dû à l'agitation thermique est presque impossible) et leurs déplacements sont limités par l'interaction coulombienne les liant. C'est pourquoi on suppose que les *CT states* sont immobiles lorsqu'ils sont formés aux interfaces. Néanmoins, ceux-ci peuvent se dissocier en porteurs libres, se recombiner pour redonner des excitons, voire disparaître après un temps caractéristique τ_ξ .

La densité surfacique ξ est imposée par une relation d'équilibre entre les différentes espèces :

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = k_{\text{rec}} n_{\text{int}} p_{\text{int}} + S_{\text{D}} \chi_{\text{int}} - \left(S_{\text{R}} + \frac{1}{\tau_{\xi}} + k_{\text{diss}} \right) \xi, \quad (\text{II.8})$$

avec k_{rec} le paramètre de recombinaison bimoléculaire des porteurs libres, k_{diss} le taux de dissociation des *CT states*, n_{int} , p_{int} et χ_{int} respectivement les densités d'électrons, trous et excitons à l'interface. Tout comme pour l'équation de conservation des excitons (II.1), la densité surfacique de *CT states* impose que k_{rec} soit exprimé en $[\text{m}^4/\text{s}]$. Ainsi, ce paramètre peut être relié aux taux de recombinaison plus classiques (exprimés en $[\text{m}^3/\text{s}]$ — voir Chap. I, § 4.4) à travers une longueur caractéristique.

Pour cette équation, les conditions aux limites des *CT states* sont imposées naturellement par les conditions aux limites des excitons, des électrons et des trous au niveau des contacts.

2.3 Répartition des porteurs libres

Une fois que les *CT states* sont dissociés à l'interface, on obtient des porteurs de charges sensibles au champ électrique. Ils suivent alors un déplacement de conduction–diffusion à l'intérieur de la couche active, les électrons dans le domaine *accepteur* et les trous dans le domaine *donneur* (voir Fig. 1). Si un électron et un trou se retrouvent simultanément près de l'interface entre les deux domaines, ils peuvent alors se recombiner pour donner à nouveau un *CT states*. Ainsi, les densités d'électrons n et de trous p peuvent être exprimées dans leurs domaines respectifs par les équations de conservation suivantes :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_n = \delta(y - s(x)) (k_{\text{diss}} \xi - k_{\text{rec}} n p), \quad (\text{II.9a})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_p = \delta(y - s(x)) (k_{\text{diss}} \xi - k_{\text{rec}} n p), \quad (\text{II.9b})$$

avec $\vec{\gamma}_n$ et $\vec{\gamma}_p$ les flux d'électrons et de trous, donnés par les relations :

$$\vec{\gamma}_n = -n \mu_n \vec{\mathcal{E}} - D_n \vec{\nabla} n, \quad (\text{II.10a})$$

$$\vec{\gamma}_p = p \mu_p \vec{\mathcal{E}} - D_p \vec{\nabla} p, \quad (\text{II.10b})$$

et où $\vec{\mathcal{E}}$ est le champ électrique interne, $\mu_{n,p}$ et $D_{n,p}$ les mobilités et constantes de diffusion des électrons et des trous. On rappelle que $\mu_{n,p}$ et $D_{n,p}$ sont reliées par la relation d'EINSTEIN :

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{k_B T}{q} \quad (\text{II.11})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et q la charge électrique élémentaire.

2.3.1 Équations en volume

Tout comme pour l'équation de conservation des excitons, les équations (II.9) ne peuvent être résolues en l'état. Dans le volume de leurs domaines respectifs, on retrouve les équations

de conduction–diffusion usuelles des semi-conducteurs inorganiques :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(-n \mu_n \vec{\mathcal{E}} - D_n \vec{\nabla} n \right) = 0, \quad (\text{II.12a})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(p \mu_p \vec{\mathcal{E}} - D_p \vec{\nabla} p \right) = 0. \quad (\text{II.12b})$$

La différence essentielle par rapport aux semi-conducteurs inorganiques réside, comme on l’a déjà signalé, dans le fait que les électrons et les trous évoluent dans des domaines distincts.

2.3.2 Conditions aux limites

À l’interface entre les deux matériaux, on applique le même raisonnement mathématique que pour les excitons. Le résultat obtenu permet de définir les conditions aux limites pour les électrons et les trous (voir l’annexe A pour le détail des calculs) :

$$\begin{aligned} \vec{\gamma}_n \cdot \vec{\mathbf{n}} \Big|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0}} = \vec{\gamma}_n \cdot \vec{\mathbf{n}}_{A,1} \Big|_{x=x_0} &= (k_{\text{diss}} \xi - k_{\text{rec}} n_{\text{int}} p_{\text{int}})_{x=x_0} + \gamma_{n_x, \text{int}} \frac{ds}{dx} \Big|_{x_0} \\ &+ \int_{s(x)}^{y_A} \left(-\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial \gamma_{n_x}}{\partial x} \right) \Big|_{x=x_0} dy, \end{aligned} \quad (\text{II.13a})$$

$$\begin{aligned} \vec{\gamma}_p \cdot \vec{\mathbf{n}} \Big|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0}} = \vec{\gamma}_p \cdot \vec{\mathbf{n}}_{D,1} \Big|_{x=x_0} &= (k_{\text{diss}} \xi - k_{\text{rec}} n_{\text{int}} p_{\text{int}})_{x=x_0} - \gamma_{p_x, \text{int}} \frac{ds}{dx} \Big|_{x_0} \\ &+ \int_{y_D}^{s(x)} \left(-\frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial \gamma_{p_x}}{\partial x} \right) \Big|_{x=x_0} dy, \end{aligned} \quad (\text{II.13b})$$

avec γ_{n_x} et γ_{p_x} les composantes x respectivement des flux $\vec{\gamma}_n$ et $\vec{\gamma}_p$, et $\gamma_{n_x, \text{int}}$ et $\gamma_{p_x, \text{int}}$ leurs valeurs à l’interface.

En ce qui concerne les contacts, par défaut, on choisit de fixer les densités d’électrons et de trous à des valeurs finies correspondant à des conditions aux limites de type Schottky. Cette hypothèse est inspirée du formalisme décrivant le contact entre un semi-conducteur inorganique et une électrode métallique, mais elle devrait permettre de reproduire le comportement des contacts dans le cas idéal.

Ainsi, si l’on suppose qu’il existe une barrière entre le contact et la couche active, on peut exprimer les conditions aux limites des contacts par :

$$n|_{x=0} = N_C \exp\left(-\frac{\phi_C}{k_B T}\right), \quad (\text{II.14a})$$

$$p|_{x=L} = N_A \exp\left(-\frac{\phi_A}{k_B T}\right), \quad (\text{II.14b})$$

avec $N_{C,A}$ et $\phi_{C,A}$ les densités effectives d’états et hauteurs de barrières à la cathode et à l’anode. Il existe également d’autres possibilités pour spécifier les conditions aux limites aux contacts : par exemple, on peut définir le flux d’extraction des charges au lieu d’imposer une densité de charge.

Ces possibilités ont été présentées dans le chapitre I (voir § 4.6), et peuvent être utilisées dans le modèle.

Finalement, le long des bords délimitant les demi-domaines *donneur* et *accepteur*, c'est-à-dire en $y_D = -W_D$ et en $y_A = W_A$ (voir Fig. 2), la condition de symétrie de la *cellule élémentaire* conduit aux conditions aux limites suivantes :

$$\vec{\gamma}_n \cdot \vec{n} |_{y=y_A} = 0, \quad (\text{II.15a})$$

$$\vec{\gamma}_p \cdot \vec{n} |_{y=y_D} = 0. \quad (\text{II.15b})$$

2.4 Détermination du potentiel électrostatique

2.4.1 Equation en volume

Pour prendre en compte les effets du déplacement des porteurs libres sur le potentiel électrostatique φ au sein de la couche active, et donc aussi sur le champ électrostatique $\vec{E} = -\nabla\varphi$, une équation de Poisson est utilisée :

$$\Delta\varphi = \begin{cases} \frac{q}{\epsilon_A} n & \text{dans le domaine } \textit{accepteur} \\ -\frac{q}{\epsilon_D} p & \text{dans le domaine } \textit{donneur} \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

avec q la charge élémentaire et $\epsilon_{D,A}$ la constante diélectrique des matériaux *donneur* et *accepteur*. Comme on l'a déjà signalé, les densités de charges ne sont définies que dans les domaines où le transport est actif, c'est-à-dire que l'on considère uniquement la densité de trous dans le domaine *donneur* et la densité d'électrons dans le domaine *accepteur*.

2.4.2 Conditions aux limites

Au niveau des contacts, les conditions aux limites imposent un potentiel *built-in* au système :

$$\varphi |_{x=0} - \varphi |_{x=L} = V_{\text{bi}} - V_a, \quad (\text{II.17})$$

avec V_{bi} le potentiel *built-in* de la couche active et V_a la tension appliquée entre les contacts. Le potentiel V_{bi} est relié aux propriétés des matériaux composant la cellule. Par exemple, on peut considérer que ce potentiel correspond à la différence d'énergie entre le travail d'extraction de la cathode W_{cat} et celui de l'anode W_{an} [86,87]. Ainsi, on peut exprimer V_{bi} par :

$$V_{\text{bi}} = \frac{1}{q} (W_{\text{cat}} - W_{\text{an}}) \quad (\text{II.18})$$

Le long des bords délimitant les demi-domaines *donneur* et *accepteur* (c'est-à-dire en $y_D = -W_D$ et $y_A = W_A$), la condition de symétrie conduit aux conditions aux limites :

$$\left. \frac{\partial\varphi}{\partial y} \right|_{y=y_D} = 0, \quad \left. \frac{\partial\varphi}{\partial y} \right|_{y=y_A} = 0. \quad (\text{II.19})$$

FIGURE 3 – (a) Molécule servant de donneur pour la cellule solaire fabriquée : P3HT. (b) Molécule servant d'accepteur : PC₆₀BM.

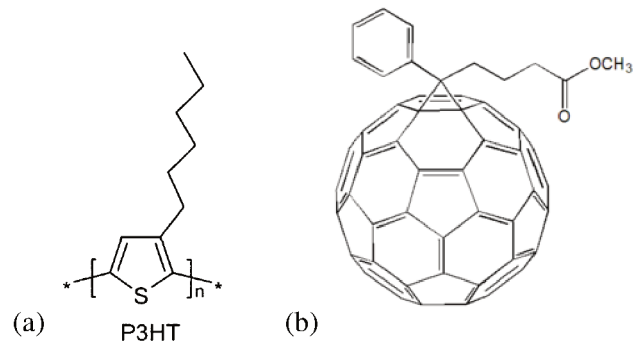
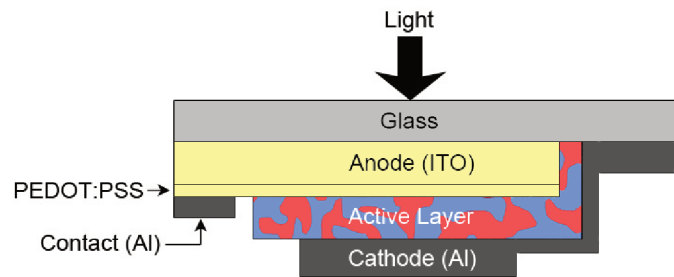


FIGURE 4 – Structure de la cellule à base de P3HT:PCBM qui a été caractérisée.



3 Validation du modèle

Une fois le modèle implémenté, il est nécessaire de le valider. Pour minimiser le nombre de paramètres inconnus dans le modèle, il faut choisir une cellule déjà bien connue dans la littérature. Le choix s'est donc porté sur une cellule type à base de P3HT:PCBM³. Elle a été fabriquée et caractérisée sous différentes intensités lumineuses incidentes. La figure 3 représente les deux composants de la couche active.

La fabrication et la caractérisation de la cellule ont été effectuées avec le Docteur Patrick LÉVÊQUE de l'équipe MaCEPV, du département D-ESSP du laboratoire ICube.

3.1 Caractéristiques expérimentales

3.1.1 Cellule étudiée

Une cellule solaire organique, dont la structure est représentée sur la figure 4, a été fabriquée en laboratoire d'après la procédure suivante. Une couche de PEDOT:PSS⁴ a été déposée sur un substrat de verre préalablement recouvert d'ITO⁵. Après séchage, une couche de P3HT:PCBM mélangé à un ratio massique de 1:0.8 a été déposée par *spin-coating* sur la couche précédente. La couche active possède une épaisseur estimée de 100–120 nm. La cellule a ensuite été recuite à 140 °C. Enfin, une électrode de Ca / Al de 9 cm² et d'épaisseur (20 nm / 120 nm) a été déposée sous vide.

3. P3HT : poly(3-hexylthiophène) ; PCBM : [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle

4. PEDOT:PSS : poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium

5. ITO : Oxyde d'indium-étain

3.1.2 Mesures expérimentales

Les caractérisations à différentes intensités lumineuses ont été effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote. Le maximum d'intensité correspond à une illumination typique sous 1 soleil, c'est-à-dire 100 mW/cm^2 avec un simulateur du spectre solaire AM1.5G. Les intensités plus faibles ont été obtenues en utilisant des filtres dont la transmission décroît jusqu'à 5,1%.

3.2 Paramètres expérimentaux

Afin de valider le modèle et son comportement, on commence par définir les hypothèses utilisées dans le mécanisme de génération des charges. On utilise alors des hypothèses similaires à celles de Koster *et al.* [50] dans son modèle unidimensionnel :

- Mobilité constante pour les électrons et les trous.
- Dissociation des *CT states* dépendant du champ électrique (Éq. I.7).
- Recombinaison bimoléculaire de Langevin (Éq. I.10).
- Contacts de type Schottky (Éq. I.19).

Étant donné le grand nombre de paramètres variables dans notre modèle, certains d'entre eux peuvent être fixés à des valeurs extraites de mesures expérimentales. Le ratio entre les largeurs des domaines *donneur* et *accepteur* a été estimé à partir de la densité massique ($[\text{kg/m}^3]$) de P3HT ($\rho_{\text{P3HT}} = 1,10\text{--}1,15 \text{ g/cm}^3$) et PCBM ($\rho_{\text{PCBM}} = 1,3\text{--}1,5 \text{ g/cm}^3$) [90,91]. Ainsi, le ratio massique expérimental de 1:0,8 correspond à un ratio volumique compris entre 1:0,58 et 1:0,71.

Le taux de disparition des *CT states*, k_f , et le taux de dissociation des excitons, S_D , sont fixés aux valeurs mesurées par J. GUO *et al.* ⁶ [82]. Un temps de vie de 800 ps a été observé pour les *CT states*, ce qui permet de fixer la valeur du taux k_f . Le temps d'apparition des *CT states* est inférieur à la limite de détection du dispositif de mesure utilisé (50 fs), c'est pourquoi le taux S_D est fixé à partir de cette limite. Dans le même article, il est constaté que l'efficacité de la conversion des excitons en *CT states* est forte (taux proche de 100%), c'est pourquoi le taux de recombinaison des *CT states* en excitons S_R est supposé nul pour la cellule étudiée.

Le temps de vie des excitons τ_χ et leur longueur de diffusion moyenne L_χ sont obtenus par des mesures de photoluminescence [89].

Paramètre	Valeur
Potentiel <i>built-in</i> de la couche active [88] (V_{bi})	0,8 eV
Constante diélectrique relative ($\langle \epsilon_r \rangle$)	3,7
Taux de recombinaison des <i>CT states</i> [82] (S_R)	0 s^{-1}
Taux de disparition des <i>CT states</i> [82] (k_f)	$1,25 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$
Taux de dissociation des excitons ⁶ [82] (S_D)	$4,0 \cdot 10^5 \text{ m/s}$
Temps de vie des excitons [89] (τ_χ)	400 ps
Longueur de diffusion des excitons [89] (L_χ)	8,5 nm
Ratio volumique P3HT:PCBM [90,91]	1,5 ($\approx 1:0,66$)

TABLE II.1 – Jeux de paramètres utilisés pour l'extraction à partir des courbes *J-V*.

6. Le taux S_D mesuré est multiplié par une longueur caractéristique $H = 2 \text{ nm}$ pour obtenir la bonne unité.

Le potentiel V_{bi} de la couche active est fixé à 0,8 V, ce qui correspond approximativement à la différence entre le niveau HOMO du P3HT et le niveau LUMO du PCBM.

Les différentes valeurs retenues pour les paramètres fixés sont indiquées dans la table II.1.

3.3 Comparaison avec le modèle

Il reste alors à extraire la valeur des paramètres : G_χ , N_C , N_V , W_p , $k_{diss,0}$, μ_n , μ_p , k_{rec} et L . Pour simplifier le problème, on suppose que $N_C = N_V$. On a alors 8 paramètres inconnus à faire varier pour ajuster le modèle aux données expérimentales.

3.3.1 Extraction des paramètres inconnus

Dans un premier temps, on cherche à reproduire le comportement expérimental à haute intensité lumineuse (100 mW/cm²). Ainsi, il reste à trouver la valeur des paramètres inconnus du modèle pouvant générer une courbe J - V similaire. Pour cela, une méthode de recherche de type Levenberg-Marquardt⁷ a été utilisée pour extraire les valeurs de ces paramètres. La liste des paramètres obtenus, permettant de reproduire la caractéristique J - V expérimentale, est indiquée dans la table II.2.

3.3.2 Comparaison pour différentes intensités lumineuses

Une fois que la courbe à 100 mW/cm² a été reproduite, on cherche à reproduire le comportement expérimental pour les intensités plus faibles. On fixe la valeur des paramètres du modèle pour l'intensité la plus forte et on réutilise la méthode d'extraction précédente pour extraire la valeur du paramètre G_χ , qui devient le seul paramètre libre du modèle. Par cette méthode, on obtient les évolutions simulées des caractéristiques J - V représentées sur la figure 5a (lignes), et proches des évolutions expérimentales (symboles).

Paramètre	Valeur
Taux de génération des excitons (G_χ)	$1,66 \cdot 10^{28}$ 1/m ³ s
Mobilité des électrons (μ_n)	$9,65 \cdot 10^{-8}$ m ² /Vs
Mobilité des trous (μ_p)	$3,88 \cdot 10^{-8}$ m ² /Vs
Taux de recombinaison bimoléculaire (k_{rec})	$3,07 \cdot 10^{-24}$ m ⁴ /s
Densité effective d'états (N_C)	$1,08 \cdot 10^{24}$ m ⁻³
Densité effective d'états (N_V)	$1,08 \cdot 10^{24}$ m ⁻³
Largeur du demi-domaine <i>donneur</i> (W_p)	13,91 nm
Largeur du demi-domaine <i>accepteur</i> (W_n)	9,28 nm
Taux de dissociation des <i>CT states</i> (k_{diss0})	$1,85 \cdot 10^9$ s ⁻¹
Épaisseur de la couche active (L)	129,01 nm

TABLE II.2 – Jeu de paramètres obtenu par ajustement de la courbe expérimentale à 100 mW/cm². Ces constantes et celles du tableau II.1 servent à générer les courbes simulées de la figure 5.

7. Une méthode d'optimisation sur laquelle on reviendra dans le chapitre III

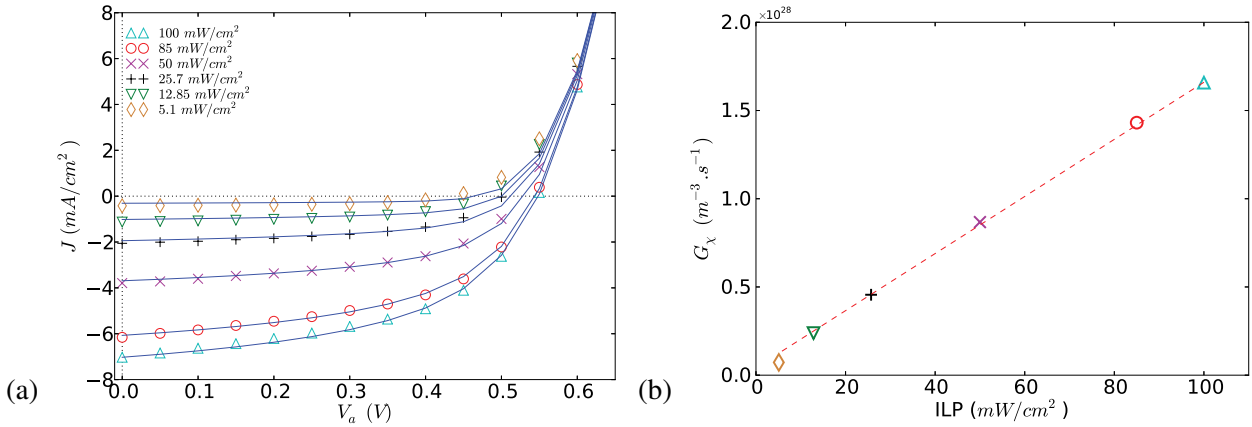


FIGURE 5 – (a) Courbes caractéristiques J - V expérimentales (symboles) et modélisées (lignes) pour une cellule à base de P3HT:PCBM pour des intensités lumineuses de 5,1 mW/cm^2 (\diamond), 12,85 mW/cm^2 (∇), 25,7 mW/cm^2 ($+$), 50 mW/cm^2 (\times), 85 mW/cm^2 (\circ) et 100 mW/cm^2 (\triangle). (b) Évolution du taux de génération d'excitons du modèle extrait en fonction de l'intensité lumineuse expérimentale.

L'évolution du paramètre extrait G_x est également représentée en fonction de la valeur de l'intensité lumineuse incidente expérimentale pour chaque courbe sur la figure 5b. On observe une relation linéaire entre ces deux paramètres, ce qui est conforme aux prévisions : le taux de génération des excitons est directement proportionnel au flux de photons incidents. On observe toutefois un écart par rapport à cette relation linéaire pour les faibles intensités lumineuses, qui peut s'expliquer par un comportement différent dans les dispositifs réels par rapport au modèle. Il est possible que l'approximation de l'uniformité du taux de génération des excitons soit remise en question dans ces gammes d'intensité lumineuse.

Pour conclure, on a vérifié que cette méthode permet de reproduire qualitativement les évolutions expérimentales en utilisant le modèle développé pour différentes intensités lumineuses, avec comme point de départ un jeu de paramètres extrait pour une illumination donnée.

4 Comparaison à d'autres approches bidimensionnelles

Afin de poursuivre la validation de l'approche développée dans ce manuscrit, celle-ci est confrontée à d'autres modèles accessibles dans la littérature [74,79,80]. Les évolutions relatives des grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées pour chaque modèle sont alors discutées.

4.1 Les modèles 2D retenus

Dans la section 5 du chapitre I, la question de la dimensionnalité de la densité des CT states a été abordée. En effet, il existe deux possibilités de prise en compte de cette espèce dans les modèles. Soit celle-ci s'exprime comme une quantité volumique (en $[1/\text{m}^3]$), soit comme une quantité surfacique (en $[1/\text{m}^2]$) : nous avons retenu la seconde possibilité.

Pour nos comparaisons, nous allons d'abord présenter une approche considérant que les CT states sont créés dans une zone interfaciale entre les domaines *donneur* et *accepteur*, puis une autre approche ne prenant en compte qu'une interface fine entre ces domaines (modèle similaire

à l'approche intégrale décrite précédemment, hormis pour les conditions aux limites). Ainsi, les différences avec le modèle décrit plus tôt dans ce chapitre seront explicitées pour les deux modèles.

4.1.1 Modèle à interface volumique

Dans cette approche, les *CT states* sont considérés comme une espèce volumique présente entre les deux matériaux. Ainsi, une couche interfaciale est modélisée entre les deux matériaux. Elle est délimitée par une largeur caractéristique H qui est représentée dans la figure 6. Dans cette zone, les excitons sont libres de diffuser dans le volume, ainsi que les *CT states*, les électrons et les trous. Toutes ces espèces suivent donc un mécanisme de génération de porteurs en volume.

En partant de cette hypothèse, il convient maintenant d'utiliser une densité de *CT state* ζ qui est définie en volume (l'unité de cette grandeur s'exprime donc en $[1/m^3]$). Cela entraîne également la modification des unités de deux paramètres nécessaires à la description du mécanisme de génération des charges : celui de la recombinaison des porteurs libres $k_{\text{rec},3D}$ et celui de la dissociation des excitons $S_{D,3D}$. En effet, ces deux paramètres $k_{\text{rec},3D}$ et $S_{D,3D}$ devraient être exprimés dans ce modèle en $[m^3/s]$ et $[1/s]$ respectivement. C'est pourquoi on les relie à ceux utilisés dans l'approche intégrale de la manière suivante :

$$k_{\text{rec},3D} = \frac{k_{\text{rec}}}{H} \quad \text{et} \quad S_{D,3D} = \frac{S_D}{H}. \quad (\text{II.20})$$

La densité d'excitons χ suit alors l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_\chi = \begin{cases} \frac{G_\chi}{2} - \frac{\chi}{\tau_\chi} + \left(S_R \zeta - \frac{S_D}{H} \chi \right) & \text{dans la couche interfaciale,} \\ G_\chi - \frac{\chi}{\tau_\chi} & \text{dans le domaine } \textit{donneur}, \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

avec $\vec{\gamma}_\chi = -D_\chi \vec{\nabla} \chi$.

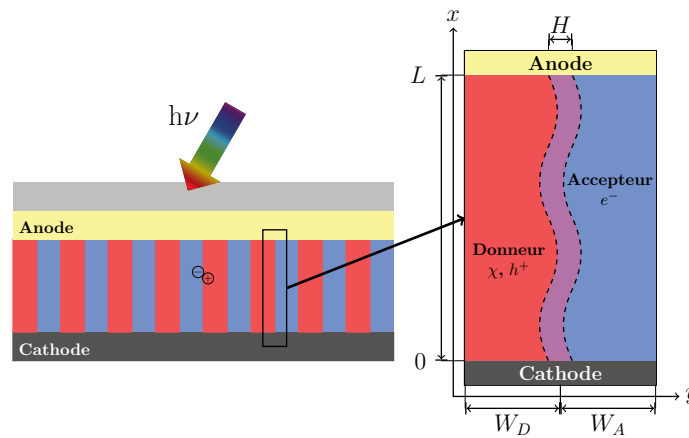


FIGURE 6 – Géométrie du système modélisé. À gauche, la structure idéale d'hétérojonction en volume est représentée comme un mélange entre matériaux donneur en rouge et accepteur en bleu. À droite, la cellule élémentaire modélisée est représentée dans le cas d'une interface non plane.

Dans la couche interfaciale, le taux de génération des excitons est également supposé constant, comme dans le milieu *donneur*. Cependant, pour générer la même quantité d'excitons que dans le modèle intégral, il faut utiliser un taux de génération réduit à $G_\chi/2$ car cette zone est deux fois plus large que la partie située uniquement du côté du domaine *donneur* (on répartit la couche interfaciale de part et d'autre de l'interface, symétriquement). Les conditions aux limites pour cette espèce sont identiques à celles utilisées dans le modèle intégral pour la symétrie (Éq. II.7) et pour les contacts (Éq. II.6).

En revanche, la condition aux limites entre la couche interfaciale et le domaine *accepteur* n'a plus lieu d'être dans ce cadre, car les phénomènes de dissociation et recombinaison se déroulent dans le volume défini. Ainsi, on impose une condition qui exclut la diffusion d'excitons vers le domaine *accepteur* :

$$\vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n} \Big|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0+H/2}} = 0. \quad (\text{II.22})$$

À l'intérieur de la couche interfaciale, la densité de *CT states* ζ suit l'équation de conservation donné par :

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{1}{H} (k_{\text{rec}} n p + S_D \chi) - \left(S_R + \frac{1}{\tau_\xi} + k_{\text{diss}} \right) \zeta, \quad (\text{II.23})$$

équation associée à des conditions aux limites empêchant la sortie des *CT states* de cette couche :

$$\vec{\nabla} \zeta \cdot \vec{n} \Big|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0 \pm H/2}} = 0, \quad (\text{II.24a})$$

$$\vec{\nabla} \zeta \cdot \vec{n} \Big|_{x=0} = 0, \quad \vec{\nabla} \zeta \cdot \vec{n} \Big|_{x=L} = 0. \quad (\text{II.24b})$$

Les équations de conduction–diffusion (II.12a) et (II.12b) pour les électrons et les trous deviennent respectivement :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_n = \begin{cases} k_{\text{diss}} \zeta - \frac{k_{\text{rec}}}{H} n p & \text{dans la couche interfaciale,} \\ 0 & \text{dans le domaine } \textit{accepteur}, \end{cases} \quad (\text{II.25a})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_p = \begin{cases} k_{\text{diss}} \zeta - \frac{k_{\text{rec}}}{H} n p & \text{dans la couche interfaciale,} \\ 0 & \text{dans le domaine } \textit{donneur}, \end{cases} \quad (\text{II.25b})$$

avec $\vec{\gamma}_n = -n \mu_n \vec{\mathcal{E}} - D_n \vec{\nabla} n$ et $\vec{\gamma}_p = p \mu_p \vec{\mathcal{E}} - D_p \vec{\nabla} p$.

Les conditions aux limites dues aux symétries (II.15) et aux contacts (II.14) sont les mêmes que pour le modèle intégral.

La dissociation des *CT states* se fait en volume, c'est pourquoi on impose des conditions aux limites empêchant le transfert d'électrons dans le domaine *donneur*, ainsi que le transfert de trou dans le domaine *accepteur*. Ainsi, aux bords de la couche interfaciale, on impose un flux de porteurs de charge nul :

$$\vec{\gamma}_n \cdot \vec{n} \Big|_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0-H/2}} = 0, \quad (\text{II.26a})$$

$$\vec{\gamma}_p \cdot \vec{n} \Big|_{y=y_0+H/2}^{x=x_0} = 0. \quad (\text{II.26b})$$

Finalement, l'équation de Poisson est modifiée pour prendre en compte la présence des deux types de porteurs dans la couche interfaciale :

$$\Delta\varphi = \begin{cases} \frac{q}{\epsilon} n & \text{dans le domaine } \textit{accepteur} \\ \frac{q}{\epsilon} (n - p) & \text{dans la couche interfaciale} \\ -\frac{q}{\epsilon} p & \text{dans le domaine } \textit{donneur} \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Les conditions aux limites du modèle intégral sont conservées pour le potentiel électrique.

4.1.2 Modèle non-intégral

Alors que le modèle précédent modifie l'hypothèse du mécanisme de dissociation des excitons, ce modèle repose sur la même base que le modèle intégral développé précédemment. Plusieurs articles introduisent ce modèle [63,92] en postulant les flux de dissociation aux interfaces. Cependant, DE FALCO *et al.* [80] introduisent ce modèle comme étant un modèle macroscopique du modèle à couche interfaciale dans la limite où celle-ci est réduite à une surface. Ainsi, la densité des *CT states* volumique devient surfacique lorsque H tend vers 0 :

$$\xi(x) = \int_{s(x)-H/2}^{s(x)+H/2} \zeta(x, y) dy, \quad (\text{II.28})$$

Par conséquent, on retrouve les équations du modèle intégral sans avoir à introduire de distribution de Dirac dans les équations de conduction–diffusion. Cela entraîne une expression du flux à l'interface qui est simplifiée pour les excitons, électrons et trous. Il faut cependant noter que la limite où H tend vers 0 a été validée dans le cas d'une interface plane uniquement dans l'article de DE FALCO *et al.* [80].

Dans le domaine *donneur*, la densité d'excitons χ suit l'équation de diffusion (II.3). Les conditions aux limites sont identiques à celles utilisées dans le modèle intégral pour la symétrie (Éq. II.7) et pour les contacts (Éq. II.6). Cependant, la condition aux limites (II.5) du modèle intégral (flux à l'interface) est remplacée par l'expression :

$$\vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n} \Big|_{y=s(x)} = (S_R \xi - S_D \chi_{\text{int}}). \quad (\text{II.29})$$

Pour les porteurs libres, les équations de convection–diffusion (II.12a) et (II.12b) du modèle intégral restent valables. Les conditions aux limites de symétrie (II.15) et aux contacts (II.14) du modèle intégral sont maintenues dans cette approche. En revanche, comme pour les excitons, le flux à l'interface est modifié et s'exprime par :

$$\vec{\gamma}_{n,p} \cdot \vec{n} \Big|_{y=s(x)} = (k_{\text{diss}} \xi - k_{\text{rec}} n_{\text{int}} p_{\text{int}}). \quad (\text{II.30})$$

Finalement, l'équation de Poisson du modèle non-intégral, ainsi que ses conditions aux limites, sont identiques à l'approche intégrale.

4.1.3 Paramètres de simulation

Pour l'ensemble des modèles, les calculs ont été effectués pour une température de 300 K, avec un jeu de paramètres proche des valeurs utilisées pour une cellule à base de P3HT:PCBM. Les valeurs numériques utilisées sont indiquées dans la table II.3. Les mobilités des porteurs ont été estimées à partir de mesures de transistor (fort champ électrique), ainsi que par la méthode *Space Charge Limited Current* (faible champ électrique) [93,94]. On considère également que les excitons parvenant à l'interface vont être convertis très rapidement en *CT states* qui ne peuvent pas redevenir des excitons par la suite, comme dans le cas de la validation du modèle. Par conséquent, le taux de recombinaison S_R des *CT states* en excitons est supposé nul. Les autres paramètres concernant les excitons, tels que la longueur de diffusion des excitons et leur temps de vie caractéristique sont fixés aux valeurs utilisées lors de la validation du modèle. La valeur du paramètre de recombinaison k_{rec} est estimée à partir de l'expression du taux de recombinaison bimoléculaire de Langevin [51] et elle est adaptée, en fonction du modèle, par une longueur caractéristique H . Dans le cas d'une interface fine, le taux de recombinaison s'écrit $k_{\text{rec,Langevin}} \times H$, alors que dans le cas du modèle à interface volumique, cette longueur sert à définir l'épaisseur de la

Paramètre	Valeur
Constante diélectrique relative du domaine <i>accepteur</i> ($\epsilon_{r,A}$)	4
Mobilité des électrons (μ_n)	$1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$
Constante diélectrique relative du domaine <i>donneur</i> ($\epsilon_{r,D}$)	3,4
Mobilité des trous (μ_p)	$1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$
Potentiel interne (V_{bi})	0,80 V
Densité effective d'états accessibles de l' <i>accepteur</i> (N_C)	$5 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$
Densité effective d'états accessibles du <i>donneur</i> (N_A)	$5 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$
Hauteur de barrière à la cathode (ϕ_C)	0,2 eV
Hauteur de barrière à l'anode (ϕ_A)	0,2 eV
Taux de génération des excitons (G_χ)	$7,5 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3\text{s}$
Temps de vie caractéristique des excitons (τ_χ)	100 ps
Longueur de diffusion des excitons (L_χ)	8,5 nm
Vitesse de dissociation des excitons (S_D)	10^{20} m/s
Taux de recombinaison des <i>CT states</i> (S_R)	0 s^{-1}
Temps de vie caractéristique des <i>CT states</i> (τ_ξ)	10 ns
Taux de dissociation des <i>CT states</i> (k_{diss})	10^9 s^{-1}
Coefficient de recombinaison bimoléculaire (k_{rec})	$5,4 \cdot 10^{-25} \text{ m}^4/\text{s}$

TABLE II.3 – Jeu de paramètres de référence pour les différents modèles. Les valeurs des différents paramètres sont discutées dans le texte.

TABLE II.4 – Valeur des différents paramètres morphologiques définissant une unité élémentaire (Figs. 1 ou 6).

Paramètre	Valeur
Épaisseur de la couche active (L)	100 nm
Largeur du demi-domaine <i>accepteur</i> (W_A)	10 nm
Largeur du demi-domaine <i>donneur</i> (W_D)	10 nm
Épaisseur de la couche interfaciale (H)	2 nm

couche interfaciale. Les paramètres restants ont ensuite été fixés à des valeurs arbitraires permettant d'obtenir un comportement réaliste de chaque modèle et ils servent de référence dans la suite de cette section, sauf indication contraire.

La géométrie de la *cellule élémentaire* représentée sur les figures 1 ou 6 utilise les valeurs spécifiées dans la table II.4, sauf mention contraire. On suppose que l'épaisseur H de la couche interfaciale est de 2 nm, ce qui est une valeur similaire à celle utilisée dans la littérature pour les différents modèles présentés [77,78,80,92].

4.2 Résultats et discussions

Pour pouvoir les comparer directement, ces modèles ont tous été simulés en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics[®]. Ce paragraphe est consacré à la comparaison des résultats obtenus entre les différents modèles décrits précédemment.

Dans cette étude, les paramètres physiques sont fixés et dépendent du mécanisme de dissociation décrit dans la figure 7 du chapitre I. Or, celui-ci est commun aux trois modèles, c'est pourquoi les discussions sont centrées sur l'impact de la morphologie des systèmes simulés.

Une attention particulière a été portée au maillage de la géométrie modélisée, plus particulièrement pour l'approche utilisant une interface volumique, en raison du rapport de taille entre les domaines de transport des électrons/trous et le domaine intermédiaire. Le maillage doit être également adapté lorsque la rugosité de l'interface devient importante. Néanmoins, dans tous les cas, les courants sont obtenus avec une précision de 10^{-3} mA/cm².

Il est toutefois à noter que les approches utilisant une interface surfacique entre les matériaux requièrent moins de ressources de calcul pour obtenir une caractéristique J - V d'un système. En effet, le nombre d'inconnues dans les équations diminue et la résolution numérique converge plus rapidement.

4.2.1 Caractéristiques J - V de référence

À partir du jeu de paramètres des tables II.3 et II.4, on calcule la densité de courant en sortie du système et on la représente en fonction de la tension appliquée V_a pour chaque approche. On suppose que l'interface délimitant les deux matériaux est plane dans un premier temps. Les courbes J - V ainsi obtenues serviront de référence pour les discussions de ce paragraphe et sont représentées dans la figure 7.

Les courbes J - V obtenues diffèrent l'une de l'autre, malgré l'utilisation d'un jeu de paramètres commun. Ces différences proviennent donc des hypothèses de transport associées à chaque approche.

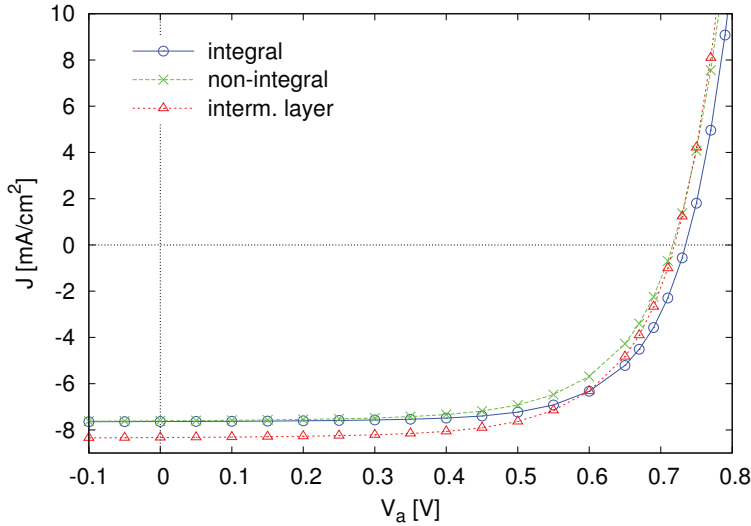


FIGURE 7 – Courbes J - V de référence obtenues pour la morphologie de référence (interface plane), pour les différents modèles : intégral (ronds bleus), non-intégral (croix vertes) et à interface volumique (triangles rouges). Le jeu de paramètres utilisé pour les simulations est celui indiqué dans la table II.3.

Pour l'approche à interface volumique, à faible tension appliquée V_a (pour V_a très petit devant V_{OC}), la valeur absolue de la densité de courant est plus forte que dans les deux autres approches. Cela indique qu'une plus grande quantité de porteurs est extraite de la couche active. Ce surplus de charges provient de la couche interfaciale où la génération et la recombinaison des excitons se font sur un domaine plus large, malgré un taux de génération réduit. Ainsi, même si l'on génère la même quantité d'excitons, le volume dans lequel se déroule la dissociation en porteurs libres a un effet important sur la densité de courant qui peut être extraite.

Lorsque V_a approche la valeur de V_{OC} , la différence de densités de courant entre l'approche intégrale et non-intégrale augmente, menant à deux valeurs distinctes de tension de circuit ouvert. Alors que les modèles à interface volumique et non-intégral mènent à un V_{OC} similaire, le modèle intégral donne lieu à un V_{OC} plus grand, ce qui peut s'expliquer en comparant le flux à l'interface entre les modèles considérant une interface surfacique. En effet, la différence entre ces approches réside dans le terme intégral présent dans les conditions aux limites (II.5) et (II.13). Ce terme est dépendant de la variation du flux de porteurs dans la direction de l'extraction des charges et entraîne une modification de la distribution spatiale des excitons et des porteurs libres au sein de la couche active. Cette dépendance au flux d'extraction engendre donc de faibles modifications du potentiel interne et modifie de façon auto-cohérente la densité de courant obtenue en sortie du système modélisé. Les valeurs des tensions V_{OC} pour les deux modèles à base d'interface surfacique sont donc différentes, même si l'écart est de 20 mV seulement.

Les grandeurs caractéristiques des courbes J - V représentées dans la figure 7 sont résumées dans la table II.5. Les valeurs des courants de court-circuit J_{SC} , de tension de circuit ouvert V_{OC} ,

Modèle	$J_{SC,0}$ [mA/cm ²]	$V_{OC,0}$ [mV]	FF_0 [%]	η_0 [%]
intégral	7,64	735	68,3	3,84
non-intégral	7,61	717	65,3	3,56
couche interf.	8,33	720	65,7	3,94

TABLE II.5 – Grandeurs caractéristiques des courbes J - V représentées dans la figure 7. Ces valeurs servent de référence pour les évolutions normalisées des différents paramètres discutés dans cette section.

du facteur de forme FF et du rendement de conversion η sont données pour chaque courbe de référence. Ces valeurs servent ensuite à normaliser les évolutions des grandeurs caractéristiques issues des différents modèles, pour des géométries variables.

4.2.2 Influence de la largeur des domaines pour une interface plane

Dans la figure 8, les grandeurs caractéristiques de la cellule sont représentées en fonction de la largeur du demi-domaine *accepteur* W_A , pour un rapport entre largeurs de domaines *accepteur* et *donneur* W_A/W_D fixé. Les évolutions des grandeurs caractéristiques issues des différents modèles sont normalisées par rapport aux références spécifiées ci-dessus.

Pour la gamme de valeurs de W_A étudiée ici, les trois modèles se comportent de manière similaire relativement à leur référence. La tendance générale de l'évolution de ces caractéristiques est semblable aux résultats obtenus par d'autres groupes pour des largeurs de domaines importantes [78,95]. Pour le jeu de paramètres considéré, il y a une dégradation d'environ 30% du rendement de conversion lorsqu'on double la largeur du domaine *accepteur* de 10 à 20 nm. Cet effet est principalement lié à la diminution du courant de court-circuit, elle-même due à l'augmentation de la largeur du domaine *donneur* qui devient plus importante que la longueur de diffusion des excitons. Cela entraîne une diminution du nombre d'excitons parvenant à l'interface et ainsi, moins de charges peuvent être générées.

Par conséquent, ces résultats indiquent que des études théoriques — pour un rapport fixé entre les largeurs des deux domaines — permettent d'obtenir des informations sur les effets de séparation de phase qui peuvent avoir lieu dans une cellule de type BHJ lors de son vieillissement. Pour une

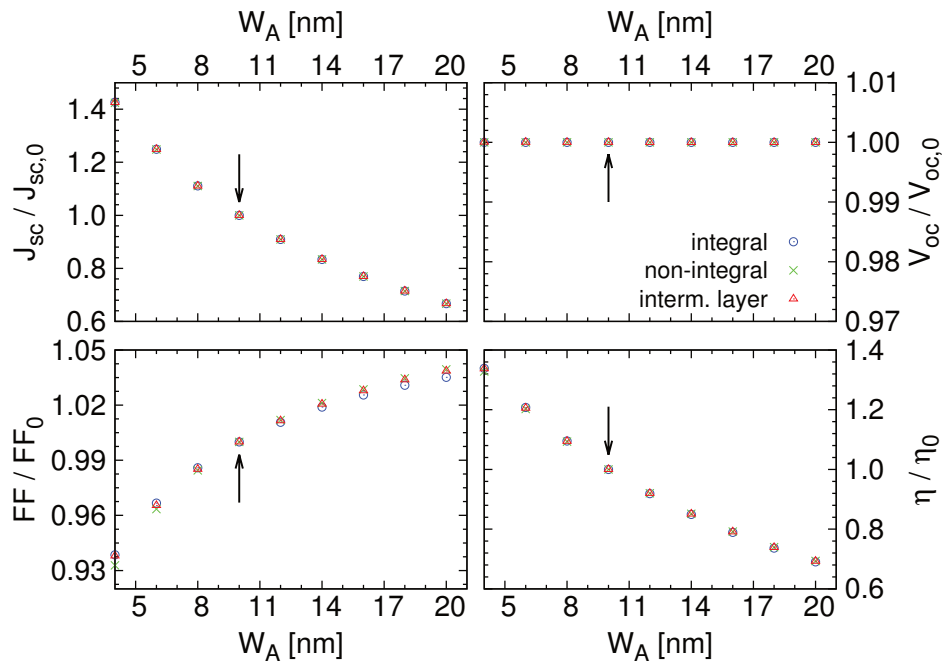


FIGURE 8 – Grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées en fonction de la taille du demi-domaine *accepteur* W_A pour un rapport de tailles des demi-domaines $W_A/W_D = 1$. Les flèches noires indiquent les points de référence pour les évolutions relatives des grandeurs caractéristiques qui correspondent aux caractéristiques données dans la table II.5.

interface plane, cependant, les trois approches demeurent équivalentes sur la gamme de valeurs étudiée.

L'évolution relative des grandeurs caractéristiques des courbes J - V issues des différents modèles sont représentées dans la figure 9 en fonction de la largeur du demi-domaine *donneur* W_D , pour une valeur constante de largeur de demi-domaine *accepteur* W_A égale à 10 nm (le rapport entre les largeurs n'est plus constant dans ce cas). Indépendamment du modèle, J_{SC} et η présentent un maximum pour une valeur de W_D proche de la longueur de diffusion des excitons L_X , tandis que V_{OC} augmente légèrement avec W_D .

Seules de faibles différences apparaissent entre les différentes approches pour des largeurs W_D supérieures à 8 nm. Cependant, en-dessous de cette valeur, les méthodes à interface surfacique s'éloignent de la tendance observée pour le modèle à interface volumique, principalement pour les valeurs du FF et du courant J_{SC} . En effet, lorsque la valeur de W_D s'approche de la valeur de l'épaisseur de la couche interfaciale H , celle-ci contribue de manière importante au transport des charges et le modèle à interface volumique se comporte de manière similaire aux modèles unidimensionnels considérant un milieu moyen.

Cette étude relativement simple sur l'évolution de la morphologie pour une interface plane (structure équivalente à une BHJ idéale en 2D), montre que les différents modèles possèdent un comportement similaire, excepté pour les faibles tailles de domaines. Par conséquent, on a également décidé d'étudier l'influence de la rugosité de l'interface entre les domaines sur les caractéristiques obtenues. On s'attend à ce qu'une interface rugueuse puisse favoriser ou défavoriser la génération de charges en fonction de l'efficacité de dissociation des CT states et de la recombinaison des porteurs libres, en créant des zones où les charges peuvent s'accumuler.

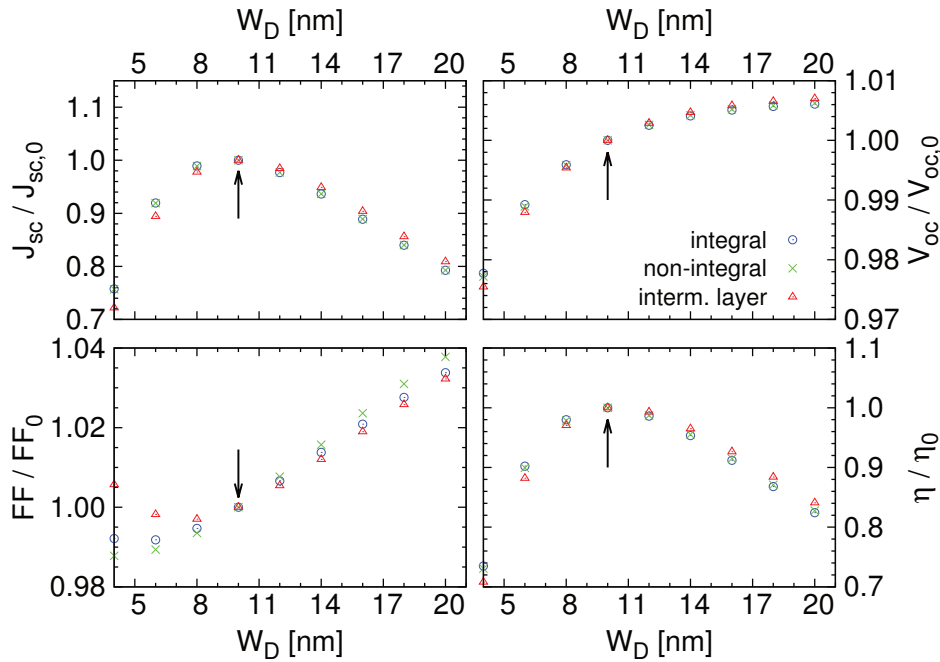


FIGURE 9 – Grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées en fonction de la largeur du demi-domaine *donneur* W_D , pour une largeur de demi-domaine *accepteur* fixée à $W_A = 10$ nm. Les flèches noires indiquent les points de référence pour les évolutions relatives des grandeurs caractéristiques qui correspondent aux caractéristiques données dans la table II.5.

4.2.3 Influence de la forme de l'interface

Pour modéliser les effets de la rugosité de l'interface, on définit la forme de l'interface $s(x)$ à l'aide d'une fonction sinusoïdale :

$$s(x) = A \sin\left(2\pi N_{\text{per}} \frac{x}{L}\right), \quad (\text{II.31})$$

avec A l'amplitude d'oscillation de l'interface et N_{per} le nombre de périodes. Pour conserver un rapport volumique constant entre les domaines *donneur* et *accepteur*, on suppose que N_{per} ne prend que des valeurs entières. De cette façon, la comparaison des résultats obtenus avec les trois modèles se fait pour une même composition de couche active.

Sur la figure 10, l'évolution relative des grandeurs caractéristiques des courbes J - V est représentée en fonction du nombre de périodes N_{per} pour une amplitude A fixée et égale à 5 nm (la moitié de la taille des demi-domaines.) Avec l'augmentation du nombre de périodes, des écarts plus larges apparaissent entre les différents modèles par rapport au cas d'une interface plane (correspondant à $N_{\text{per}} = 0$). Cependant, les écarts entre les différentes approches n'excèdent pas 15% sur la gamme de variation du nombre de périodes N_{per} .

La densité de courant de court-circuit J_{SC} augmente en valeur absolue avec le nombre de périodes N_{per} , quel que soit le modèle. Cette augmentation atteint 30% pour le modèle intégral, et environ 20% pour les deux autres approches. Ceci indique une densité de porteurs de charges plus importante à l'intérieur de la couche active, par rapport au cas d'une interface plane. La quantité supplémentaire de charges présentes dans la couche active est principalement due à l'augmentation de la surface de contact entre les matériaux. En effet, le nombre d'excitons par unité de surface atteignant une interface et pouvant se dissocier est plus important. On constate cet

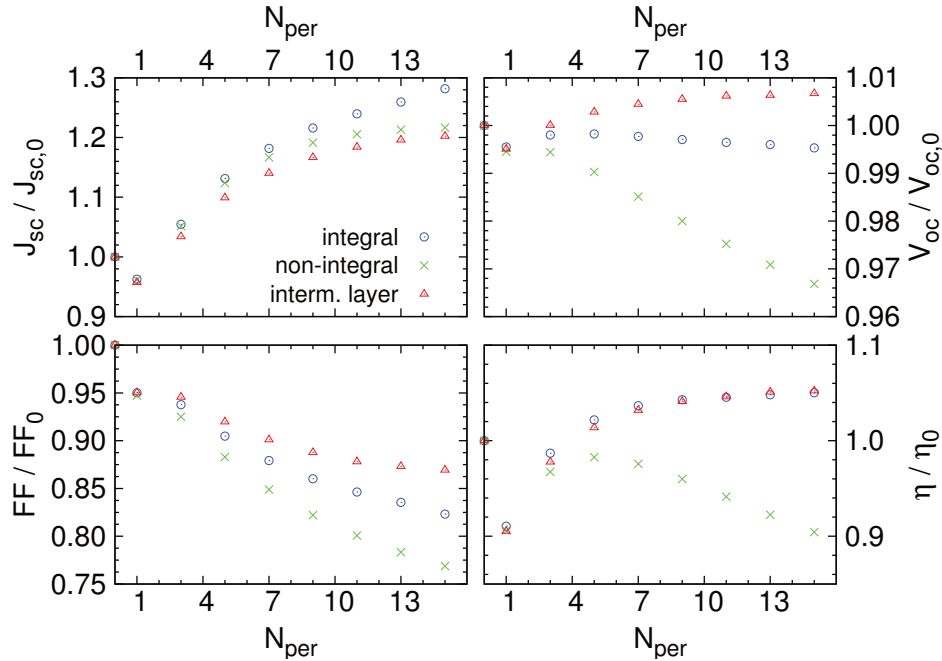


FIGURE 10 – Grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées en fonction du nombre de périodes N_{per} pour une amplitude d'oscillation A fixée à 5 nm. Les évolutions sont relatives aux grandeurs caractéristiques données dans la table II.5.

effet en comparant le rapport entre le nombre d'excitons générés et le nombre de charges extraites pour une même tension appliquée. À $V_a = 0$ V, respectivement pour les approches intégrale, non-intégrale et à interface volumique, ce rapport passe de 63,5%, 63,3% et 69,3% dans le cas de l'interface plane, à 81,5%, 77,0% et 83,3% dans le cas où $N_{\text{per}} = 15$.

Ce point a déjà été discuté par G. BUXTON et N. CLARKE [74], mais sans l'utilisation des *CT states* comme intermédiaires de dissociation. Dans notre cas, la rugosité de l'interface intervient selon l'axe de l'extraction des charges et non pas selon l'axe perpendiculaire, comme pour les travaux de G. BUXTON et N. CLARKE. Ainsi, les porteurs de charges ne sont pas facilement conduits vers les contacts par le champ électrique. Néanmoins, les résultats que nous obtenons sont cohérents avec les conclusions de cette étude.

La différence entre les courants de court-circuit J_{SC} des modèles intégral et non intégral augmente en faveur du modèle intégral. La présence du second terme dans la définition des conditions au limites à l'interface (Éqs. II.5 et II.13) explique cet écart. Ce terme additionnel dépend de la dérivée de l'abscisse curviligne définissant l'interface entre les matériaux (c'est-à-dire la quantité $ds/dx|_{x=x_0}$). Lorsque N_{per} augmente, la contribution de ce terme augmente aussi, ce qui implique une densité de courant résultante plus forte.

L'évolution relative de V_{OC} est différente selon le modèle, mais les variations entre les modèles n'excèdent pas 5% sur la gamme de variation de N_{per} considérée. V_{OC} augmente légèrement avec le nombre de périodes N_{per} pour l'approche à interface épaisse, alors que V_{OC} reste quasi constant pour le modèle intégral et décroît lentement pour l'approche non-intégrale. Ce comportement différent est dû aux mêmes effets que ceux évoqué dans le paragraphe 4.2.1. Il faut de plus ajouter les effets dus à la courbure de l'interface qui sont pris en compte explicitement dans le calcul du flux de génération à l'interface entre les matériaux.

L'accroissement de l'aire de contact entre les matériaux se traduit par une augmentation de la densité de courant en condition de court-circuit, ce qui indique une augmentation de la densité de porteurs présente dans la couche active à fort champ électrique. On peut ainsi en conclure que l'efficacité du mécanisme de dissociation des *CT states* est améliorée. Il faut cependant nuancer cette amélioration, car on observe en parallèle une chute du facteur de forme FF qui est représentatif des mécanismes de recombinaison des porteurs libres. En raison de la modification de cet équilibre entre mécanismes de dissociation et de recombinaison, on observe une chute de 15 à 25% du facteur de forme selon le modèle.

Finalement, le rendement de conversion η représenté dans la figure 10 combine les effets précédents pour donner l'évolution des performances en sortie du système. Il apparaît qu'au-delà des différences entre les valeurs de J_{SC} , V_{OC} et FF issues des trois modèles, les modèle à interface épaisse et intégral donnent des évolutions similaires, alors que l'évolution du rendement η du modèle non-intégral est radicalement différente et ne suit pas du tout la même tendance que les autres.

4.3 Bilan des comparaisons

Dans cette comparaison de différents modèles, on a étudié le comportement des grandeurs caractéristiques des courbes J - V (J_{SC} , V_{OC} , FF , et η) en fonction de la largeur des domaines *donneur* et *accepteur*. Dans le cas d'une interface plane, les trois approches mènent à des évolutions relatives similaires, hormis dans le cas où la largeur du domaine *donneur* devient faible pour le modèle à interface épaisse. Ensuite, pour se rapprocher d'une cellule réaliste, on a fait varier la rugosité de l'interface. La comparaison des évolutions de J_{SC} , V_{OC} , FF , et η , fait cette fois-ci apparaître des différences entre les modèles. Cependant, l'approche non-intégrale se distingue des autres et devrait être utilisée uniquement dans le cas d'une interface plane.

5 Synthèse

Dans ce chapitre, un modèle bidimensionnel a d'abord été présenté. Il a ensuite été validé en le confrontant à des mesures expérimentales pour une cellule solaire organique composée de deux matériaux bien connus dans la littérature. Ce modèle a ensuite fait l'objet d'une comparaison avec deux autres approches existantes. Dans le cas de morphologies possédant une interface non plane, on observe des écarts entre les résultats obtenus. Néanmoins, l'approche utilisant une interface volumique donne des résultats similaires à l'approche du modèle intégral décrit dans ce manuscrit.

À ce stade de l'étude, il subsiste un point important qui n'a pas été évoqué jusqu'à présent : il s'agit de l'unicité du jeu de paramètres obtenu lors d'une extraction de paramètres. En effet, en relançant plusieurs fois la méthode d'extraction utilisée pour la validation du modèle, on peut obtenir plusieurs jeux de paramètres différents. Or si un grand nombre de paramètres du mécanisme est inconnu, il n'est pas possible de déterminer le jeu le plus plausible. C'est pourquoi, une méthode plus générale d'extraction de paramètres sera proposée dans le chapitre suivant, mieux adaptée à un grand nombre de paramètres inconnus.

Méthode d'extraction de paramètres

Dans ce chapitre on se propose d'estimer la/les valeur(s) des différents paramètres du modèle présenté au chapitre précédent, pour décrire au mieux les mesures expérimentales à notre disposition, telles que des courbes $J-V$ par exemple. La comparaison des mesures et des prédictions du modèle demande un critère mathématique pour quantifier les écarts entre les deux, ce qui sera discuté dans la première partie de ce chapitre.

Or notre modèle est relativement complexe, d'autant plus qu'il est non linéaire par rapport aux paramètres physiques inhérents aux mécanismes qui sont pris en compte. Par ailleurs, le temps de calculs des prédictions du modèle pour un jeu de paramètres donné étant important, la recherche d'un jeu de paramètres adapté aux mesures expérimentales doit être menée méthodiquement.

Par conséquent, pour extraire les paramètres du modèle, il nous faut une méthode qui soit à la fois capable d'optimiser ces paramètres sachant la non-linéarité, et efficace en termes de coût en temps de calculs. Ce chapitre explore brièvement différentes méthodes et leurs limites respectives pour introduire une méthode de Monte-Carlo par chaînes de Markov (*Markov chain Monte Carlo* en anglais, noté par la suite MCMC) que nous avons retenue pour notre analyse. Enfin, cette approche sera validée en l'appliquant à des données numériques simulées, pour lesquelles un jeu de données de référence est connu.

1 Critère de comparaison entre prédictions et mesures

Dans le cas général de notre étude, on cherche à quantifier la similarité entre données expérimentales et prédictions de notre modèle paramétrique. Prenons l'exemple d'une courbe $J-V$. Pour cette courbe, nous avons N mesures expérimentales, $Y = \{(x_i, y_i) \mid i \in [1, N]\}$, et notre modèle prédit les valeurs de la fonction associée, notée $y = f(x \mid \theta)$, où θ représente un jeu de M paramètres, en d'autres termes : $\theta = (\theta_1, \dots, \theta_M)$.

La notion de similarité entre Y et la fonction f issue de notre modèle nécessite d'être quantitative afin de permettre l'optimisation de nos paramètres : il faut donc définir une notion de distance. Sachant que la fonction issue du modèle peut être évaluée directement aux points de mesures $\{x_i\}_{i \in [1, N]}$, notre distance peut être définie à partir des seuls écarts entre les valeurs expérimentales $\{y_i\}_{i \in [1, N]}$ et leurs prédictions $\{f(x_i \mid \theta)\}_{i \in [1, N]}$: $\Delta_i = y_i - f(x_i \mid \theta)$, $\forall i \in [1, N]$.

Dans ces conditions, un choix de distance entre le modèle et les mesures peut être la distance euclidienne prenant en compte les écarts quadratiques, que l'on notera LS , et qui est plus

communément appelé les moindres-carrés [96,97] :

$$LS(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^N \Delta_i^2 = \sum_{i=1}^N [y_i - f(x_i | \boldsymbol{\theta})]^2. \quad (\text{III.1})$$

Toutefois, il faut rappeler que nous utilisons des mesures expérimentales, ce qui implique que les valeurs mesurées ne sont pas des mesures directes des propriétés du système, mais des mesures bruitées. Dans le cas où nous disposons des incertitudes de mesure, $\{\sigma_i\}_{i \in [1, N]}$, le plus souvent supposées gaussiennes, associées aux mesures $\{(x_i, y_i)\}_{i \in [1, N]}$, il est possible d'étendre la définition des moindres-carrés afin de prendre en compte ces incertitudes. Ainsi, dans l'équation (III.1), nous pouvons pondérer chaque Δ_i par l'inverse de sa variance (au sens gaussien) de la manière suivante :

$$\chi^2(\boldsymbol{\theta}) = \sum_i \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} \right)^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - f(x_i | \boldsymbol{\theta})}{\sigma_i} \right]^2. \quad (\text{III.2})$$

L'inverse de la variance, $1/\sigma_i$, quantifie le contenu informatif du point de mesure (x_i, y_i) : les mesures les plus certaines, ayant de petites valeurs de σ_i , vont avoir plus de « poids » dans cette nouvelle distance que celles avec de grandes incertitudes. L'expression ci-dessus est aussi connue sous la terminologie de « chi-deux » [98,99].

Selon que nous ayons à notre disposition des incertitudes de mesure ou non, nous pouvons privilégier l'une ou l'autre des distances comme critère de similarité : toutes deux, $LS(\boldsymbol{\theta})$ et $\chi^2(\boldsymbol{\theta})$, sont des grandeurs positives qui s'annulent lorsque les données expérimentales et la prédiction du modèle s'ajustent parfaitement. Le meilleur ajustement au sens de ces distances nous donne le « meilleur » jeu de paramètres $\tilde{\boldsymbol{\theta}}$ du modèle, pour ces mesures expérimentales. Cependant, le χ^2 tenant compte des incertitudes de mesures, il sera privilégié afin d'éviter de potentiels biais dus aux bruits de mesure.

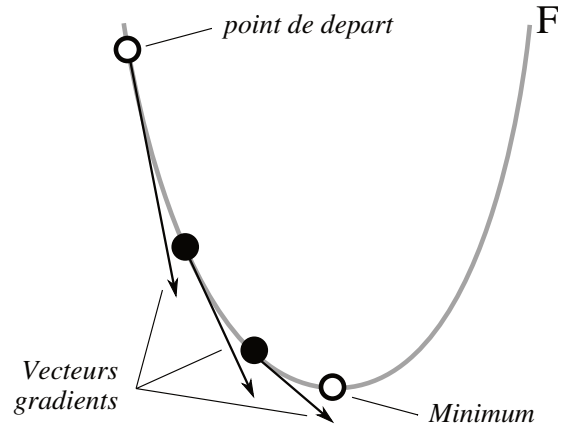
2 Optimisation : trouver le meilleur ajustement du modèle

Trouver le jeu de paramètres $\tilde{\boldsymbol{\theta}}$ qui ajuste au mieux le modèle à l'ensemble des données expérimentales considérées constitue un problème d'optimisation, qui dans le cas des distances définies précédemment, équations (III.1) et (III.2), correspond plus précisément à une minimisation¹.

Si la fonction $f(x | \boldsymbol{\theta})$ issue du modèle est linéaire par rapport aux paramètres $\boldsymbol{\theta}$, alors on retrouve les problèmes bien connus de régressions, et l'optimisation se ramène alors à la résolution d'un système linéaire. Si par contre, comme dans notre cas, le modèle est non linéaire (voire fortement non linéaire), l'approche devient plus compliquée et il n'existe plus de formulation analytique de la solution. Il faut alors avoir recours aux méthodes numériques et particulièrement aux méthodes itératives.

1. On peut toujours dans le cas général se ramener à une minimisation à l'aide d'un simple changement de signe.

FIGURE 1 – Illustration du principe de la méthode du gradient pour une fonction F dépendant d'une unique variable.



Parmi le grand nombre de méthodes disponibles, la méthode du gradient (ou algorithme de la plus forte pente) correspond à l'un des algorithmes itératifs les plus simples pour trouver le minimum d'une quantité non linéaire $F(\theta)$ fonction d'une ou plusieurs variables θ [100,101]. L'idée principale de la méthode est de se déplacer dans l'espace des variables de la fonction selon la direction de la plus forte pente (donnée par l'opposé du gradient local ∇F de la fonction F), de façon à trouver un nouveau jeu de variables qui abaisse la valeur de la fonction. Ainsi, connaissant une estimation du jeu de paramètres à l'étape k , noté θ_k , la nouvelle estimation du jeu de paramètres à l'étape $k + 1$ est donnée par la relation :

$$\theta_{k+1} = \theta_k - \lambda \nabla F(\theta_k), \quad (\text{III.3})$$

où le facteur d'amortissement λ est une constante empirique permettant de faire converger l'algorithme plus ou moins rapidement vers le minimum recherché². En itérant ce processus, on identifie un minimum local de la fonction. Le critère d'arrêt le plus courant pour cet algorithme intervient lorsque le vecteur de déplacement $\nabla F(\theta_k)$ devient très faible, c'est-à-dire pour :

$$\frac{\|\nabla F(\theta_k)\|}{\|\theta_k\|} \leq \epsilon \quad (\text{III.4})$$

avec ϵ le seuil de tolérance fixé pour l'algorithme. La figure 1 illustre le fonctionnement de cette méthode pour une fonction $F(\theta)$ ne dépendant que d'une seule variable θ . Si la fonction est convexe, le minimum local correspond au minimum global.

Pour obtenir une convergence plus rapide de cette recherche de minimum, il existe d'autres algorithmes plus complexes basés sur le même principe : l'algorithme de Levenberg-Marquardt est sans doute le plus répandu [102,103]. Cet algorithme adapte dynamiquement la valeur du facteur d'amortissement λ au fur et à mesure des itérations. C'est cet algorithme qui a été utilisé lors de la validation du modèle (voir Chap. II, sect. 3).

L'algorithme de Levenberg-Marquardt possède l'avantage de converger rapidement vers le minimum recherché. Cependant, dans le cas de problèmes non linéaires, il y a souvent plusieurs extrema locaux, et il est alors possible que l'algorithme s'arrête à une valeur des paramètres

2. λ est parfois variable au cours de l'optimisation : voir la méthode de descente de gradient stochastique.

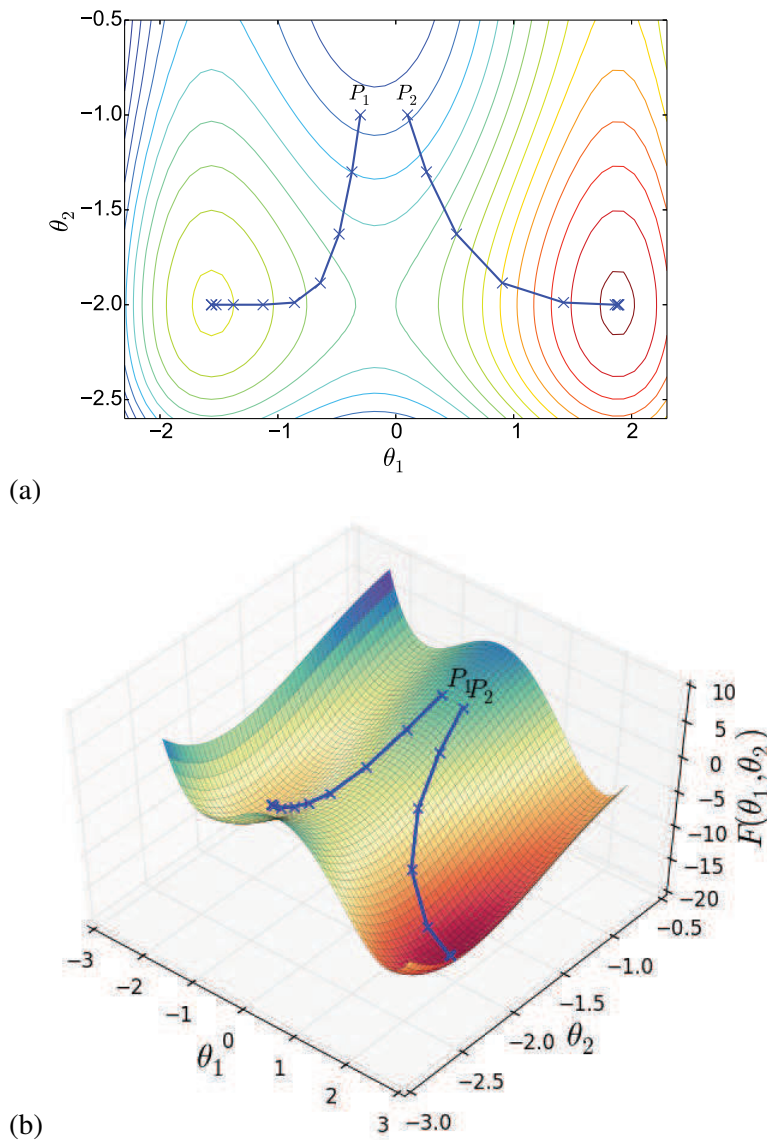


FIGURE 2 – Application de la méthode de Levenberg-Marquardt à la minimisation d'une fonction $F(\theta_1, \theta_2)$ de deux paramètres, possédant un minimum global. Deux points de départ proches (notés P_1 et P_2) conduisent à deux extrema différents (trajectoires bleues). Seul P_2 permet d'identifier le minimum global. (a) Trajectoires suivies par l'algorithme dans le plan (θ_1, θ_2) . Les lignes de niveaux représentent les iso-valeurs de F , croissantes du rouge au bleu. (b) Mêmes trajectoires projetées sur la surface associée à F avec le même code de couleur.

correspondant à un minimum local plutôt que global. Généralement cela dépend du point de départ de la recherche. La figure 2 illustre un tel cas pour un problème à deux paramètres. Ainsi, le point de départ P_1 entraîne un arrêt de la recherche de paramètres dans un minimum local, alors que le point de départ P_2 (pourtant voisin de P_1) va permettre quant à lui d'atteindre le minimum global.

Dans de telles circonstances, il est impossible de savoir *a priori* si l'on se situe dans un minimum local sans avoir à relancer l'algorithme avec d'autres points de départ et comparer les valeurs de la fonction aux points d'arrivée. Si cette solution peut être satisfaisante lorsque le nombre de variables M est réduit, la méthode devient vite rédhibitoire lorsque M est assez élevé ou que le coût en temps de calcul du modèle est non négligeable. Par ailleurs, les calculs effectués durant les phases de recherche n'apportent aucune information sur la pertinence du jeu de variables qui émerge : on retient simplement celui pour lequel la fonction à minimiser prend la valeur la plus faible.

Dans le cas du modèle décrit au chapitre II, il arrive que certains jeux de paramètres conduisent à des singularités numériques, le modèle échouant lors du calcul de la fonction $f(x | \theta)$. Cela constitue un gros problème pour les méthodes de type gradient, car dans notre cas il n'y a pas de

formulation mathématique permettant d'éviter ces zones à problème, dans lesquelles le gradient devient discontinu. Par conséquent, il est nécessaire d'explorer d'autres méthodes pour être en mesure d'exploiter correctement notre modèle.

3 Statistique bayésienne et formulation probabiliste

Ajuster le modèle aux données expérimentales est un problème numérique à part entière. De plus, il faut garder à l'esprit dans notre analyse que les mesures effectuées ne sont qu'une représentation bruitée de la réalité physique du système que nous étudions et ne pas les considérer comme étant parfaites. En d'autres termes, il s'agit donc de changer de point de vue par rapport au sens habituel de l'optimisation, pour déterminer la cohérence d'un jeu de mesures pour un modèle donné : est-il possible de mesurer $Y = \{(x_i, y_i) \mid i \in [1, N]\}$ si l'on considère la fonction $f(x \mid \theta)$ issue du modèle ?

Ce changement de point de vue est à la base de l'analyse bayésienne. Cette méthode d'analyse est apparue au XVIII^e siècle (1763, première référence officielle³) et s'énonce de la manière suivante [104] :

Étant donné deux événements \mathcal{A} et \mathcal{B} , on peut déterminer la probabilité de \mathcal{A} sachant l'évènement \mathcal{B} réalisé, si l'on connaît les probabilités de \mathcal{A} , de \mathcal{B} et de \mathcal{B} sachant \mathcal{A} , par la relation suivante :

$$\mathcal{P}(\mathcal{A} \mid \mathcal{B}) = \frac{\mathcal{P}(\mathcal{B} \mid \mathcal{A}) \mathcal{P}(\mathcal{A})}{\mathcal{P}(\mathcal{B})}. \quad (\text{III.5})$$

Dans l'équation (III.5), $\mathcal{P}(\mathcal{A} \mid \mathcal{B})$ est appelée probabilité *a posteriori*, $\mathcal{P}(\mathcal{B} \mid \mathcal{A})$ est la fonction de vraisemblance, et $\mathcal{P}(\mathcal{A})$ et $\mathcal{P}(\mathcal{B})$ sont respectivement les probabilités *a priori* de \mathcal{A} et de \mathcal{B} . $\mathcal{P}(\mathcal{B})$ est aussi appelé « évidence », et comme $\mathcal{P}(\mathcal{A})$, toutes deux représentent le degré de croyance en l'évènement \mathcal{A} et \mathcal{B} respectivement.

Dans notre cas, on cherche à déterminer la probabilité *a posteriori* $\mathcal{P}(\theta \mid Y, \mathcal{M})$ que le jeu de paramètres soit donné par θ , sachant que l'on a mesuré Y et que l'on dispose du modèle \mathcal{M} . L'équation (III.5) se réécrit donc ainsi :

$$\mathcal{P}(\theta \mid Y, \mathcal{M}) = \frac{\mathcal{P}(Y \mid \theta, \mathcal{M}) \mathcal{P}(\theta, \mathcal{M})}{\mathcal{P}(Y, \mathcal{M})} \quad (\text{III.6})$$

où la distribution *a priori* $\mathcal{P}(Y, \mathcal{M})$ est un facteur de normalisation indépendant de θ qui possède une valeur fixe pour un modèle \mathcal{M} donné.⁴ Ainsi, on peut déterminer l'allure de la densité de probabilité *a posteriori* $\mathcal{P}(\theta \mid Y, \mathcal{M})$ sans avoir à calculer ce facteur, à moins de vouloir comparer la validité de différents modèles entre eux (différents au sens de la physique prise en compte).

3. T. BAYES, « An Essay towards solving a Problem in the Doctrine of Chances », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 53, pp. 370-418 (1763).

4. Dans notre cas, cela signifie que \mathcal{M} ne change pas tant que l'on ne change pas les hypothèses choisies pour les différentes étapes du mécanisme implémenté dans le modèle.

Pour définir la fonction de vraisemblance $\mathcal{P}(Y | \boldsymbol{\theta}, \mathcal{M})$, on exprime qu'une mesure est soumise à une erreur gaussienne d'incertitude σ_i , centrée sur la prédiction du modèle. Ainsi, avec les notations précédentes, pour une mesure i on a :

$$\mathcal{P}(y_i | \boldsymbol{\theta}, \mathcal{M}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y_i - f(x_i | \boldsymbol{\theta})}{\sigma_i} \right)^2 \right]. \quad (\text{III.7})$$

En considérant les mesures comme étant indépendantes entre elles, on obtient l'expression de la vraisemblance par le produit des probabilités de chaque point de mesure :

$$\mathcal{P}(Y | \boldsymbol{\theta}, \mathcal{M}) = \prod_{i=1}^N \mathcal{P}(y_i | \boldsymbol{\theta}, \mathcal{M}) = \prod_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y_i - f(x_i | \boldsymbol{\theta})}{\sigma_i} \right)^2 \right],$$

soit encore

$$\mathcal{P}(Y | \boldsymbol{\theta}, \mathcal{M}) = \left(\prod_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - f(x_i | \boldsymbol{\theta})}{\sigma_i} \right)^2 \right]. \quad (\text{III.8})$$

Dans cette formulation, on note l'apparition du χ^2 que nous avons introduit à la section 1, dans le terme exponentiel.

Pour simplifier le traitement numérique de l'équation (III.8), on considère généralement la probabilité *a posteriori* sous sa forme logarithmique (on utilise alors le logarithme naturel), ainsi :

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{P}(\boldsymbol{\theta} | Y, \mathcal{M}) &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{y_i - f(x_i | \boldsymbol{\theta})}{\sigma_i} \right)^2 + \ln(2\pi \sigma_i^2) \right] \\ &+ \ln \mathcal{P}(\boldsymbol{\theta}, \mathcal{M}) - \ln \mathcal{P}(Y, \mathcal{M}). \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Finalement, il faut également exprimer la densité *a priori* $\mathcal{P}(\boldsymbol{\theta}, \mathcal{M})$. Cette densité permet de décrire la distribution *a priori* des paramètres $\{\theta_i\}_{i \in [1, N]}$ du modèle considéré. Par exemple, elle peut servir à définir des limites de valeurs pour certains paramètres. Si dans notre modèle le paramètre θ_k n'a pas de justification physique en dehors de l'intervalle $[a, b]$, on peut alors écrire

$$\mathcal{P}(\theta_i, \mathcal{M}) = \frac{1}{b-a} \begin{cases} 1 & \text{si } \theta_i \text{ est dans les limites définies;} \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

On peut également imaginer des contraintes plus fortes, par exemple gaussiennes, ou même des distributions conjointes de plusieurs paramètres $\mathcal{P}(\theta_1, \dots, \theta_k, \mathcal{M})$.

Dans la suite, sauf explicitement signalé, on considère des densités *a priori* données par l'équation (III.10) pour les paramètres dont on limite arbitrairement les plages de variations.

4 Optimisations dans le contexte probabiliste

La probabilité *a posteriori* $\mathcal{P}(\theta | Y, \mathcal{M})$ est essentiellement une distance normalisée. Le problème reformulé au sens des probabilités est donc le même que le problème initial. De manière similaire à ce qui est fait pour les méthodes du gradient appliquées aux problèmes non linéaires⁵, il faut maintenant explorer l'espace des paramètres à la recherche du « meilleur » jeu de paramètres $\tilde{\theta}$.

En l'absence d'hypothèse particulière, on peut explorer l'espace des paramètres θ de manière aléatoire et arbitraire : connaissant un jeu de paramètres θ_k à l'étape k , on décide arbitrairement d'une direction et d'une distance à parcourir⁶, ce qui amène au jeu de paramètres θ_{k+1} à l'étape $k + 1$. La suite $\{\theta_k\}$ des jeux de paramètres générés par cette marche aléatoire donne lieu à ce que l'on appelle une *chaîne de Markov* [104]. Il s'agit principalement d'un processus aléatoire sans mémoire, dont l'état suivant ne dépend que de l'état actuel et non de la séquence des événements qui l'ont précédé, et dont les propriétés statistiques peuvent être intéressantes.

Dans notre cas, une marche aléatoire arbitraire va se révéler extrêmement peu efficace. Néanmoins, si l'on prend en considération les informations associées à la probabilité *a posteriori* $\mathcal{P}(\theta | Y, \mathcal{M})$, nous devrions être en mesure d'explorer l'espace des paramètres de manière plus pertinente.

4.1 Méthodes MCMC

Le principe général des méthodes de Monte-Carlo par chaînes de Markov (*Markov chain Monte Carlo* en anglais, noté par la suite MCMC) ne sera pas discuté en détail dans ce chapitre. Le lecteur désireux d'approfondir le sujet pourra se reporter aux références [105,106].

L'idée générale des méthode MCMC est d'explorer l'espace des paramètres à l'aide de marches aléatoires spécifiques engendrant des chaînes markoviennes qui représentent des échantillonnages de la distribution *a posteriori* $\mathcal{P}(\theta | Y, \mathcal{M})$. La particularité des échantillons MCMC est que l'heuristique utilisée au cours de la marche aléatoire n'est pas quelconque. En particulier, elle permet d'atteindre un régime « stationnaire » de la chaîne, dans lequel les propriétés statiques des échantillons correspondent (approximativement) aux propriétés de la distribution de densité d'intérêt. On parle alors d'« échantillonnage juste » de la distribution recherchée.

Lorsque l'échantillonnage de $\mathcal{P}(\theta | Y, \mathcal{M})$ est généré, la distribution des probabilités de chaque paramètre θ_i est obtenue simplement par la marginalisation des valeurs de ce paramètre le long de la chaîne de Markov correspondante. La valeur moyenne du paramètre θ_i est par exemple obtenue par la formule :

$$\langle \theta_i \rangle = \int \mathcal{P}(\theta | Y, \mathcal{M}) \theta_i d\theta \approx \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \theta_{i,k} \quad (\text{III.11})$$

où K est la longueur de la chaîne markovienne et $\theta_{i,k}$ est la composante i du jeu de paramètres θ_k .

5. Pour plusieurs points de départs de l'algorithme, on compare les arrivées à la recherche du minimum le plus bas.

6. Dans le cas d'une méthode du gradient, c'est $\lambda \nabla F$ qui définit à la fois la direction et la distance.

Pour engendrer les chaînes markoviennes, l'algorithme de Metropolis-Hastings (MH) [105] est l'un des plus courants, à l'origine d'algorithmes plus élaborés. Il s'agit d'une procédure itérative en deux étapes :

1. Étant donné une position de départ θ_k , à partir d'une distribution de probabilité de proposition $\mathcal{Q}(\vartheta | \theta_k)$, une position ϑ est proposée (pseudo-)aléatoirement ;
2. La position ϑ est acceptée avec la probabilité d'acceptation :

$$\alpha = \min\left(1, \frac{\mathcal{P}(\vartheta | Y, \mathcal{M}) \mathcal{Q}(\theta_k | \vartheta)}{\mathcal{P}(\theta_k | Y, \mathcal{M}) \mathcal{Q}(\vartheta | \theta_k)}\right). \quad (\text{III.12})$$

C'est-à-dire que l'on aura $\theta_{k+1} = \vartheta$ avec une probabilité α , alors que l'on aura $\theta_{k+1} = \theta_k$ avec la probabilité $1 - \alpha$. L'équation (III.12) ne représente en réalité que le rapport des probabilités *a posteriori* de ϑ et θ_k , sachant leur probabilité respectives données par \mathcal{Q} .

Dans la plupart des approches MCMC, la distribution de probabilité de proposition $\mathcal{Q}(\vartheta, \theta_k)$ consiste en une gaussienne centrée en θ_k . Dans ce cas, on a $M(M + 1)/2$ variables d'ajustement pour modifier la largeur de la distribution de probabilité de proposition (M étant la taille du vecteur de paramètres).

Cet algorithme converge à l'équilibre, pour $k \rightarrow \infty$, vers la distribution de probabilité *a posteriori* recherchée, la vitesse de convergence dépendant quant à elle de la forme de la distribution de probabilité *a posteriori* elle-même [105].

4.2 Échantillonnage d'ensemble et *stretch move*

Dans le cadre de notre étude, le coût en temps de calculs du modèle est trop important pour la convergence lente de l'algorithme de MH, et la nécessité d'ajuster minutieusement les $M(M + 1)/2$ variables de la distribution de proposition $\mathcal{Q}(\vartheta, \theta_k)$. Ainsi, à l'instar de nombreux travaux récents en Astrophysique, nous avons opté pour une méthode particulière : l'« échantillonnage ensembliste par transformations invariantes » développé par J. GOODMAN et J. WEARE [107]. Il existe également d'autres méthodes que nous n'avons pas testées mais ayant des performances similaires (par exemple, échantillonnage hamiltonien, *nested sampling*, etc.).

Le point clef de l'échantillonnage d'ensemble est d'évaluer simultanément plusieurs chaînes markoviennes à la fois, tout comme on est obligé de le faire finalement pour les méthodes de gradient. Dans le cas de la méthode de J. GOODMAN et J. WEARE, le déplacement des chaînes s'effectue dans un espace particulier qui conserve les propriétés d'ensemble mais dans lequel les dimensions sont étirées et contractées localement. On parle alors pour les chaînes de « *stretch move* ». À l'étape k , la proposition d'une nouvelle position ϑ de la chaîne courante θ_k dépend du choix aléatoire d'une seconde chaîne θ'_k , différente de la chaîne courante. Le déplacement est proposé dans la direction de θ'_k , proportionnellement à la distance séparant θ_k et θ'_k , selon l'expression :

$$\vartheta = \theta'_k + Z [\theta_k - \theta'_k], \quad (\text{III.13})$$

où Z est une variable d'échelle tirée aléatoirement suivant la distribution particulière [108] :

$$g(z) \propto \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{z}} & \text{si } z \in \left[\frac{1}{a}, a \right], \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad (\text{III.14})$$

dans laquelle $a > 1$ est l'unique variable d'ajustement intervenant dans l'algorithme.⁷

Cette proposition particulière de déplacement remplace l'utilisation, dans la probabilité d'acceptation de MH (Éq. III.12), de la distribution de proposition $\mathcal{Q}(\vartheta, \theta_k)$. Il est alors possible de reformuler la probabilité d'acceptation sous la forme [107] :

$$\alpha = \min \left(1, Z^{M-1} \frac{\mathcal{P}(\vartheta | Y, \mathcal{M})}{\mathcal{P}(\theta_k | Y, \mathcal{M})} \right) \quad (\text{III.15})$$

où M est toujours la dimension de l'espace des paramètres.

Le *stretch move* a l'avantage d'offrir aux chaînes des déplacements équivalents dans toutes les directions même lorsque les dynamiques sont très différentes, et donc l'efficacité d'exploration d'une chaîne se voit nettement améliorée en comparaison d'un déplacement classique. Cependant, cela nécessite la connaissance d'un ensemble de points de référence pour définir la transformation de l'espace, ce qui est réalisé par l'utilisation de plusieurs chaînes de Markov à la fois. Comme ces chaînes sont formées de positions successives dans l'espace des paramètres, elles sont également appelées « marcheurs ».

4.2.1 Le module « emcee »

Pour nos analyses, nous utilisons une implémentation en langage *Python* d'une variante de l'algorithme initial de J. GOODMAN et J. WEARE [107], le module « emcee »⁸, développé principalement par D. FOREMAN-MACKEY [109]. Nous illustrons brièvement un exemple en deux dimensions du fonctionnement de cet algorithme, pour 4 marcheurs, à la figure 3.

L'ensemble des marcheurs de dimension 4 est tout d'abord divisé en deux sous-ensembles complémentaires de même taille : les marcheurs ① et ② d'une part, et les marcheurs ③ et ④ d'autre part. Au début du traitement, les quatre positions sont choisies aléatoirement dans l'espace des paramètres à explorer. Une itération k démarre donc dans une configuration représentée par l'étape 1 sur la figure 3.

Pour chaque marcheur du premier sous-ensemble de marcheurs (① et ②), on tire aléatoirement une direction de déplacement vers un marcheur du second sous-ensemble (étape 2). À l'étape 3, un déplacement est proposé conformément à l'expression (III.13), ce qui donne les points noirs sur la figure 3. Les marcheurs acceptent alors la position proposée selon la probabilité donnée par l'équation (III.15) : à l'étape 4, certains marcheurs mettent à jour leurs positions (cercle vert) alors que d'autres conservent leurs positions actuelles (rond rouge).

7. À comparer aux $M(M+1)/2$ variables évoquées précédemment.

8. <http://dan.iel.fm/emcee/>

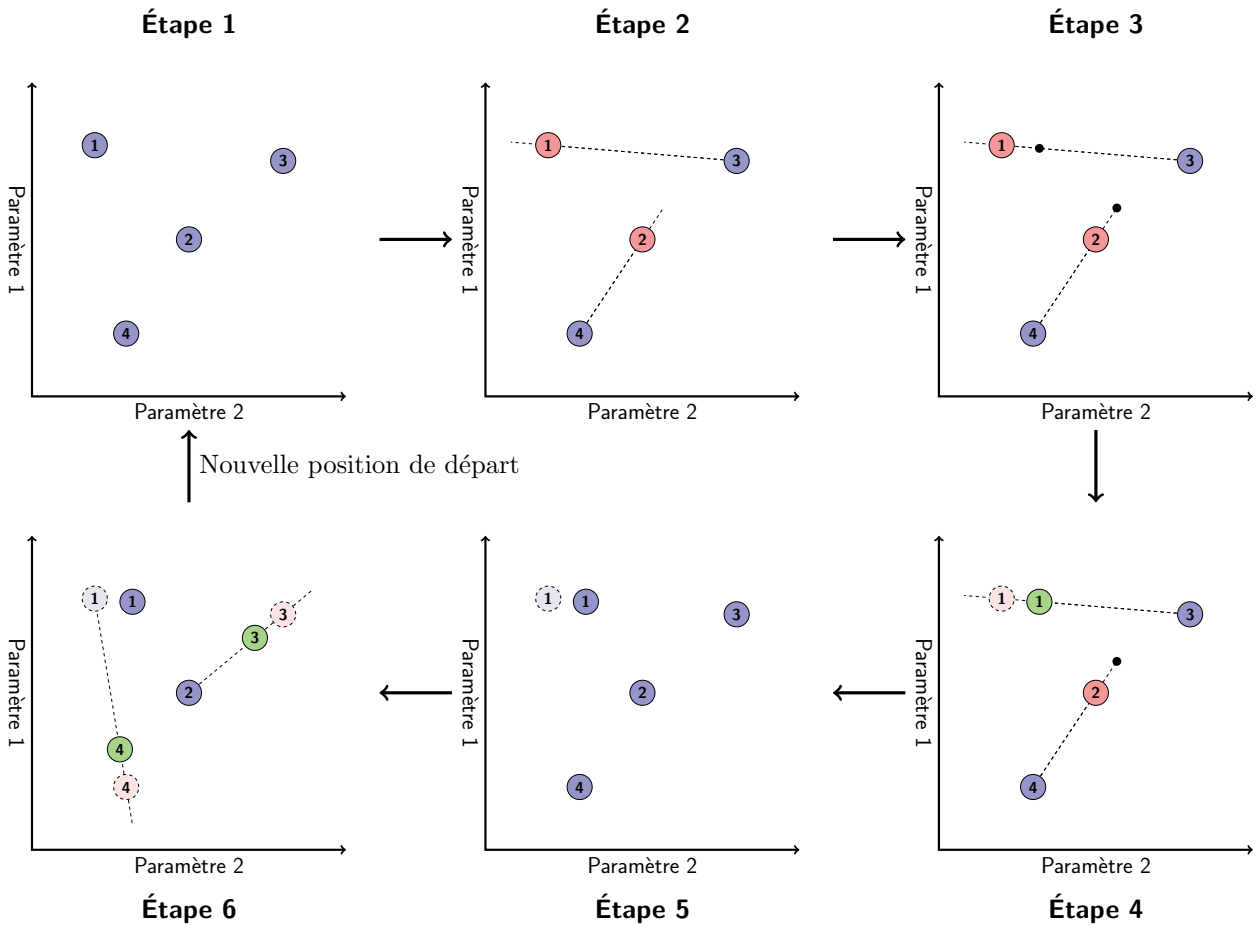


FIGURE 3 – Étapes de déplacements des marcheurs pour l'algorithme implémenté dans le module Python « emcee » utilisé pour nos analyses. (Voir le texte pour les explications.)

Ensuite, le second sous-ensemble de marcheurs (③ et ④) se déplace selon le même principe en fonction des positions initiales du premier sous-ensemble de marcheurs (étape 5 à 6). Il est à noter que les déplacements de tous les marcheurs d'un sous-ensemble donné peuvent être évalués simultanément puisqu'ils ne dépendent que de la situation de départ. Cette propriété ouvre la possibilité d'une parallélisation des calculs.

4.2.2 Exemple détaillé

Dans ce paragraphe, je vais illustrer le fonctionnement de la méthode MCMC présentée ci-dessus sur un problème simple. L'idée est de montrer le potentiel de la méthode et du module Python « emcee » [109] dans le cas de l'extraction de paramètres qui nous intéresse.

Considérons un polynôme du second degré complètement caractérisé par la connaissance des trois paramètres θ_0 , θ_1 et θ_2 . Le polynôme sera défini par l'expression suivante :

$$f(x | \boldsymbol{\theta}) = \theta_0 \times (x^2 - (\theta_1 + \theta_2)x + \theta_1 \times \theta_2). \quad (\text{III.16})$$

Cette définition peut sembler curieuse du fait qu'elle introduit des corrélations claires entre les paramètres. En effet, on pourrait parfaitement remplacer θ_1 et θ_2 par leurs somme et produit, cependant nous allons montrer que les corrélations sont parfaitement gérées par la méthode

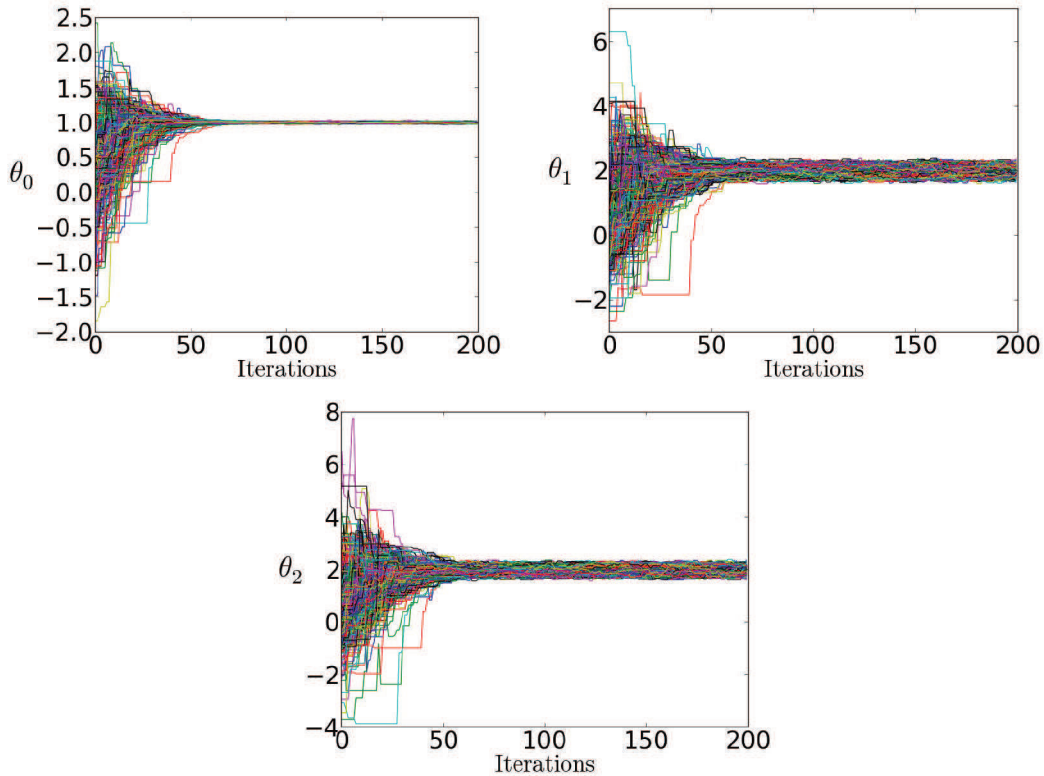


FIGURE 4 – Évolution des positions de chaque marcheur en fonction du nombre d’itérations, pour chaque paramètre, après filtrage des marcheurs immobiles. Les lignes de couleur servent uniquement à distinguer les différents marcheurs.

retenue. Dans le cas d’un modèle plus complexe, les corrélations peuvent être moins évidentes, voire même cachées.

Un jeu de données de référence a été généré à partir de $f(x | \theta)$, pour les valeurs suivantes des paramètres : $\theta_0 = 1$, $\theta_1 = 2$, $\theta_2 = 2$. Avec les notations précédentes, on a ainsi constitué nos « mesures », $Y = \{(x_i, y_i = f(x_i | \theta)) | i \in [1, N]\}$ ⁹. Nous utilisons alors la méthode MCMC décrite précédemment pour extraire les paramètres du polynôme $f(x | \theta)$, à partir de ces seules mesures. La forme logarithmique de la probabilité *a posteriori*, équation (III.9), est entrée dans le module « emcee », en utilisant la définition du polynôme (Éq. III.16). La procédure est ensuite exécutée en considérant 500 marcheurs, afin d’échantillonner au mieux l’espace des paramètres.

Après 200 itérations, on obtient en sortie le parcours des différentes chaînes markoviennes dans l’espace des paramètres. L’évolution des valeurs de chaque paramètre est représentée sur la figure 4. On constate que pour obtenir des résultats fiables, il faut avoir atteint une condition d’équilibre des chaînes, ce qui est le cas pour la plupart d’entre-elles après environ 100 itérations. De par le caractère aléatoire de certaines étapes de décision de l’algorithme, il arrive que certains marcheurs ne se déplacent que très peu. Ces derniers sont facilement identifiables et un filtrage est effectué pour ne pas en tenir compte.

Pour obtenir des informations sur les valeurs prises par chaque paramètre de l’extraction, il suffit de construire des histogrammes à partir des projections des positions des marcheurs sur

9. On a choisi $N = 1001$ points, pour $x \in [-2 : 5]$ (soit un pas d’échantillonnage $\Delta_x = 0,007$).

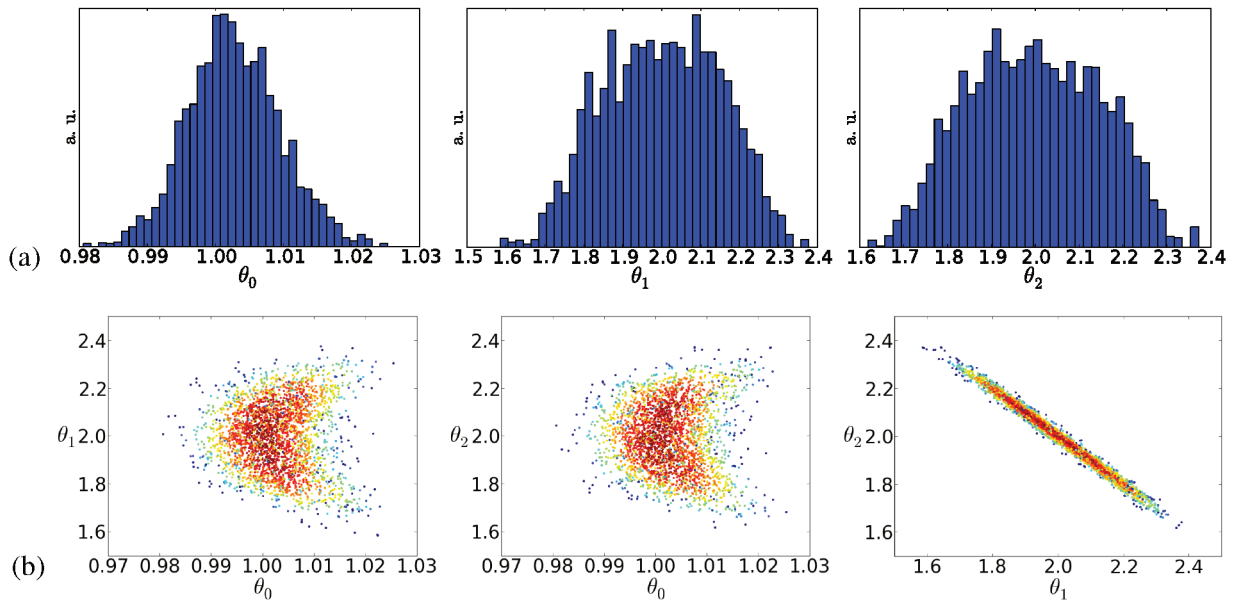


FIGURE 5 – (a) Histogrammes des valeurs des paramètres obtenues à partir des positions des marcheurs sur les 10 derniers pas de l'échantillonnage MCMC. (b) Distributions conjointes des paramètres obtenues à partir des positions des marcheurs sur les 10 derniers pas de l'échantillonnage MCMC. Les couleurs sont indicatrices de la probabilité a posteriori du jeu de paramètres associés : proche de zéro en bleu, proche de 1 en rouge.

chaque dimension de l'espace des paramètres, pour quelques pas d'échantillonnage des chaînes à l'équilibre. Ainsi, la figure 5a présente ces histogrammes pour les 10 derniers pas de l'extraction. On y observe directement les approximations des distributions de probabilité de chaque paramètre. À partir de là, il est possible d'extraire les valeurs des centiles à 15,87%, 50% et 84,23%¹⁰. Dans le cas de nos chaînes, on obtient les valeurs suivantes des paramètres :

$$\theta_0 = 1,0025 \begin{matrix} +0,0070 \\ -0,0066 \end{matrix}, \quad \theta_1 = 2,00 \begin{matrix} +0,16 \\ -0,17 \end{matrix}, \quad \theta_2 = 1,99 \begin{matrix} +0,17 \\ -0,16 \end{matrix}.$$

On retrouve bien ici les valeurs initiales utilisées pour générer la courbe initiale. De plus, on obtient également des informations supplémentaires sur les paramètres en utilisant cette méthode.

En effet, les positions des marcheurs sur les 10 derniers pas d'échantillonnage peuvent également être projetées sur deux dimensions de l'espace des paramètres au lieu d'une seule dimension : on obtient alors une approximation des distributions conjointes des paramètres, comme indiqué sur la figure 5b. Ces dernières permettent de visualiser les corrélations éventuelles existant entre les différents paramètres recherchés du modèle. La distribution conjointe de θ_2 et θ_1 indique par exemple une forte corrélation entre ces deux paramètres. Une régression linéaire effectuée sur les points du graphique associé permet d'obtenir la loi : $\theta_1 + \theta_2 = 4$, comme attendu.

Grâce aux corrélations pouvant être extraites des distributions conjointes, on est capable de revoir certaines hypothèses du modèle afin de réduire le nombre de degrés de liberté utilisé pour expliquer les données. Dans le cas précis de notre exemple, cette loi permet de confirmer la valeur des paramètres extraits des chaînes markoviennes, et il est ensuite possible de formuler un polynôme à deux inconnues indépendantes permettant de reproduire la courbe

10. Si la distribution de probabilité approximée est une gaussienne (de moyenne μ et d'écart type σ), ces centiles correspondent respectivement à $\mu - \sigma$, μ et $\mu + \sigma$.

générée initialement. Cependant, dans un cas moins trivial où il existerait plusieurs corrélations simultanées, cette approche permet de les analyser séparément en explicitant certains types de corrélation dans le modèle (c'est-à-dire que l'on impose une loi entre deux paramètres).

5 Application à notre modèle

5.1 Mise en œuvre

L'implémentation de notre modèle sous COMSOL Multiphysics[®] permet, entre autres, d'obtenir la densité de courant extraite de la cellule en fonction de la tension appliquée, pour un jeu de paramètres donné. Cela correspond à la fonction $f(x | \theta)$ intervenant dans le calcul de la probabilité *a posteriori* donnée à l'équation (III.9). Pour mettre en œuvre l'algorithme d'extraction de paramètres, il faudra donc faire de nombreux appels au modèle implémenté.

Comme l'algorithme d'extraction de paramètres est déjà existant en langage *Python*, via le module « emcee », et afin d'éviter la réécriture de l'algorithme dans un autre langage, je me suis concentré sur la possibilité de contrôler les simulations numériques sous COMSOL Multiphysics[®] à partir de scripts *Python*.

Par l'intermédiaire d'un module complémentaire, le *LiveLink™ for MATLAB®*, on peut piloter COMSOL Multiphysics[®] depuis une session du logiciel MATLAB[®], et par conséquent mettre en place des scripts de calculs plus ou moins élaborés. Malheureusement, cette possibilité n'est pas disponible vers le langage *Python*. Néanmoins, il y a moyen de faire dialoguer entre elles une session MATLAB[®] et une session *Python*.

J'ai donc finalement mis en place un outil permettant de piloter COMSOL Multiphysics[®] depuis *Python* via une session MATLAB[®], ce qui permet d'utiliser le module « emcee » et les nombreuses potentialités du langage *Python*.

5.2 Test dans le cas d'un nombre réduit de paramètres

On cherche ici à vérifier que malgré la complexité de notre modèle, la méthode d'extraction de paramètres retenue est en mesure de faire converger correctement les chaînes markoviennes afin d'assurer la qualité des valeurs extraites. Dans cette logique, nous allons d'abord travailler sur des données simulées : en d'autres termes, une courbe *J-V* pour laquelle l'ensemble des paramètres du modèle est connu.

Pour réduire le nombre de paramètres à analyser (et donc réduire les temps de calculs), seules l'épaisseur de couche active L et les tailles des demi-domaines *donneur*, W_D , et *accepteur*, W_A , sont extraites. Tous les autres paramètres du modèle sont supposés constants lors de l'extraction. Ainsi, on génère une courbe *J-V* de référence, à partir de 30 tensions dans l'intervalle allant de $-0,1$ V à $0,7$ V, pour $L = 100$ nm, $W_A = 10$ nm et $W_D = 10$ nm.

La figure 6 présente la valeur absolue¹¹ du logarithme népérien de la probabilité *a posteriori* (Éq. III.9) en fonction du nombre de pas d'échantillonnage, pour les 96 marcheurs retenus lors

11. La probabilité étant toujours entre 0 et 1, le logarithme népérien est toujours négatif !

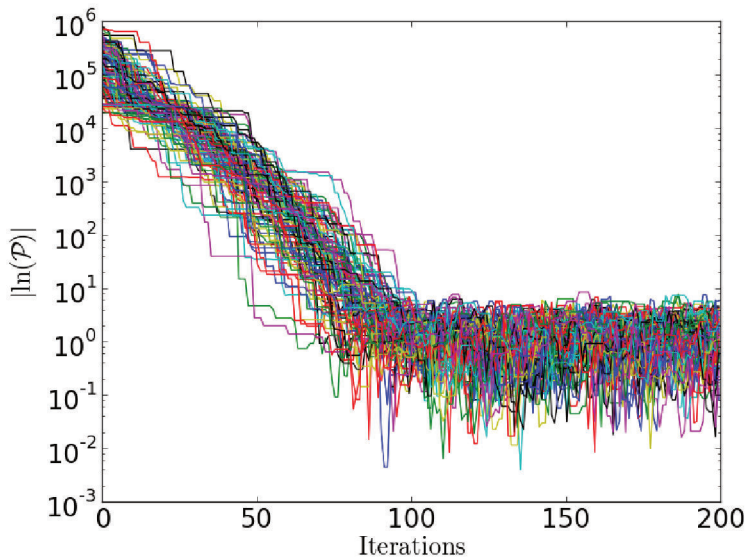


FIGURE 6 – Évolution de la valeur absolue du logarithme népérien des probabilités *a posteriori* obtenues par les différents marcheurs en fonction du nombre d'itérations. Les lignes de couleur servent uniquement à distinguer les différents marcheurs.

du processus d'extraction de paramètres. Les 200 itérations ont nécessité 64 jours de calcul (en temps CPU). On constate que $\ln \mathcal{P}(\theta | Y, \mathcal{M})$ varie de plusieurs ordres de grandeur au cours de la recherche, alors même que les valeurs prises par les paramètres restent limitées, comme en atteste la figure 7 qui présente, pour chaque paramètre, le parcours des différents marcheurs en fonction du nombre de pas d'échantillonnage. La probabilité *a posteriori* est donc sensible aux petites variations des paramètres, ce qui devrait apporter une bonne précision sur la détermination des paramètres.

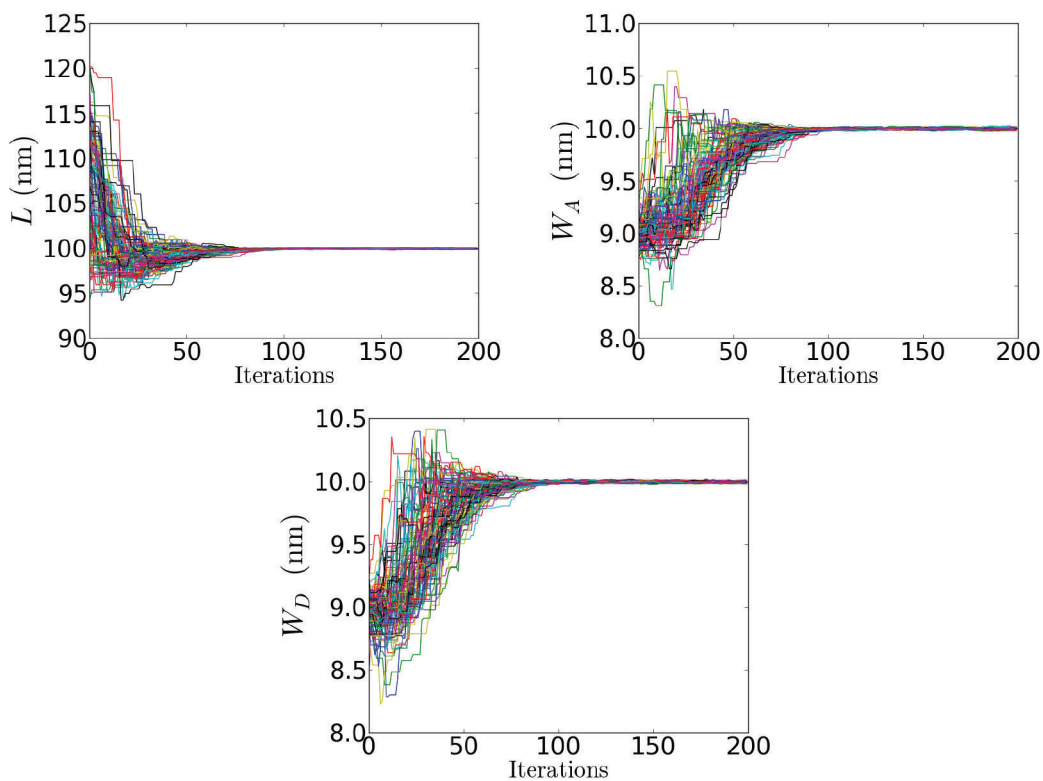


FIGURE 7 – Évolution des valeurs prises par les paramètres associés à chaque marcheur en fonction du nombre de pas d'échantillonnage, après filtrage des marcheurs immobiles. Les lignes de couleur servent uniquement à distinguer les différents marcheurs.

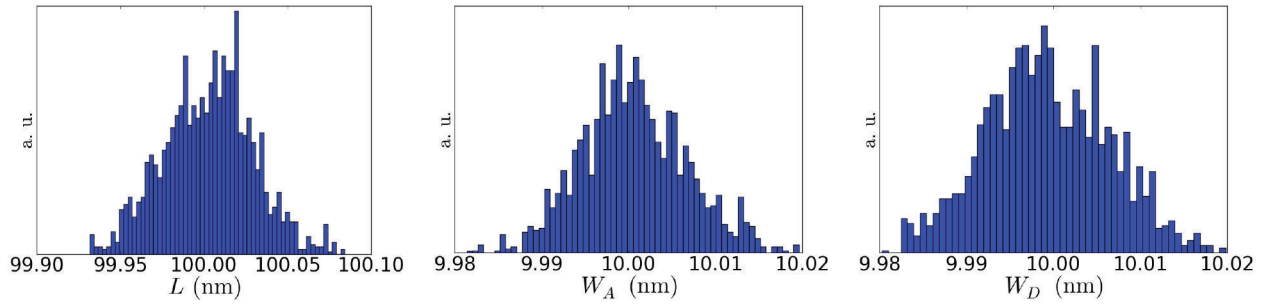


FIGURE 8 – Histogrammes des valeurs des paramètres obtenues à partir des positions des marcheurs sur les 20 derniers pas de l'échantillonnage MCMC.

Des figures 6 et 7, on peut déduire que la méthode d'extraction atteint la convergence après environ une centaine de pas. Au-delà, les chaînes semblent être dans leur régime d'équilibre, on peut donc marginaliser les distributions de paramètres obtenues après convergence. Les résultats associés aux 20 derniers pas d'extraction sont présentés sur la figure 8. Tout comme pour l'exemple précédent, on extrait également les valeurs des paramètres pour les centiles de 15,87%, 50% et 84,23% :

$$L = 100,005 \begin{smallmatrix} +0,024 \\ -0,029 \end{smallmatrix} \text{ nm}, \quad W_A = 10,0006 \begin{smallmatrix} +0,0056 \\ -0,0054 \end{smallmatrix} \text{ nm}, \quad W_D = 9,9988 \begin{smallmatrix} +0,0078 \\ -0,0064 \end{smallmatrix} \text{ nm}.$$

On retrouve bien les paramètres utilisés pour générer la courbe J - V de référence.

Les données statistiques obtenues au cours des déplacements des marcheurs peuvent aussi être exploitées d'une autre manière. Il est en effet possible d'isoler, parmi toutes les chaînes, les positions des marcheurs associées aux meilleures probabilités *a posteriori*, c'est-à-dire pour lesquelles $\ln(\mathcal{P}/\mathcal{P}_{\max}) > \mathcal{K}$ (où \mathcal{K} est une constante négative, et \mathcal{P}_{\max} est la probabilité *a posteriori* maximale obtenue au cours de l'extraction). La figure 9 représente de tels histogrammes dans le cas où $\ln(\mathcal{P}/\mathcal{P}_{\max}) > -0.5$ (soit $|\ln(\mathcal{P}/\mathcal{P}_{\max})| < 0.5$). Cette approche permet d'isoler plus facilement les valeurs moyennes des paramètres si les histogrammes n'affichant que les derniers pas de l'échantillonnage MCMC sont trop bruités par le déplacement des chaînes, ce qui peut arriver lorsque la convergence n'est pas complètement établie.

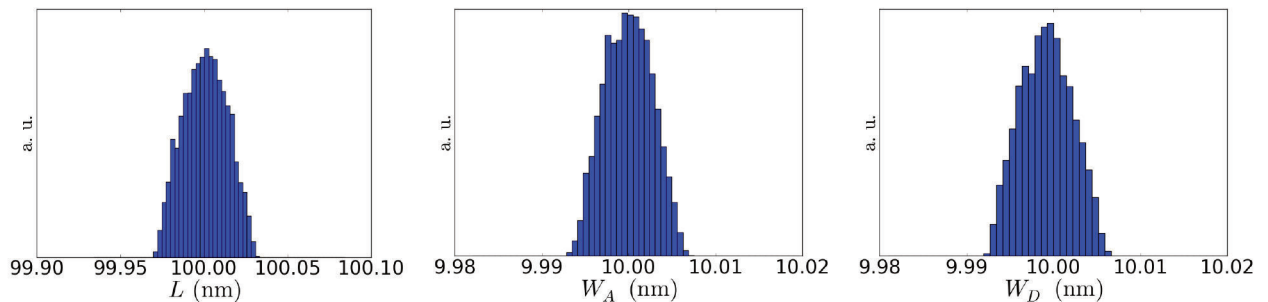


FIGURE 9 – Histogramme des valeurs des paramètres obtenues à partir des positions des marcheurs pour lesquels $|\ln(\mathcal{P}/\mathcal{P}_{\max})| < 0.5$ au cours de l'extraction.

En conclusion, comme nous sommes en mesure de retrouver le bon jeu de paramètres, la méthode MCMC d'extraction de paramètres retenue est validée pour être utilisée avec notre modèle présenté au chapitre précédent. Nous sommes donc en mesure d'exploiter des données expérimentales pour comprendre les mécanismes sous-jacents.

Dans la suite du manuscrit, plutôt que d'utiliser le terme consacré « probabilité *a posteriori* », et afin de mieux préciser sa signification pratique, le terme « probabilité d'accord » sera employé.

Analyse du comportement théorique du modèle

Comme on l'a vu à travers les chapitres précédents, la modélisation d'une cellule solaire organique, dont la couche active est constituée d'une hétérojonction en volume, comporte un grand nombre de paramètres physiques afin de prendre en compte au mieux la morphologie, ainsi que les différentes étapes du mécanisme de génération de charges. Présenter une étude numérique systématique de l'effet de tous ces paramètres sur les caractéristiques des cellules peut s'avérer long et fastidieux. En outre, ce type d'études a déjà été partiellement réalisé pour certains paramètres du mécanisme [64,92,101]. Nos simulations conduisant aux mêmes conclusions que ces études, nous ne les présenterons pas dans ce manuscrit. Par ailleurs, les effets de la morphologie ayant déjà été abordés dans le chapitre II, nous n'y reviendrons pas.

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous concentrerons sur les effets induits par les paramètres du mécanisme ayant des lois d'évolution en température. L'influence de l'intensité lumineuse incidente sera également discutée.

Dans la seconde partie, nous reviendrons sur l'hypothèse d'un taux de génération des excitons considéré comme uniforme au sein de la couche active.

1 Comportement en température

Parmi les différentes étapes intervenant dans le mécanisme de production de charges libres, certaines possèdent des lois d'évolution en température (voir Chap. I, Sect. 4). Ces différentes lois sont donc à prendre en considération lorsque l'on veut reproduire le comportement en température d'une cellule solaire particulière. Néanmoins, certaines évolutions peuvent ne pas être compatibles avec les observations expérimentales et il est fort probable que selon les matériaux composant la couche active, certains d'entre eux requièrent des lois différentes pour une même étape du mécanisme.

Dans la suite, nous allons simuler les réponses d'une même cellule solaire organique, mais pour différentes combinaisons des lois d'évolution en température des étapes du mécanisme de génération des charges. Les simulations seront effectuées pour différentes valeurs de la température, et à différentes intensités lumineuses de manière à rassembler le plus grand nombre d'informations sur le comportement en température.

Afin de s'assurer de la pertinence des simulations, elles seront confrontées à des mesures expérimentales effectuées à différentes températures, et sous différentes puissances lumineuses, sur une cellule ayant une couche active constituée de P3HT:PCBM.

1.1 Références expérimentales

Durant ma thèse j'ai pu bénéficier de l'environnement de recherche associé à la mise en place d'un consortium international d'experts dans le domaine du photovoltaïque organique, grâce au projet « Rhin-Solar »¹, établi dans le cadre du programme européen Interreg IV A Rhin Supérieur. Le projet, porté par le CNRS sous l'impulsion du Professeur Thomas HEISER (ICube/MaCEPV – Université de Strasbourg/CNRS), a démarré en janvier 2012 pour une durée de 3 ans avec un budget total de 4 Millions d'Euros – bénéficiant d'un cofinancement par le FEDER (Fonds européen pour le développement régional) à hauteur de 1,7 Millions d'Euros. Ce pôle d'excellence scientifique impliquant 13 partenaires français, allemands et suisses avait comme vocation « la promotion et le développement du photovoltaïque organique dans le Rhin-Supérieur ».

Dans ce contexte, il a été possible d'interagir avec l'équipe *Organic Solar Cells* du Docteur Uli WÜRFEL du Fraunhofer ISE et du Freiburg Materials Research Center (Freiburger Materialforschungszentrum – FMF) de l'Université *Albert-Ludwigs* de Fribourg (Allemagne), et plus particulièrement avec le Docteur Markus KOHLSTÄDT qui a accepté de réaliser les mesures en température dont nous avons besoin pour confronter nos simulations aux expériences.

Des caractérisations expérimentales à différentes températures et intensités lumineuses d'une cellule standard constituée des couches ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al ont ainsi pu être effectuées au Freiburg Materials Research Center de Fribourg. La figure 1 présente les courbes *J-V* expérimentales obtenues sous une illumination maximale de 1 soleil (à l'aide d'un simulateur solaire conforme au spectre AM1.5G) pour une plage de températures comprises entre 290 K et 350 K. Des mesures supplémentaires ont été effectuées en appliquant différents filtres destinés à changer l'intensité lumineuse à laquelle la cellule était soumise (les courbes *J-V* correspondantes ne sont pas représentées). Finalement, nous disposons d'une douzaine de mesures en température pour les intensités lumineuses de 100 mW/cm², 44,67 mW/cm², 25,05 mW/cm², 7,70 mW/cm² et 0,56 mW/cm².

Afin de mieux visualiser le comportement en température de la cellule mesurée, on a déterminé les grandeurs caractéristiques (J_{SC} , V_{OC} , FF et rendement η) pour chaque courbe *J-V*. La figure 2 résume leurs évolutions en fonction de la température, et pour les différentes intensités lumineuses considérées. Ces mesures serviront de référence pour les simulations à venir.

Dans ce chapitre, le but n'étant pas de reproduire à l'identique les mesures expérimentales, le jeu de paramètres utilisé pour les simulations ne correspond pas exactement à la cellule mesurée. Nous reprenons donc, sauf avis contraire, le jeu de paramètres utilisé à la section 4 du chapitre II (table II.3). Par commodité, les valeurs des paramètres considérés sont redonnées dans la table IV.1. D'autre part, la gamme de températures simulée sera étendue par rapport à celle utilisée expérimentalement : entre 200 K et 350 K.

1. <http://www.rhinsolar.eu/>

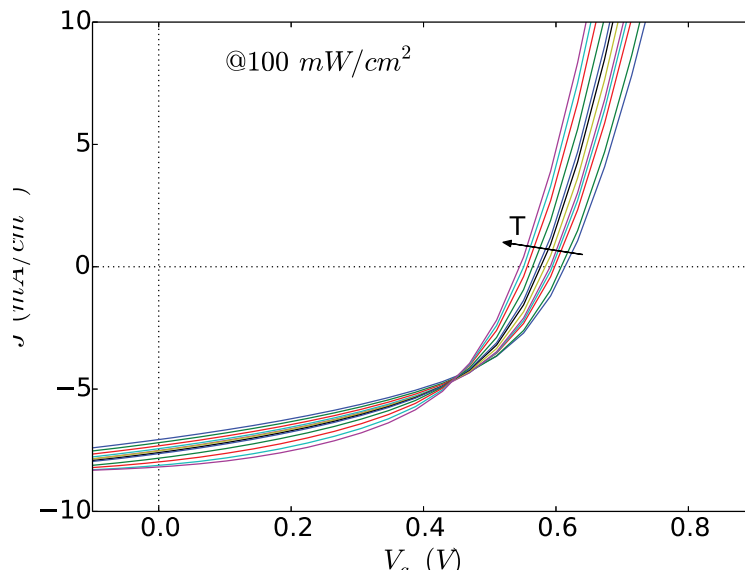


FIGURE 1 – Courbes J - V expérimentales à différentes températures (allant de 290 K à 350 K) obtenues pour une intensité lumineuse de 100 mW/cm^2 . Mesures effectuées au FMF de Fribourg (Dr Markus KOHLSTÄDT, communication privée).

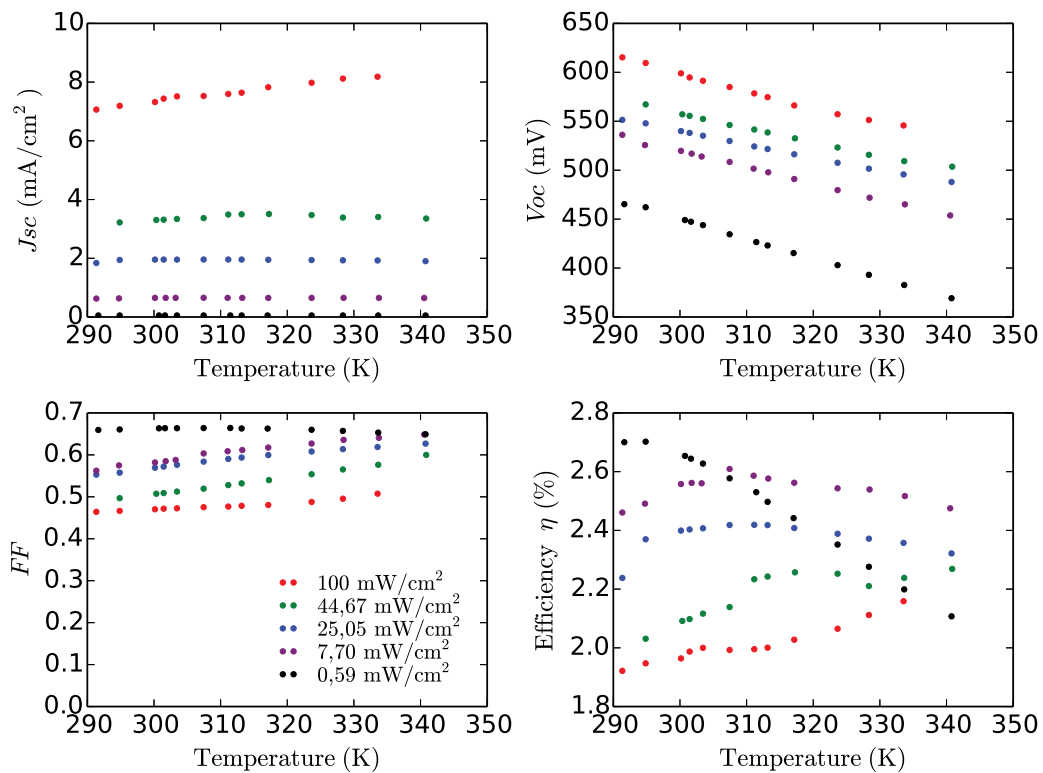


FIGURE 2 – Évolution en température (de 290 K à 350 K) des grandeurs caractéristiques associées aux courbes J - V expérimentales de la figure 1 et à l'ensemble des mesures effectuées au FMF de Fribourg (Dr Markus KOHLSTÄDT, communication privée).

Paramètre	Valeur
Constante diélectrique relative du domaine <i>accepteur</i> ($\epsilon_{r,A}$)	4
Mobilité des électrons (μ_n)	$1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$
Constante diélectrique relative du domaine <i>donneur</i> ($\epsilon_{r,D}$)	3,4
Mobilité des trous (μ_p)	$1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$
Potentiel interne (V_{bi})	0,80 V
Densité effective d'états accessibles de l' <i>accepteur</i> (N_C)	$5 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$
Densité effective d'états accessibles du <i>donneur</i> (N_A)	$5 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$
Hauteur de barrière à la cathode (ϕ_C)	0,2 eV
Hauteur de barrière à l'anode (ϕ_A)	0,2 eV
Taux de génération des excitons (G_χ)	$7,5 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3\text{s}$
Temps de vie caractéristique des excitons (τ_χ)	100 ps
Longueur de diffusion des excitons (L_χ)	8,5 nm
Vitesse de dissociation des excitons (S_D)	10^{20} m/s
Taux de recombinaison des <i>CT states</i> (S_R)	0 s^{-1}
Temps de vie caractéristique des <i>CT states</i> (τ_ξ)	10 ns
Taux de dissociation des <i>CT states</i> (k_{diss})	10^9 s^{-1}
Coefficient de recombinaison bimoléculaire (k_{rec})	$5,4 \cdot 10^{-25} \text{ m}^4/\text{s}$

TABLE IV.1 – Jeu de paramètres utilisé pour les simulations de cette section. Il s'agit du même jeu de paramètres que celui utilisé à la section 4 du chapitre II (table II.3).

1.2 Modèle simple

Dans cette première simulation, servant de référence à l'ensemble des résultats simulés, on s'intéresse au comportement de la cellule lorsque toutes les étapes du mécanisme sont indépendantes de la température. Dans ces conditions, les paramètres associés aux mécanismes suivants sont supposés constants dans nos simulations :

- Dissociation des *CT states* ;
- Recombinaison des porteurs libres ;
- Mobilité des porteurs libres ;
- Extraction de charges aux contacts majoritaires ;
- Pas d'extraction de charges aux contacts minoritaires.

Les valeurs retenues pour les paramètres sont celles associées à une température de 300 K.

Il est à noter que, compte-tenu de l'hypothèse considérée ici, la seule dépendance en température apparaissant dans le modèle provient des équations de conduction–diffusion, et plus précisément de la relation d'Einstein liant la mobilité et le coefficient de diffusion des matériaux (Éq. II.11). Les simulations nous renseignent donc sur la dépendance en température intrinsèque aux équations de transport de charges.

Les courbes J - V obtenues à différentes températures sont représentées sur la figure 3 pour deux illuminations différentes : 100 mW/cm^2 pour la figure (a), et 10 mW/cm^2 pour la figure (b).

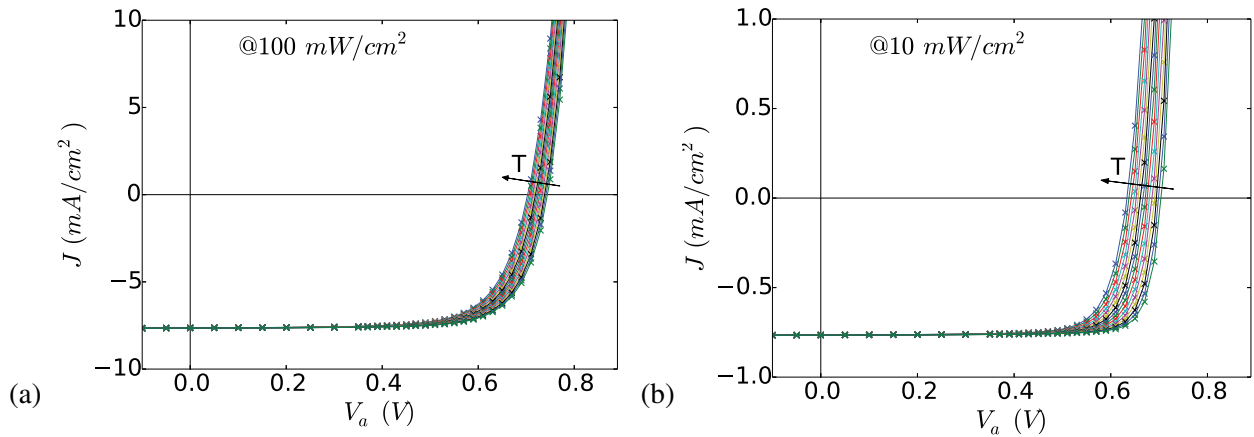


FIGURE 3 – Courbes J - V simulées pour les paramètres du mécanisme indépendants de la température, pour des températures allant de 200 K à 350 K et pour une intensité lumineuse de : (a) $P = 100 \text{ mW/cm}^2$ et (b) $P = 10 \text{ mW/cm}^2$.

Sur ces deux figures, on constate que la densité de courant en court-circuit J_{SC} n'est pas ou très peu influencée par la température. La tension en circuit ouvert, V_{OC} , ainsi que le facteur de forme FF , semblent quant à eux ne varier que faiblement sur toute la gamme de températures considérée. On voit cependant une différence d'amplitude de variation de la tension V_{OC} en fonction de l'intensité lumineuse : celle-ci augmente lorsque l'intensité lumineuse diminue. De même, le facteur de forme FF semble plus faible dans le cas d'une intensité lumineuse incidente plus forte (le coude des courbes est moins raide).

Afin d'analyser plus précisément l'évolution de ces courbes J - V , on s'intéresse à leurs grandeurs caractéristiques. La figure 4 permet de visualiser leurs évolutions dans l'hypothèse où les paramètres du modèle sont indépendants de la température. Ainsi, on peut voir que seule l'évolution de la tension V_{OC} s'approche du comportement expérimental, mais avec une amplitude de variation plus faible (moins de 80 mV de variation sur 150 K à comparer à une variation d'environ 100 mV sur 50 K pour les mesures expérimentales). Les autres grandeurs caractéristiques, telles que la densité de courant J_{SC} et le facteur de forme FF , ne sont que faiblement influencées par la température. Par ailleurs, contrairement à ce qui est observé expérimentalement, la variation d'intensité lumineuse ne modifie que très peu l'ensemble des paramètres caractéristiques, hormis J_{SC} . Néanmoins, comme observé sur les courbes J - V , le facteur de forme est bien dégradé lorsque l'intensité lumineuse augmente, en accord avec la tendance expérimentale.

On constate donc que la seule dépendance en température provenant des équations de conduction-diffusion ne suffit pas à reproduire les évolutions observées expérimentalement. C'est pourquoi, dans la suite, on étudiera les différentes lois d'évolution en température associées aux étapes du mécanisme de génération, afin de déterminer lesquelles semblent pertinentes et permettent de reproduire au mieux les courbes expérimentales.

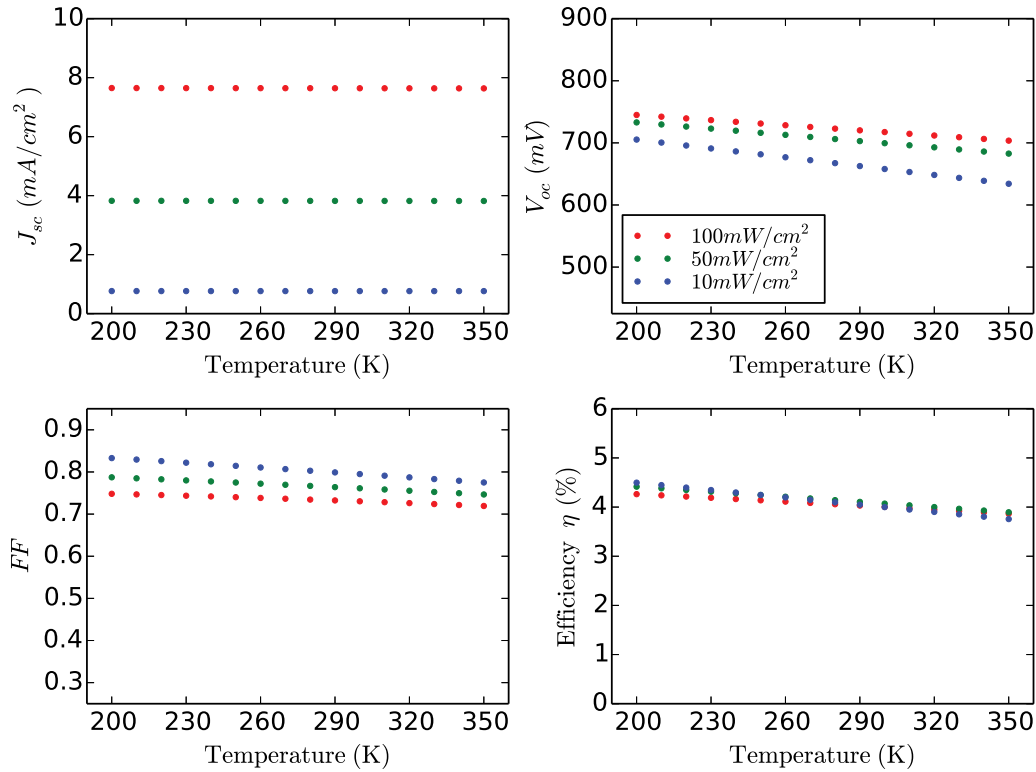


FIGURE 4 – Évolution en température (de 200 K à 350 K) des grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées pour les paramètres du mécanisme indépendants de la température, pour trois intensités lumineuses : 100 mW/cm^2 , 50 mW/cm^2 et 10 mW/cm^2 .

1.3 Contacts activés thermiquement

Dans les simulations qui suivent, on considère uniquement la dépendance en température des paramètres associés à l'étape d'extraction de charges, au niveau des électrodes.

1.3.1 Contacts sélectifs

Dans un premier temps, on modifie les conditions aux limites correspondant aux contacts majoritaires. Le cas précédent peut être ramené à des contacts de type Schottky possédant une barrière d'injection nulle, et donc sans dépendance en température. Dans ce paragraphe, ces contacts (c'est-à-dire la cathode pour les électrons et l'anode pour les trous) sont modifiés de manière à introduire une hauteur de barrière non nulle : les paramètres associés à l'extraction des charges majoritaires sont maintenant dépendants de la température. Hormis ces paramètres, l'ensemble des autres paramètres associés aux différentes étapes du mécanisme est toujours indépendant de la température, comme indiqué au paragraphe 1.2.

On réalise les mêmes calculs que précédemment. Les différentes courbes de densités de courant sont représentées sur la figure 5, pour les deux mêmes intensités lumineuses (c'est-à-dire 100 mW/cm^2 et 10 mW/cm^2). Le comportement observé est sensiblement identique à celui du paragraphe précédent (voir Fig. 3) : seule la gamme de variation de V_{OC} a changé notablement, cette dernière se rapprochant de ce qui peut être observé expérimentalement (voir Fig. 1).

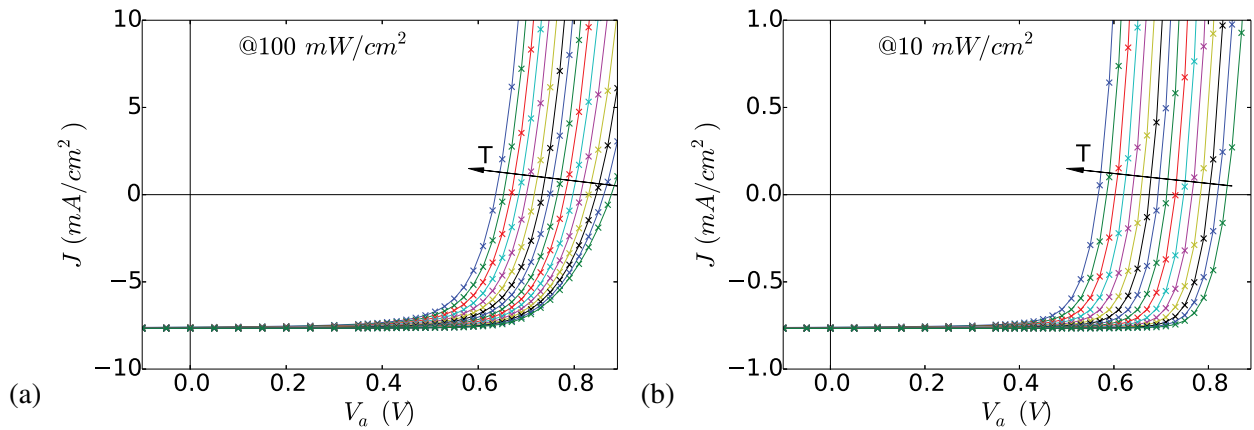


FIGURE 5 – Courbes J - V simulées pour des contacts sélectifs activés thermiquement, pour des températures allant de 200 K à 350 K et pour une intensité lumineuse de : (a) $P = 100 \text{ mW/cm}^2$ et (b) $P = 10 \text{ mW/cm}^2$.

Les évolutions des grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées sont représentées sur la figure 6. On y voit que l'évolution en température de la tension V_{OC} simulée suit effectivement une pente proche de celle obtenue expérimentalement (voir Fig. 2), c'est-à-dire que la tension V_{OC} diminue d'environ 100 mV pour une augmentation de température de 50 K. Concernant les autres grandeurs caractéristiques, on constate que la densité de courant J_{SC} ainsi que le facteur de forme FF ne sont, là encore, que faiblement influencés par la température de la cellule simulée, contrairement aux résultats expérimentaux.

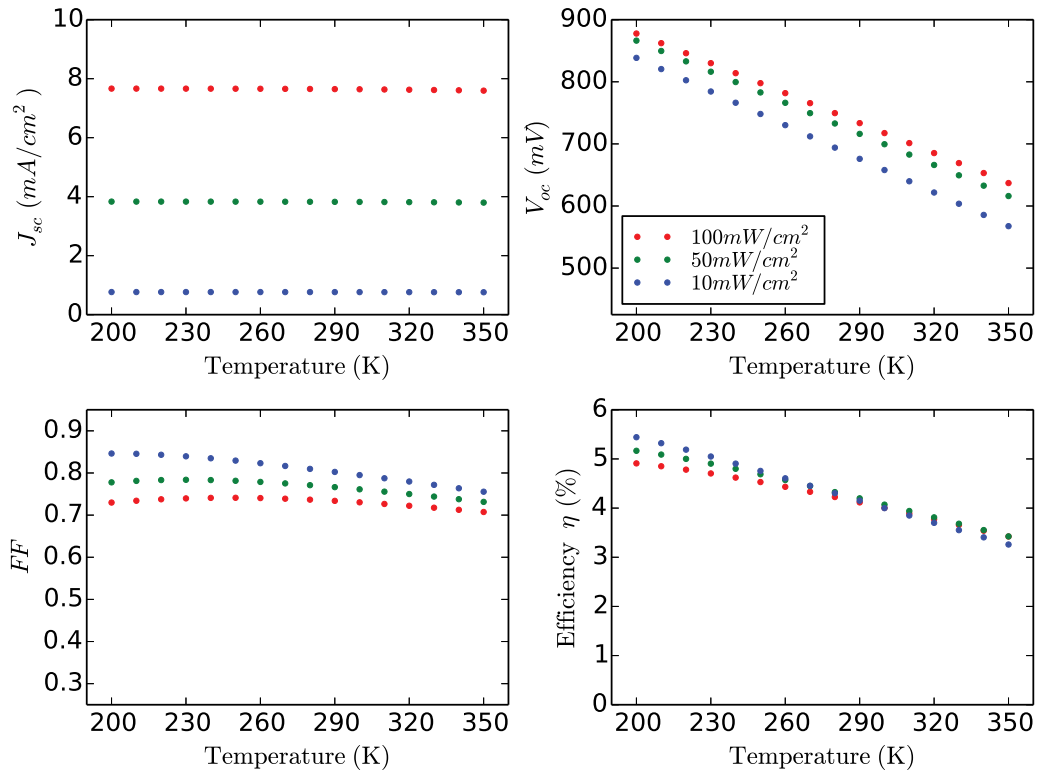


FIGURE 6 – Évolution en température (de 200 K à 350 K) des grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées pour des contacts sélectifs activés thermiquement, pour trois intensités lumineuses : 100 mW/cm^2 , 50 mW/cm^2 et 10 mW/cm^2 .

Comme signalé précédemment, les seuls paramètres dépendant de la température sont ceux associés aux contacts majoritaires. Bien qu'insuffisante, cette hypothèse permet toutefois de reproduire le comportement attendu pour la tension de circuit ouvert V_{OC} . Par conséquent, on conservera dans la suite de l'étude cette dépendance en température pour les paramètres associés aux contacts majoritaires.

1.3.2 Contacts non sélectifs

Dans ce paragraphe, on annule la sélectivité des électrodes en modifiant les conditions aux limites correspondant aux contacts minoritaires (c'est-à-dire l'anode pour les électrons et la cathode pour les trous). La dépendance en température est introduite en substituant à l'absence de flux à ces contacts une expression de type Schottky, similaire à celle utilisée pour les contacts majoritaires. On étend le cas précédent aux électrodes minoritaires : seuls les paramètres associés aux électrodes dépendent de la température, contrairement aux autres paramètres du mécanisme.

Les courbes J - V associées à ces nouvelles conditions sont représentées sur la figure 7. De manière similaire à l'étude précédente, on observe une augmentation de la tension V_{OC} lors de la réduction de la température. On constate également une légère sensibilité de la densité de courant J_{SC} par rapport à la température sur les figures 7a et 7b.

Pour observer une différence par rapport au cas précédent, il faut comparer les évolutions des grandeurs caractéristiques des courbes J - V représentées sur la figure 8 à celles de la figure 6. Aux basses températures ($T < 260$ K), le comportement du courant J_{SC} reste similaire aux résultats obtenus pour des contacts sélectifs. Néanmoins, le facteur de forme FF et la tension V_{OC} ont un comportement différent. La non-sélectivité des contacts entraîne un début de saturation de la tension V_{OC} à très basse température ($T < 220$ K) et une diminution du FF en raison de la réduction de courant en sortie du système due aux recombinaisons des porteurs dans les contacts. On constate également que l'efficacité η ne varie que très peu en fonction de l'intensité lumineuse, contrairement aux observation expérimentales.

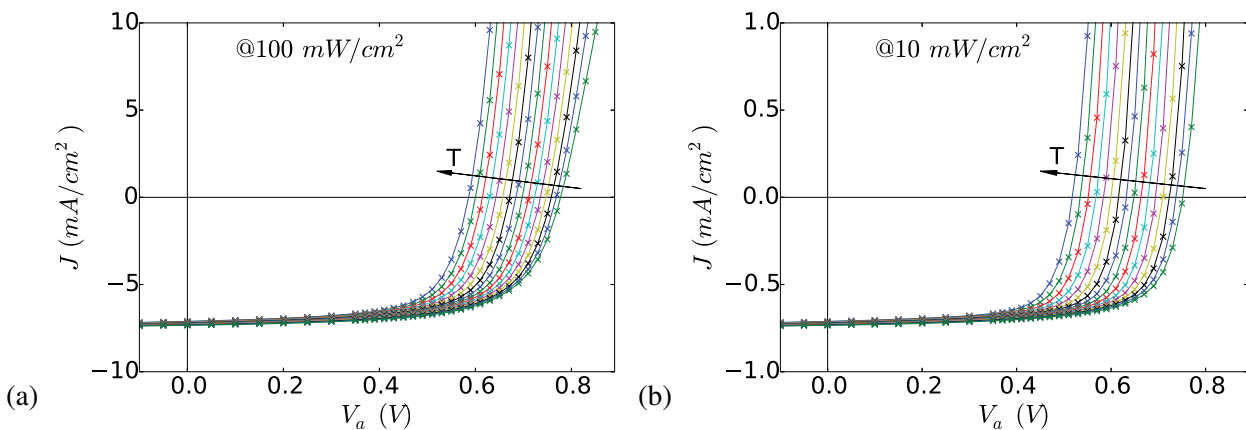


FIGURE 7 – Courbes J - V simulées pour des contacts non sélectifs activés thermiquement, pour des températures allant de 200 K à 350 K et pour une intensité lumineuse de : (a) $P = 100 \text{ mW/cm}^2$ et (b) $P = 10 \text{ mW/cm}^2$.

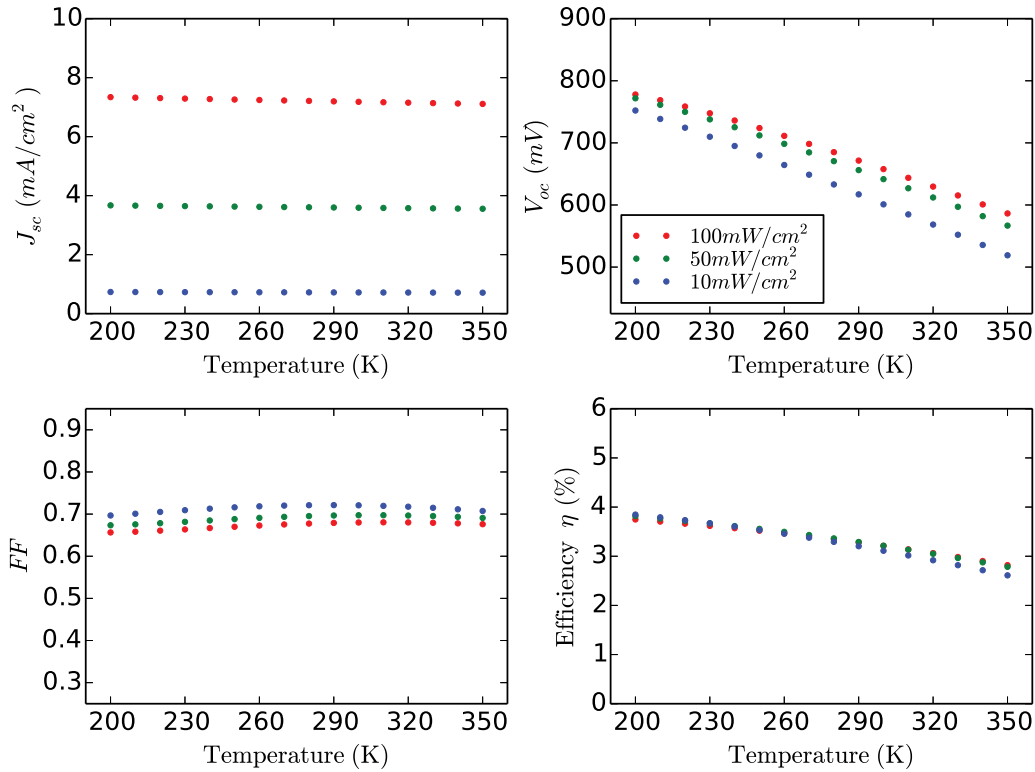


FIGURE 8 – Évolution en température (de 200 K à 350 K) des grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées pour des contacts non sélectifs activés thermiquement, pour trois intensités lumineuses : 100 mW/cm², 50 mW/cm² et 10 mW/cm².

L'effet de saturation de la tension V_{OC} à basse température est observé dans certaines mesures expérimentales [110,111], mais les raisons de ce comportement sont encore débattues dans la littérature [112]. C'est pourquoi, dans le cadre de cette étude théorique, on choisit de ne conserver que l'hypothèse de contacts sélectifs (c'est-à-dire sans flux d'électrons vers l'anode et sans flux de trous vers la cathode), la non-sélectivité n'améliorant pas particulièrement l'accord avec les observations expérimentales de la figure 2. De plus, on évite ainsi d'occulter les effets à basse température des autres paramètres du mécanisme à étudier.

1.4 Taux de dissociation

Dans cette partie, on cherche à étudier l'impact d'un taux de dissociation défini soit par une loi dépendant de la température uniquement, soit par une loi de type Onsager-Braun dépendant à la fois de la température et du champ électrique.

1.4.1 Dissociation activée thermiquement

Dans ce paragraphe, en plus de la dépendance en température des paramètres associés à l'étape d'extraction de charges aux électrodes (contacts sélectifs où seules les charges majoritaires sont extraites), on ajoute une dépendance en température de l'étape de dissociation des CT states, ayant lieu à l'interface entre les matériaux *donneur* et *accepteur*. Ainsi, le paramètre de dissociation des

Paramètre	Valeur
Taux de dissociation ($k_{\text{diss},0}$)	$3,452 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$
Énergie d'activation (E_a)	0,39 eV

TABLE IV.2 – Valeurs des paramètres de dissociation utilisées dans l'équation (IV.1)

CT states, k_{diss} , est donné pour cette étude par l'expression :

$$k_{\text{diss}} = k_{\text{diss},0} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (\text{IV.1})$$

À des fins de comparaison avec les résultats précédents, le taux de dissociation $k_{\text{diss},0}$ considéré pour les simulations a été calculé de manière à ce que l'on retrouve la même courbe J - V que dans le cas où seuls les contacts sélectifs dépendent de la température, pour une température de 300 K (c'est-à-dire que l'expression (IV.1) donne à 300 K le même taux de dissociation k_{diss} que dans le cas constant). L'énergie d'activation E_a associée correspond quant à elle à l'énergie d'interaction coulombienne d'une paire électron-trou séparée par une distance de 1 nm, dans un milieu diélectrique organique moyen ($\epsilon_r \approx 3,7$). Les valeurs retenues pour $k_{\text{diss},0}$ et E_a sont données dans la table IV.2.

Après simulation, à différentes températures et intensités lumineuses, on obtient les courbes J - V représentées sur la figure 9, pour les deux illuminations sélectionnées (100 mW/cm^2 et 10 mW/cm^2). Dans cette configuration, on observe un comportement très différent des cas précédents. En effet, la densité de courant en court-circuit, J_{SC} , varie énormément avec la température sur la large plage considérée. Pour l'intensité lumineuse maximale simulée, figure 9a, J_{SC} prend des valeurs allant de $0,045 \text{ mA/cm}^2$ pour $T = 200 \text{ K}$ (température la plus basse) à $8,33 \text{ mA/cm}^2$ pour $T = 350 \text{ K}$ (température la plus haute prise en compte). Pour l'intensité lumineuse simulée la plus faible, figure 9b, la gamme de variation de J_{SC} est la même à un facteur d'échelle près (1/10).

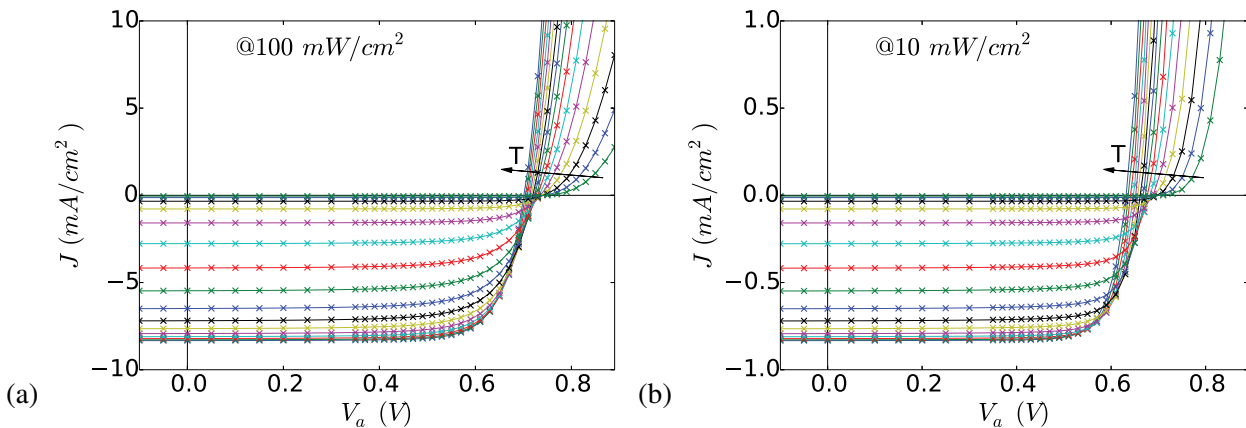


FIGURE 9 – Courbes J - V simulées dans le cas d'une dissociation des CT states activée thermiquement, pour des températures allant de 200 K à 350 K et pour une intensité lumineuse de : (a) $P = 100 \text{ mW/cm}^2$ et (b) $P = 10 \text{ mW/cm}^2$.

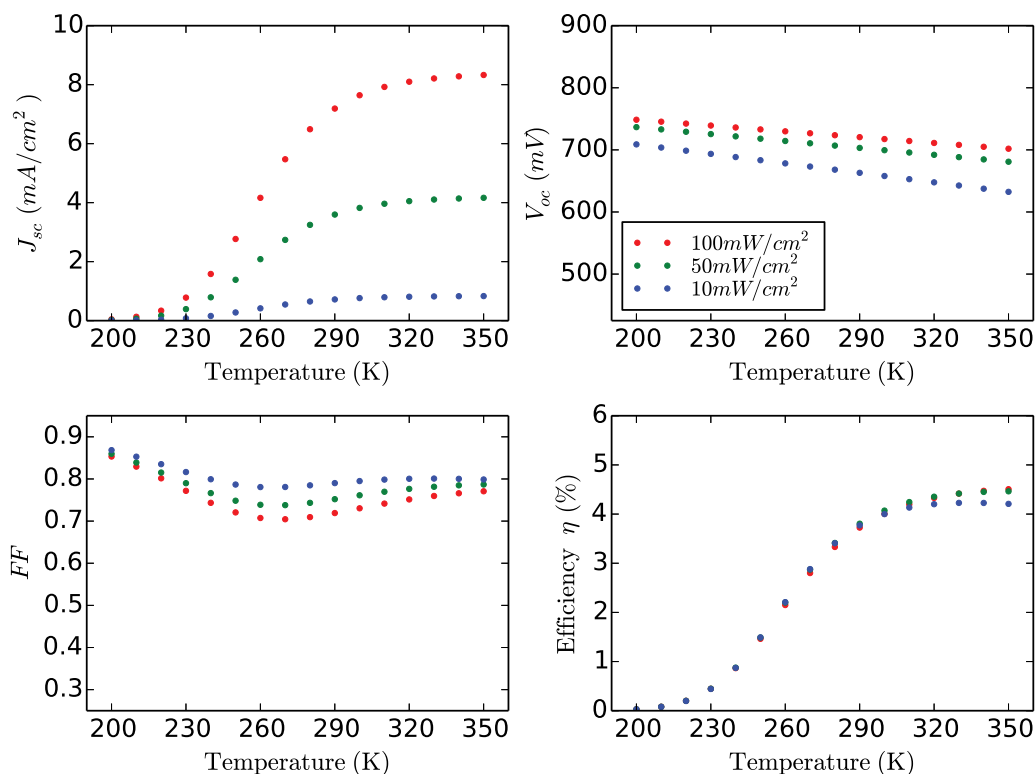


FIGURE 10 – Évolution en température (de 200 K à 350 K) des grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées dans le cas d'une dissociation des CT states activée thermiquement, pour trois intensités lumineuses : 100 mW/cm^2 , 50 mW/cm^2 et 10 mW/cm^2 .

Un effet secondaire de la variation importante du courant avec la température est de réduire la variation de la tension en circuit ouvert V_{OC} , qui augmente moins rapidement lorsque la température diminue que dans le cas d'un coefficient de dissociation indépendant de la température. Il semble par ailleurs que l'amplitude de variation de V_{OC} soit sensible à l'intensité lumineuse incidente.

Afin d'obtenir des informations plus quantitatives sur les courbes J - V simulées, les grandeurs caractéristiques associées sont représentées sur la figure 10. Dans la gamme 290 K–350 K correspondant aux mesures expérimentales, on constate une évolution du courant J_{SC} avec la température assez semblable aux observations expérimentales, entre 7 mA/cm^2 et $8,33\text{ mA/cm}^2$ pour l'intensité lumineuse maximale (voir Fig. 2). Quant à l'annulation du courant J_{SC} à basse température ($< 280\text{ K}$), elle s'explique par la disparition de toute charge générée à l'interface, comme attendu avec une activation thermique de la dissociation des CT states.

En ce qui concerne les autres grandeurs caractéristiques, l'amplitude de variation du facteur de forme FF reste faible même si les valeurs rencontrées sont supérieures à ce qui est observé expérimentalement. Par ailleurs, FF croît plus fortement vers les basses températures par rapport au cas d'une dissociation indépendante de la température (voir Fig. 6). L'évolution de la tension V_{OC} suit quant à elle une pente plus faible que dans le cas d'un paramètre de dissociation constant, avec une variation de moins de 80 mV sur une gamme de températures large de 150 K. Cette observation est cohérente avec les valeurs importantes prises par le facteur de forme. Enfin, concernant le rendement de conversion η qui regroupe l'effet des trois autres grandeurs

caractéristiques, il ne varie que très peu en fonction de l'intensité lumineuse, particulièrement en dessous de 300 K, ce qui ne correspond pas au comportement observé expérimentalement.

1.4.2 Dissociation de type Onsager-Braun

Dans ce paragraphe, le taux de dissociation des *CT states* est modifié afin de suivre une loi d'évolution en température de type Onsager-Braun (ayant une dépendance au champ électrique), tout en conservant la dépendance en température des contacts sélectifs. Ainsi, le paramètre de dissociation des *CT states*, k_{diss} , est défini par l'expression :

$$k_{\text{diss}} = k_{\text{diss},0} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \frac{J_1(2\sqrt{-2b})}{\sqrt{-2b}}, \quad (\text{IV.2})$$

avec

$$b(\mathcal{E}) = \frac{q^3 \mathcal{E}}{8\pi\epsilon(k_B T)^2}, \quad (\text{IV.3})$$

où \mathcal{E} est le module du champ électrique local, avec ϵ la permittivité du matériau associé.

L'équation (IV.2) est une version simplifiée de la loi (I.7) définie dans le chapitre I, paragraphe 4.3.3, afin d'ajouter la dépendance au champ électrique interne dans le paramètre de dissociation de l'équation (IV.1). Toujours à des fins de comparaison, le taux de dissociation $k_{\text{diss},0}$ a été calculé de manière à obtenir un taux de dissociation moyen, le long de l'interface entre matériaux *donneur* et *accepteur*, égal au paramètre de dissociation utilisé pour une température de 300 K dans le cas précédent. Cette modification permet de retrouver la même densité de courant de court-circuit J_{SC} à 300 K. L'énergie d'activation E_a est la même que celle utilisée précédemment. Ces deux valeurs sont données dans la table IV.3

On obtient alors les courbes J - V représentées sur la figure 11 pour une gamme de températures entre 200 K et 350 K pour les deux illuminations sélectionnées (100 mW/cm² et 10 mW/cm²). Dans ce cas, on retrouve la forte variation en température de la densité de courant en court-circuit J_{SC} . En effet, pour l'intensité maximale simulée, figure 11a, J_{SC} varie de 0,2 mA/cm² pour 200 K à 8,28 mA/cm². Pour l'intensité lumineuse plus faible, la gamme de variation de la densité de courant J_{SC} est divisée par un facteur dix.

L'amplitude de variation de la tension de circuit ouvert V_{OC} en température est également proche de celle observée lorsque le paramètre de dissociation est uniquement dépendant de la température (paragraphe précédent). Toutefois, la pente de la densité de courant autour de la tension de court-circuit ($V_a \sim 0$ V) a une allure différente par rapport au cas précédent, figure 9. Ainsi, afin d'obtenir des informations supplémentaires sur ce comportement, les grandeurs caractéristiques associées aux courbes J - V obtenues sont représentées sur la figure 12.

Paramètre	Valeur
Taux de dissociation ($k_{\text{diss},0}$)	$5,709 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$
Énergie d'activation (E_a)	0,39 eV

TABLE IV.3 – Valeurs des paramètres de dissociation utilisées dans l'équation (IV.2).

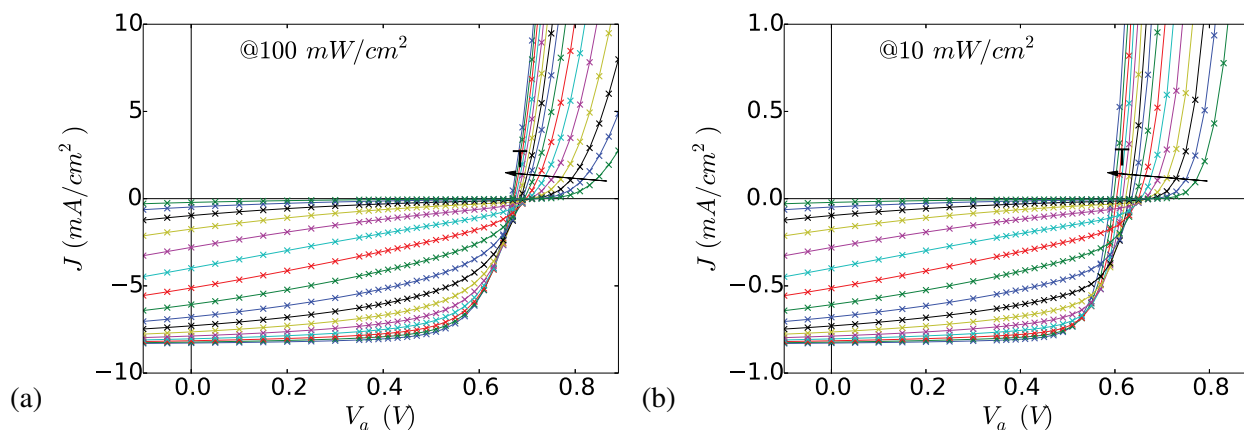


FIGURE 11 – Courbes J - V simulées dans le cas d'une dissociation des CT states de type Onsager-Braun, pour des températures allant de 200 K à 350 K et pour une intensité lumineuse de : (a) $P = 100 \text{ mW/cm}^2$ et (b) $P = 10 \text{ mW/cm}^2$.

Comme dans le paragraphe précédent, l'évolution de la densité de courant J_{SC} est semblable à l'évolution expérimentale pour la gamme de température 290 K–350 K. De même, on observe une annulation du courant à basse température qui s'explique aussi par la diminution de la valeur du paramètre de dissociation. L'utilisation d'un paramètre de dissociation dépendant du champ électrique interne entraîne une réduction de toutes les valeurs de V_{OC} d'environ 25–30 mV par rapport au cas où il n'est dépendant que de la température, et on conserve une variation de moins de 80 mV sur une gamme de températures large de 150 K. Le facteur de forme FF à 300 K est réduit

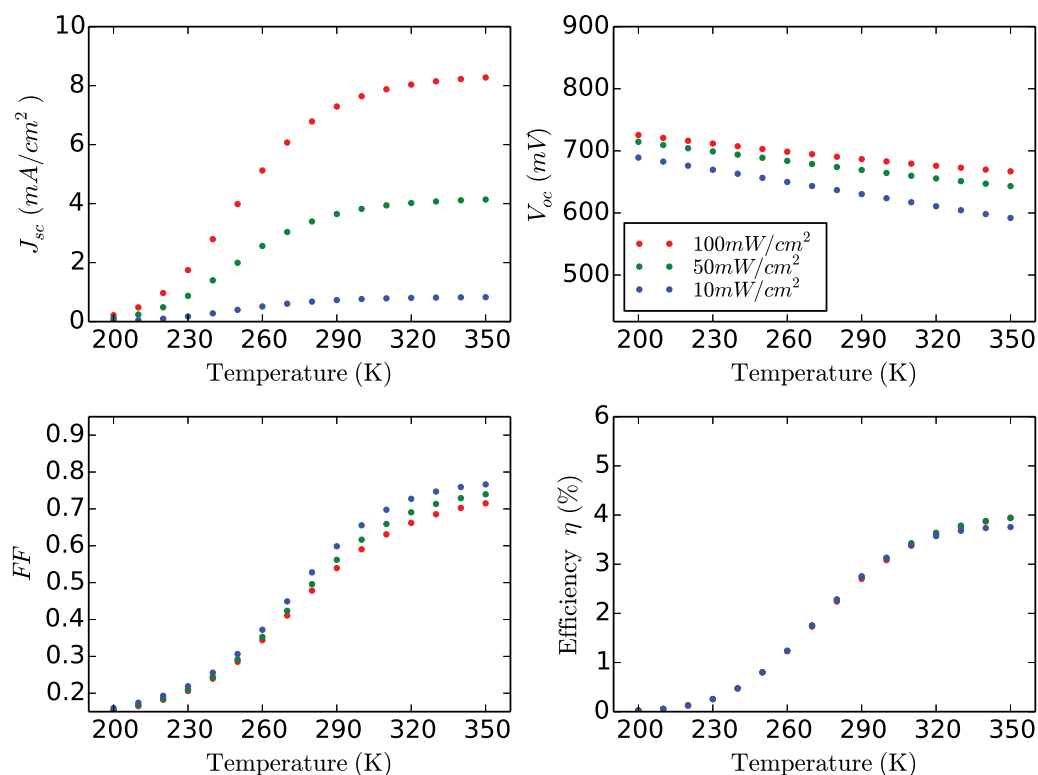


FIGURE 12 – Évolution en température (de 200 K à 350 K) des grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées dans le cas d'une dissociation des CT states de type Onsager-Braun, pour trois intensités lumineuses : 100 mW/cm^2 , 50 mW/cm^2 et 10 mW/cm^2 .

de 10 % et son évolution à basse température est différente lorsqu'on ajoute une dépendance au champ électrique dans l'expression de la loi de dissociation des *CT states*. On voit alors que le FF décroît lorsque la température diminue. Enfin, le rendement de conversion η reste très faiblement influencé par l'intensité lumineuse incidente.

Dans le cadre des deux hypothèses de dissociation utilisées, le comportement de la densité de courant J_{SC} et du facteur de forme FF sur une gamme de températures de 290 K–350 K semble compatible avec les mesures expérimentales. Par contre, la tension de circuit ouvert V_{OC} varie trop peu avec l'intensité lumineuse, et le rendement de conversion η est quasiment indépendant de l'intensité lumineuse.

1.5 Mobilité gaussienne

Dans les simulations de ce paragraphe, c'est l'étape de transport de charges qui vient compléter la dépendance en température de l'extraction de charges (contacts sélectifs), k_{diss} étant à nouveau constant. La mobilité des charges libres, jusqu'ici constante, varie maintenant avec la température selon la loi issue du modèle de désordre gaussien (GDM).

La mobilité de type GDM s'exprime pour les électrons et les trous sous la forme :

$$\mu_{n,p} = \mu_{n,p}^0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma_{n,p}}{3k_B T} \right)^2 \right] \exp \left[C_{n,p} \left(\left(\frac{\sigma_{n,p}}{k_B T} \right)^2 - (\Sigma_{n,p})^2 \right) \sqrt{E} \right], \quad (\text{IV.4})$$

où la signification des différents paramètres, ainsi que les valeurs retenues pour les simulations sont indiquées dans la table IV.4. Deux cas seront considérés, selon la valeur de la mobilité à champ électrique nul.

Les valeurs des paramètres utilisés, dans le cas A, permettent d'obtenir une mobilité à 300 K proche de celle utilisée dans les simulations précédentes pour une mobilité constante. En raison de la dépendance en champ électrique interne de la mobilité, il n'est pas possible de reproduire exactement la courbe J - V associée à une mobilité constante, mais au moins de l'approcher.

Ainsi, après simulation du cas A, on obtient les courbes J - V représentées sur la figure 13. Dans le cadre des hypothèses présentées, on observe une évolution de la densité de courant J_{SC} similaire au cas d'une dissociation de *CT states* activée thermiquement. Néanmoins, la tension V_{OC} possède

Paramètre	Electrons	Trous
Mobilité à champ électrique nul ($\mu_{n,p}^0$) – cas A	$1,09 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{Vs}$	$1,09 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$
Mobilité à champ électrique nul ($\mu_{n,p}^0$) – cas B	$1,00 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$	$1,00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$
Désordre en température ($\sigma_{n,p}$)	60 meV	60 meV
Désordre spatial ($\Sigma_{n,p}$)	2	2
Correction de l'effet du champ électrique ($C_{n,p}$)	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$

TABLE IV.4 – Valeur des différents paramètres de mobilité utilisés pour la simulation des courbes représentées dans les figures 13, 14 et 15.

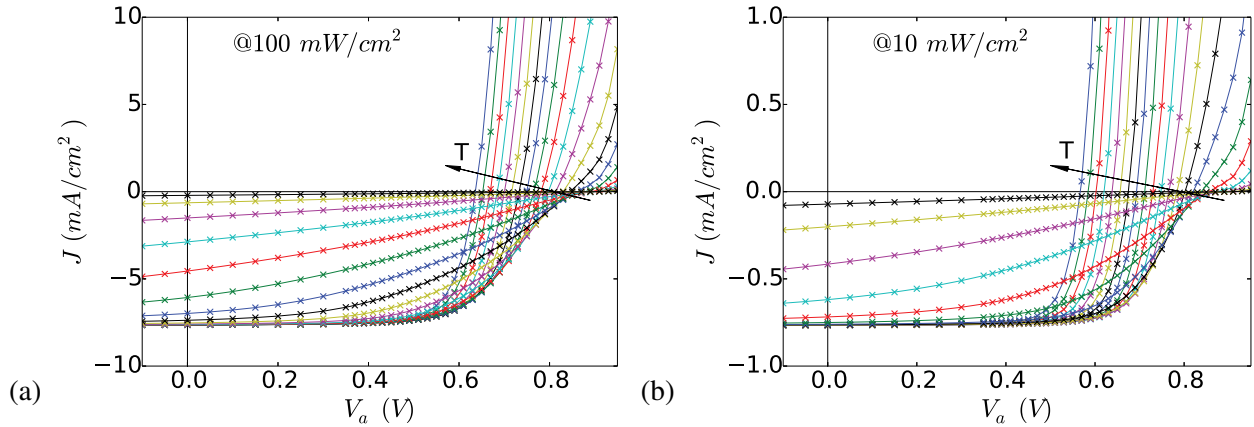


FIGURE 13 – Courbes J - V simulées pour une mobilité de type GDM avec le jeu de paramètres A, pour des températures allant de 150 K à 350 K pour une intensité lumineuse de : (a) $P = 100 \text{ mW/cm}^2$ et (b) $P = 10 \text{ mW/cm}^2$.

une amplitude de variation plus importante en température et le facteur de forme FF varie plus fortement par rapport au cas précédent.

Les grandeurs caractéristiques des courbes J - V correspondant au cas A sont représentées sur la figure 14. La diminution de la densité de courant J_{SC} apparaît à plus basse température que dans le cas d'une dissociation de CT states activée thermiquement. Cependant, à l'instar des résultats obtenus pour une dissociation constante, la tension V_{OC} possède une amplitude d'évolution similaire aux résultats expérimentaux. Une autre différence par rapport aux cas étudiés précédemment se situe au niveau de l'évolution du facteur de forme FF . En effet, dans ce cas on observe une forte diminution du FF lorsque la température diminue, quelle que soit l'intensité lumineuse simulée. Ce comportement, plus proche de celui mesuré expérimentalement, est dû à la mobilité diminuant à basse température qui entraîne l'augmentation des phénomènes de recombinaison à l'interface entre les matériaux, et donc une réduction du courant.

Toutefois, la variation de la densité de courant J_{SC} dans la zone de température mesurée expérimentalement ($\approx 290\text{--}340 \text{ K}$) ne dépasse pas 0,2% pour la plus forte intensité lumineuse, à comparer avec les 15% de variation expérimentale. Une possibilité pour obtenir le bon intervalle de variation est de modifier la valeur des paramètres du modèle de mobilité utilisé, et plus particulièrement la valeur de la mobilité à champ électrique nul.

Dans la table IV.4, le cas B correspond à une réduction d'environ un ordre de grandeur des mobilités à champ électrique nul (μ_0). Après simulation des courbes J - V pour ces nouveaux paramètres, on obtient l'évolution des grandeurs caractéristiques représentées sur la figure 15. Les courbes J - V ne sont pas représentées ici car elles sont très similaires au cas précédent, comme on peut le constater en comparant leurs grandeurs caractéristiques respectives.

Par rapport au jeu de paramètres A précédent, la variation de la densité de courant J_{SC} passe de 0,2% sur l'intervalle de température expérimental à un peu plus de 7% dans ce cas. On observe également une allure du facteur de forme FF similaire pour les cas A et B, mais décalé vers les plus fortes températures. La tension V_{OC} évolue quant à elle de la même manière que pour le jeu de paramètres précédent.

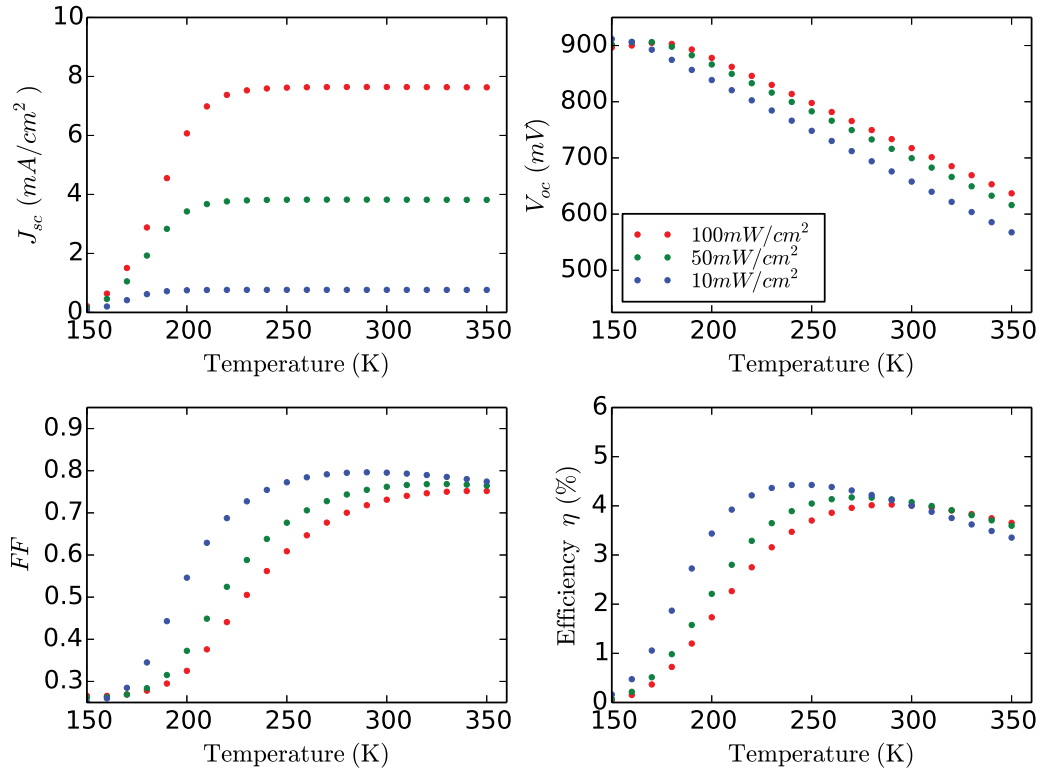


FIGURE 14 – Evolution en température (de 150 K à 350 K) des caractéristiques des courbes J-V simulées pour une mobilité de type GDM avec le jeu de paramètres A, pour trois intensités lumineuses : 100 mW/cm², 50 mW/cm² et 10 mW/cm².

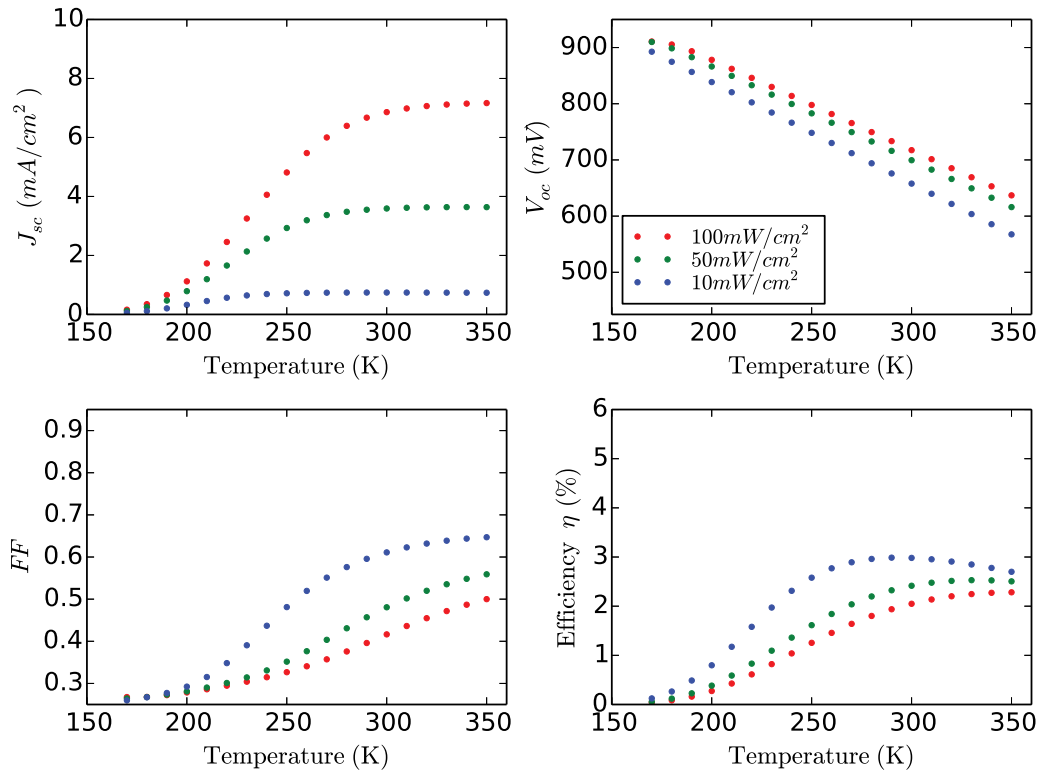


FIGURE 15 – Evolution en température (de 170 K à 350 K) des caractéristiques des courbes J-V simulées pour une mobilité de type GDM avec le jeu de paramètres B, pour trois intensités lumineuses : 100 mW/cm², 50 mW/cm² et 10 mW/cm².

Finalement, dans le cadre des hypothèses utilisées pour ces simulations, toutes les grandeurs caractéristiques des courbes J - V évoluent d'une manière semblable aux observations expérimentales.

1.6 Synthèse

Le jeu de paramètres utilisé dans les différentes simulations discutées dans cette section est typique d'une cellule de P3HT:PCBM. Dans ces conditions, on constate que l'évolution de la densité de courant en court-circuit J_{SC} expérimentale peut être reproduite avec l'utilisation d'un paramètre de dissociation dépendant de la température (avec ou sans dépendance en champ électrique interne) et/ou d'une mobilité suivant une loi issue du modèle de désordre gaussien (GDM).

L'amplitude de variation de la tension en circuit ouvert V_{OC} peut être retrouvée à condition d'introduire des barrières au niveau des contacts d'extraction. Cette amplitude est réduite dans le cas où le paramètre de dissociation des CT states est activé thermiquement. Il a également été constaté que la diminution de l'énergie d'activation thermique de la dissociation peut être contrebalancée par l'augmentation des hauteurs de barrière au niveau des contacts. Ainsi, l'utilisation de ces deux hypothèses de modélisation permet de modifier l'amplitude de variation de la tension V_{OC} . Le modèle de mobilité de type GDM, lui, n'a que peu d'effet sur cette évolution dans la gamme de températures 290 K–350 K. À basse température, on constate que l'utilisation de contacts non sélectifs et/ou l'utilisation d'une mobilité de type GDM entraîne une saturation de la tension V_{OC} .

En ce qui concerne le facteur de forme FF , les données expérimentales indiquent une variation d'environ 10% sur la gamme de températures observée pour les intensités lumineuses allant de 7,70 mW/cm² à 44,67 mW/cm². Pour l'intensité lumineuse maximale, on observe seulement 5% de variation. Pour l'intensité lumineuse minimale, la pente décrivant l'évolution du FF est inversée. Ce type de comportement est reproduit par les simulations dans le cas d'une mobilité de type GDM. De plus, l'amplitude de variation d'environ 20% en fonction de l'intensité lumineuse pour une température de 300 K a été reproduite uniquement dans le cas de l'utilisation de la mobilité de type GDM, et pour des mobilités à champ électrique nul, $\mu_{n,p}^0$, réduites (cas B).

En ce qui concerne le rendement de conversion η , pour une température de 300 K, les données expérimentales indiquent une variation en fonction de l'intensité lumineuse incidente de l'ordre de 30%. Ici encore, la seule hypothèse permettant de reproduire cet effet est l'utilisation d'une mobilité de type GDM.

En conclusion, le modèle semble être en mesure de restituer les évolutions des grandeurs caractéristiques des cellules à base de P3HT:PCBM mesurées expérimentalement pour une gamme de températures allant de 290 K à 350 K. Les hypothèses de modélisation les plus probables sont alors :

- Dissociation des CT states : paramètre constant.
- Recombinaison des porteurs libres : paramètre constant.
- Mobilité des porteurs libres : modèle de désordre gaussien (GDM).

- Extraction de charges aux contacts majoritaires (cathode pour les électrons et anode pour les trous) de type Schottky.
- Extraction de charges aux contacts minoritaires (anode pour les électrons et cathode pour les trous) prise en compte ou pas en fonction du comportement à très basse température.

Il faut cependant noter qu'un paramètre de dissociation de type Onsager-Braun avec une faible énergie d'activation peut modifier l'allure des grandeurs caractéristiques des courbes J - V sans trop s'éloigner de l'allure des résultats obtenus dans le cas d'un paramètre de dissociation constant.

Enfin, pour une cellule solaire organique basée sur un autre mélange *donneur*–*accepteur*, les hypothèses de modélisation seront sans doute différentes.

2 Taux de génération non-uniforme des excitons

Comme cela a déjà été signalé, le taux de génération des excitons dans la structure étudiée ici n'a pas fait l'objet d'une modélisation optique dans ce travail de thèse. Par conséquent, il a été considéré comme uniforme dans la couche active de la cellule solaire organique, et plus exactement dans le matériau *donneur* (comme indiqué dans le chapitre II).

Cependant, dans le cadre d'une collaboration avec le Département de Génie Électrique, d'Électronique et d'Automatique (DEEEA) de l'université *Rovira i Virgili* de Tarragone (Catalogne, Espagne), et plus particulièrement avec l'équipe NePhoS (pour *Nanoelectronic and Photonic Systems*), j'ai pu évaluer l'impact d'une génération non-uniforme des excitons dans la couche active d'une cellule solaire organique proche de celle nous intéressant.

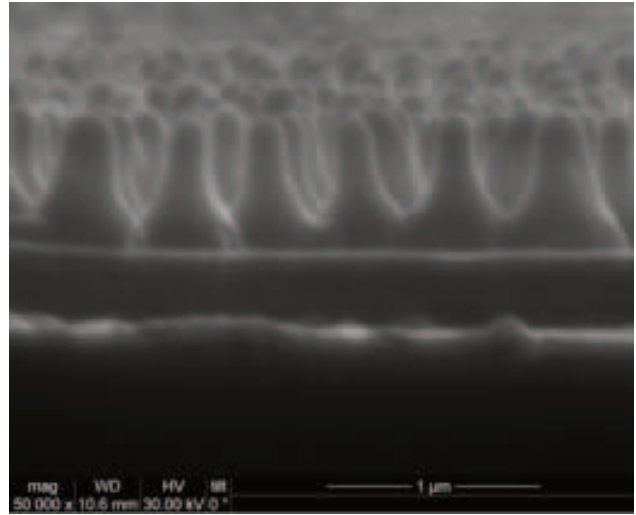
Au printemps 2014, le groupe de *Modélisation Physique du Transport de Charge* a en effet accueilli, pour une durée de 3 mois, Monsieur Pedro GRANERO SECILLA, doctorant de l'équipe NePhoS sous la supervision du Professeur Lluís MARSAL GARVI et du Docteur José FERRÉ BORRULL. Dans le cadre de sa thèse, Pedro GRANERO SECILLA travaille principalement sur les simulations optiques et les caractérisations expérimentales de cellules solaires nanostructurées [39].

2.1 Cellules solaires nanostructurées et modèle optique

L'une des voies explorées pour améliorer les performances des cellules solaires organiques est de fabriquer une nanostructure possédant les caractéristiques d'une hétérojonction en volume idéale, c'est à dire une interpénétration régulière et contrôlée des matériaux *donneur* et *accepteur* (voir Chap. I, Fig. 6a). Plusieurs travaux ont montré que les grandeurs caractéristiques des courbes J - V , obtenues pour une composition donnée d'une cellule, peuvent être améliorées par une meilleure nanostructuration de la couche active [113–115]. Dans ce contexte, le groupe espagnol a décidé d'utiliser une méthode de synthèse spécifique permettant d'obtenir un réseau organisé de nanopiliers de P3HT au-dessus duquel est déposé du PCBM [116]. La figure 16 montre un exemple de nanostructure réalisée par l'équipe NePhoS, observée en microscopie à balayage électronique.

La cellule considérée consiste en un empilement de couches constituées de 180 nm d'ITO, 45 nm de PEDOT:PSS, 10 nm de P3HT, 80 nm de P3HT:PCBM nanostructuré, et de 10 nm de

FIGURE 16 – Exemple de nanostructures de P3HT obtenues expérimentalement par l'équipe NePhoS. Les nanopiliers de P3HT sont hauts de 380 nm, et possèdent un diamètre de 180 nm. La période entre les nanopiliers est d'environ 490 nm. (Source : Réf. [116])



PCBM, le tout sur un substrat de verre. Les électrodes arrières sont réalisées en étape finale, avec 100 nm d'aluminium. Afin de simuler les effets optiques de cette structure, un modèle utilisant les indices de réfraction, ainsi que les coefficients d'extinction des différents matériaux, a été développé par Pedro GRANERO SECILLA [39].

Pour la modélisation, l'intensité lumineuse incidente est supposée normale à la surface du dispositif, se propageant à partir de la couche d'ITO. Les intensités lumineuses considérées pour les simulations varient en fonction de la longueur d'onde selon le spectre AM1.5, et seules les longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 650 nm (par pas de 10 nm) sont utilisées. Cette gamme a été choisie car elle correspond aux longueurs d'onde pour lesquelles le P3HT absorbe majoritairement les photons. Pour une cellule à base de P3HT:PCBM, on néglige la génération des excitons dans le PCBM, car leur longueur de diffusion ne leur permet pas d'atteindre une interface pour se dissocier avant de se recombiner [32,33]. Par ailleurs, aux longueurs d'onde considérées ici, le PCBM n'absorbe que peu de photons.

Le logiciel COMSOL Multiphysics[®], basé sur la méthode des éléments finis, est utilisé pour modéliser l'absorption des photons. Celle-ci est obtenue par résolution des équations de Maxwell dans une géométrie donnée et pour une longueur d'onde particulière λ . On obtient ainsi la densité de puissance dissipée à la longueur d'onde λ , $Q(\vec{r}; \lambda)$, en chaque point \vec{r} de la structure. En sommant les densités de puissance dissipées pour chaque longueur d'onde, divisées par l'énergie associée aux photons incidents, hc/λ , on obtient le taux de génération des excitons $G(\vec{r})$ dans la couche active :

$$G(\vec{r}) = \sum_i \left(\frac{Q(\vec{r}; \lambda_i)}{hc/\lambda_i} \right) \quad (\text{IV.5})$$

où h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide. La sommation sur l'indice i se réfère à l'échantillonnage de la gamme de longueur d'onde considérée pour cette étude (280–650 nm).

2.2 Cartes de génération des excitons

Contrairement au modèle décrit dans le chapitre II (voir Fig. 1), la cellule solaire du groupe espagnol possède une couche homogène de 10 nm de P3HT au contact de la cathode (ITO/PEDOT:PSS) et une couche homogène de PCBM, de même épaisseur, au contact de l'anode en aluminium. La géométrie élémentaire permettant la simulation de la couche active (résultant de la présence de ces deux couches) est donnée à la figure 17a. Elle correspond à la géométrie de la couche active initialement simulée par Pedro GRANERO SECILLA [39].

Compte-tenu du traitement mathématique associé à l'interface entre matériaux *donneur* et *accepteur* dans notre modèle (voir Chap. II, Sect. 2), il n'est pas possible de traiter directement une telle géométrie. En effet, l'interface doit être suffisamment régulière et ne pas présenter de discontinuité de ses dérivées. Toutefois, pour simuler malgré tout la couche active nanostructurée, nous avons défini l'interface entre les deux matériaux à l'aide d'une fonction *argument tangente hyperbolique* qui possède les bonnes propriétés mathématiques pour notre traitement des conditions aux limites aux interfaces, tout en étant proche de la forme réelle des nanopiliers (voir Fig. 16). La géométrie finalement utilisée est représentée sur la figure 17b. La hauteur des nanopiliers a été fixée par un paramètre H , alors que la demi-largeur des domaines *donneur* (P3HT) et *accepteur* (PCBM) est fixée respectivement par W_D et W_A . Par ailleurs, en appliquant des conditions de symétrie sur les parois latérales de la géométrie, on arrive à obtenir un réseau périodique de nanopiliers.

Afin d'être en mesure de quantifier la différence entre les simulations utilisant un taux de génération uniforme et celles utilisant un taux de génération non-uniforme plus réaliste, la géométrie de la figure 17b a été mise en place dans le modèle du groupe espagnol, ainsi que dans le nôtre. Pour réaliser les simulations, nous nous sommes mis d'accord sur les dimensions de trois structures à simuler, ayant toutes une même hauteur de nanopilier fixée à $H = 80$ nm. Les trois structures seront identifiées dans la suite sous la dénomination *cellule A*, *cellule B* et *cellule C*. Les demi-largeurs des domaines associés à ces trois cellules sont les suivantes :

- Cellule A : $W_A = W_D = 12,5$ nm ;
- Cellule B : $W_A = W_D = 25$ nm ;
- Cellule C : $W_A = W_D = 50$ nm.

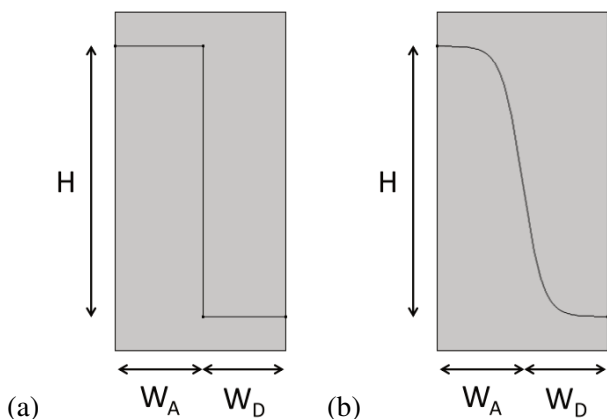


FIGURE 17 – (a) Géométrie de la couche active initialement simulée par Pedro GRANERO SECILLA [39]. (b) Géométrie finalement modélisée, possédant une interface continue entre les milieux donneur et accepteur (compatible avec les contraintes du modèle).

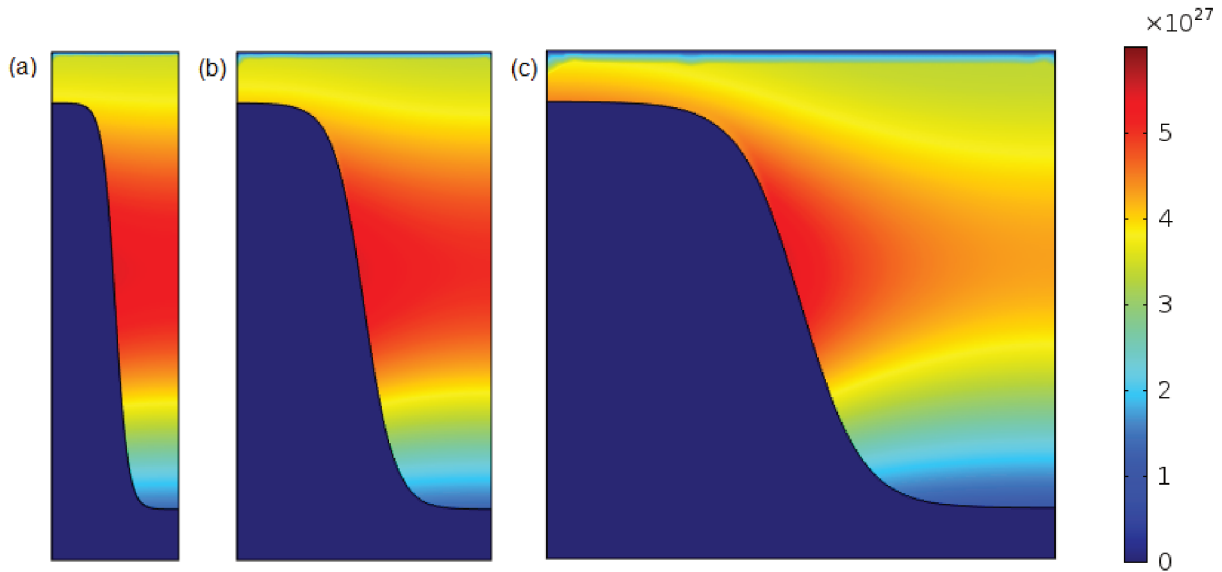


FIGURE 18 – Carte des taux de génération des excitons pour la cellule A (a), la cellule B (b) et la cellule C (c) éclairées depuis le haut. Les trois cartes sont représentées avec la même gamme de couleurs associée à l'intensité de génération des excitons (en $1/m^3s$).

Les paramètres pris en compte pour la simulation optique (indices optique, coefficients d'absorption, ...), sont ceux déjà utilisés par le groupe espagnol [39].

Les trois cellules d'intérêt ont été simulées à l'aide du modèle optique du groupe espagnol par Pedro GRANERO SECILLA qui nous a fourni les cartes de génération d'excitons ainsi obtenues. Les cartes sont présentées sur la figure 18. On constate que lorsque la largeur des nanopiliers augmente, le taux de génération moyen dans le domaine *donneur* diminue. L'intensité maximale observée pour la cellule C est en effet plus faible que celle observée pour la cellule B, elle-même plus faible que pour la cellule A. Un calcul explicite le confirme : on passe de $\langle G_{\chi} \rangle = 4,18 \cdot 10^{27} 1/m^3s$ pour la cellule A à $\langle G_{\chi} \rangle = 4,08 \cdot 10^{27} 1/m^3s$ pour la cellule B, et $\langle G_{\chi} \rangle = 3,72 \cdot 10^{27} 1/m^3s$ pour la cellule C, soit une diminution respective d'un peu plus de 2,5% et 11,1% par rapport à la cellule A. On observe également une amplitude de variation plus importante le long de l'axe perpendiculaire aux nanopiliers lorsqu'on augmente leur taille.

2.3 Réponses électriques

Afin de déterminer l'impact de l'utilisation d'un taux de génération non-uniforme des excitons sur les caractéristiques électriques des cellules obtenues à partir de notre modèle (courbes $J-V$ essentiellement), nous avons procédé à différentes simulations. Le jeu de paramètres utilisé pour ces dernières est le même que dans la section précédente (Table IV.1).

Pour les 3 cellules, nous avons calculé en premier lieu les courbes $J-V$ en tenant compte de la carte de génération des excitons. Ensuite une génération uniforme, prenant comme taux de génération le taux de génération moyen associé à chaque carte, a été considérée. Pour finir, nous avons ajusté le taux de génération uniforme pour approcher au mieux les résultats de la première simulation (taux de génération non-uniforme).

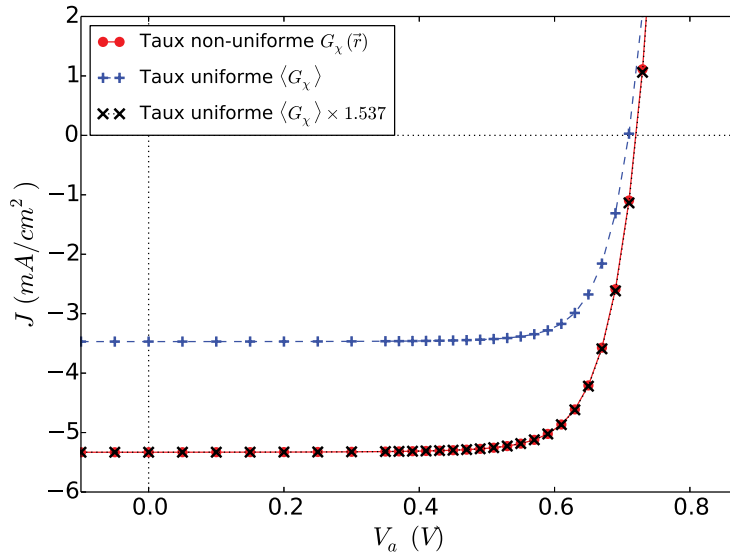


FIGURE 19 – Courbes J - V simulées en utilisant le taux de génération de la figure 18a (rouge), le taux de génération moyen calculé à partir du taux non-uniforme (bleu) et un taux de génération corrigé pour obtenir le courant J_{SC} du cas non-uniforme (noir).

La figure 19 regroupe les courbes J - V obtenues pour la cellule A. La courbe rouge correspond à la réponse du modèle lorsque le taux de génération des excitons est non-uniforme, en accord avec la carte de génération de la figure 18a. Lorsque le taux de génération est uniforme, pris égal au taux moyen de génération non-uniforme dans le domaine *donneur*, $\langle G_{\chi} \rangle = 4,18 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3\text{s}$, on obtient une densité de courant plus faible, comme indiqué par la courbe bleue. Pour une géométrie donnée et un taux de génération uniforme, le courant de court-circuit J_{SC} évoluant linéairement avec le taux de génération (voir Chap. II, Sect. 3), il est possible de corriger la valeur du taux de génération uniforme pour obtenir le même courant J_{SC} que dans le cas non-uniforme. Pour la cellule A, en utilisant un facteur multiplicatif de 1,537 sur le taux de génération de la simulation précédente, on obtient la densité de courant correspondant à la courbe noire. On peut constater que non seulement la valeur de J_{SC} est reproduite, mais qu'en plus la densité de courant est identique à la simulation non-uniforme sur l'ensemble de la gamme de tension considérée ici.

Des simulations similaires ont été effectuées pour les cellules B et C. Les résultats sont regroupés respectivement sur les figures 20 et 21 avec la même convention de couleur. Dans le

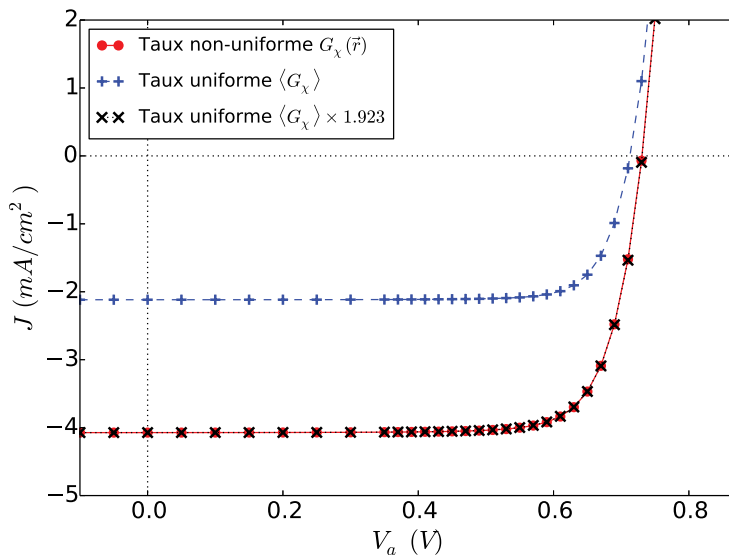
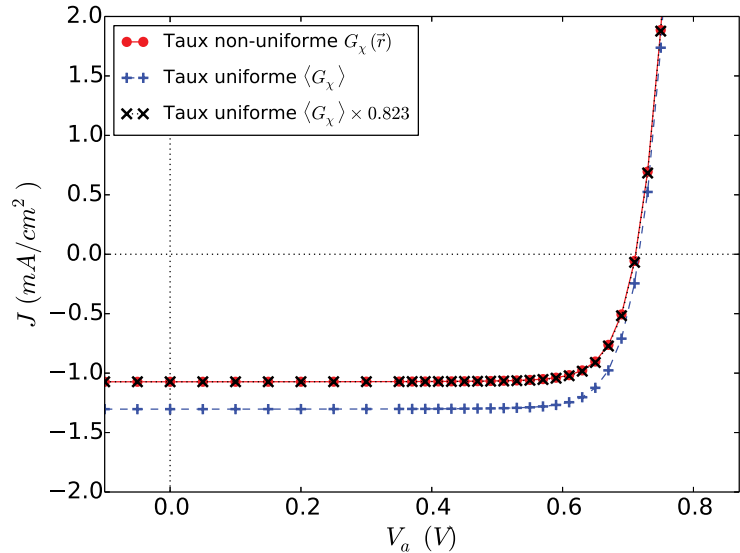


FIGURE 20 – Courbes J - V simulées en utilisant le taux de génération de la figure 18b (rouge), le taux de génération moyen calculé à partir du taux non-uniforme (bleu) et un taux de génération corrigé pour obtenir le courant J_{SC} du cas non-uniforme (noir).

FIGURE 21 – Courbes J - V simulées en utilisant le taux de génération de la figure 18c (rouge), le taux de génération moyen calculé à partir du taux non-uniforme (bleu) et un taux de génération corrigé pour obtenir le courant J_{SC} du cas non-uniforme (noir).



cas de la cellule B, le taux de génération uniforme est pris égal à $\langle G_x \rangle = 4,08 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3\text{s}$ (courbe bleue) et le facteur de correction est de 1,923 (courbe noire), alors que pour la cellule C on a $\langle G_x \rangle = 3,72 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3\text{s}$ et un facteur de correction de 0,823.

En accord avec les observations effectuées plus haut sur les cartes de génération non-uniforme, figure 18, on constate une nette diminution d'intensité pour les courbes J - V non-uniformes (courbes rouges) lorsque l'on augmente la taille des domaines *donneurs* (passage de la cellule A à la cellule C). Cet effet est bien évidemment attendu, la longueur de diffusion des excitons n'étant que de 8,5 nm, mais il est amplifié ici par les effets d'interférences optiques.

L'utilisation du taux de génération moyen associé à chaque distribution de taux de génération d'excitons (courbes bleues) ne permet pas de reproduire les courbes J - V obtenues pour un taux non-uniforme (courbes rouges). Les courants ainsi obtenus sous-estiment la réponse réelle dans le cas des cellules A et B, alors qu'ils la surestiment pour la cellule C. Quoiqu'il en soit, lorsque le taux de génération uniforme est corrigé pour retrouver le même courant J_{SC} que dans le cas non-uniforme (courbes noires), on observe que les courbes J - V ainsi obtenues reproduisent fidèlement les courbes associées au cas non-uniforme.

2.4 Synthèse

La simulation optique de l'absorption des photons permet d'obtenir un taux de génération d'excitons variable dans le domaine *donneur* d'une cellule organique. En fonction de l'empilement de couches possédant des indices optiques différents, les effets d'interférences sur le taux de génération résultant ne sont pas triviaux. Ainsi, l'optimisation de l'épaisseur des différentes couches composant une cellule donnée passe par la détermination du maximum d'absorption des photons dans la couche active, qui permet de maximiser le nombre de charges pouvant être générées. Dans la littérature, il a été montré que la simulation de l'empilement vertical des couches conduit à l'estimation des épaisseurs optimales d'une cellule réelle (modèles unidimensionnels) [10,38]. Cependant, dans cette section, on a également vu que la microstructure de la couche active, perpendiculaire à cet empilement, peut avoir un impact non négligeable

sur la quantité d'excitons générés dans le système : le taux de génération moyen calculé est réduit d'un peu plus de 10% en multipliant les largeurs de domaines simulés par quatre dans les simulations de cette section. C'est pourquoi, la simulation complète d'une cellule réelle nécessite une modélisation optique au moins bidimensionnelle (tridimensionnelle dans l'idéal).

Dans cette section, une microstructure périodique relativement simple a été modélisée. Toutefois, dans le cas où l'on étudie une cellule de type hétérojonction en volume ne possédant pas de structure ordonnée, le choix de la géométrie du système simulé peut alors avoir des conséquences sur les résultats obtenus. La microstructure précise d'une cellule réelle est, de plus, difficile à déterminer expérimentalement. Par ailleurs, on a vu que les courbes caractéristiques $J-V$ obtenues avec un taux de génération d'excitons non-uniforme peuvent être reproduites avec un taux constant uniforme. Ainsi, lors de l'étude d'une cellule expérimentale donnée, une simulation optique n'est pas nécessaire et un taux constant peut bien être utilisé.

Résultats liés aux expériences

Dans ce chapitre, la méthode d'extraction de paramètres décrite dans le chapitre III sera appliquée à des mesures expérimentales pour deux types de couches actives composées de matériaux semi-conducteurs différents.

Dans la première partie de ce chapitre, on étudiera une cellule composée d'une petite molécule récente de type *donneur*. Les propriétés de cette molécule sont en majorité inconnues. C'est pourquoi, on va utiliser l'algorithme d'extraction de paramètres pour l'investigation du mécanisme de dissociation des charges.

La seconde partie sera centrée sur l'étude en température des hypothèses de modélisation utilisées. Dans ce but, le comportement de plusieurs cellules composées de P3HT:PCBM a été caractérisé sur une large gamme de températures (100 K à 350 K). L'algorithme d'extraction sera utilisé pour tenter de reproduire les comportements expérimentaux observés.

1 Étude d'une molécule peu connue

1.1 Présentation

Durant ma thèse, une molécule prometteuse a été synthétisée par le groupe *Chimie Organique et Spectroscopies Avancées* du département Chimie Fonctionnelle, Spectroscopie et Réactivité de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), sous la direction du Docteur Raymond ZIESSEL [117]. Celle-ci a été caractérisée par le groupe *Matériaux et Concepts pour le Photovoltaïque Organique* de l'équipe Matériaux pour Composants Électroniques et Photovoltaïques (MaCEPV) du Département Électronique du Solide, Systèmes & Photonique (D-ESSP) du laboratoire ICube¹, sous la supervision du Professeur Thomas HEISER.

Contrairement au P3HT, il ne s'agit pas d'un polymère mais d'une petite molécule servant de *donneur*. Celle-ci s'organise sous forme de cristaux dans un mélange avec l'*accepteur* PCBM et possède des propriétés de transport de charges intéressantes. Cette molécule a été nommée TB2 et elle est représentée à la figure 1, avec la molécule de PCBM.

L'objectif de l'étude de cette molécule est d'aider à la compréhension du mécanisme de génération des charges. Ainsi, une extraction de paramètres à partir de notre modèle 2D devrait permettre d'obtenir des indications sur les temps de vie caractéristiques des différentes espèces ainsi que leurs taux de conversion.

1. Laboratoire des sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie

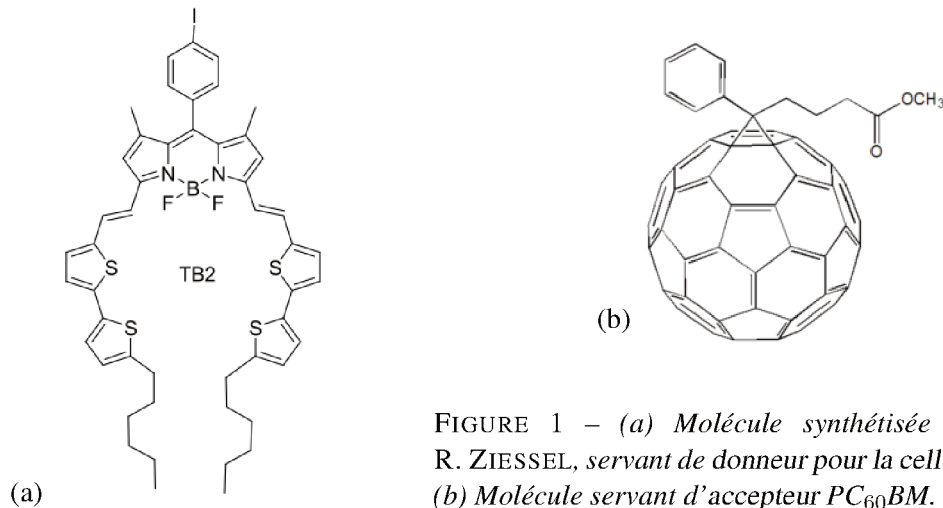


FIGURE 1 – (a) Molécule synthétisée par le groupe de R. ZIESSEL, servant de donneur pour la cellule solaire fabriquée. (b) Molécule servant d'accepteur PC₆₀BM.

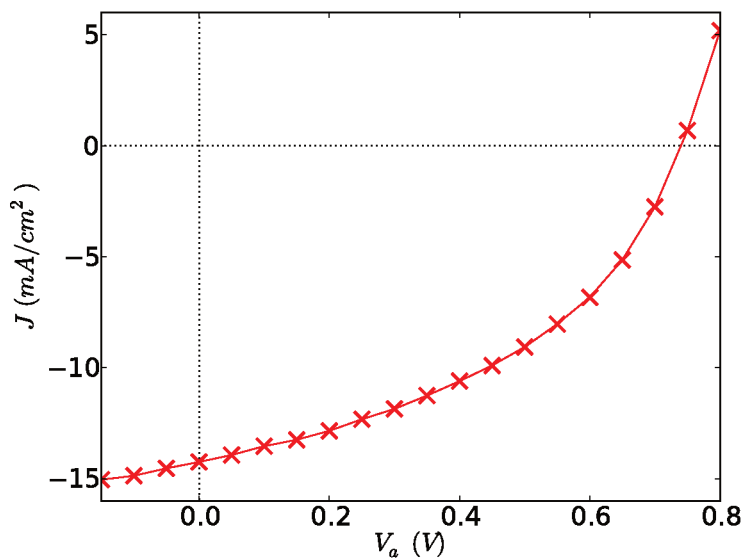


FIGURE 2 – Courbe caractéristique J - V mesurée sur une cellule de type TB2:PCBM. (Source : Réf. [117])

Afin de procéder à l'extraction de paramètres de notre modèle bidimensionnel avec la méthode statistique décrite dans le chapitre III, il faut une courbe de référence. Ainsi, la caractérisation expérimentale d'une des cellules fabriquées permet d'obtenir la courbe caractéristique J - V représentée sur la figure 2. Celle-ci sera ensuite utilisée pour l'extraction de paramètres.

Les grandeurs caractéristiques de la courbe expérimentale J - V pour une cellule solaire à base de TB2:PCBM, avec un ratio massique de 1:0.8, sont indiquées dans la table V.1.

J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
14,2	0,74	44	4,5

TABLE V.1 – Grandeurs caractéristiques de la courbe J - V mesurée sur une cellule de TB2:PCBM, ratio massique de 1:0.8 (voir Fig. 2) [117]

1.2 Extraction de paramètres

Dans un premier temps, on décide de fixer certaines hypothèses du mécanisme de génération de charges. La courbe J - V utilisée pour l'extraction de paramètres (Fig. 2) a été caractérisée à température ambiante. De plus, la cellule a été optimisée afin de minimiser les pertes dues aux

L	Épaisseur de couche active	k_{rec}	Taux de recombinaison des porteurs de charges
W_A	Largeur du demi-domaine <i>accepteur</i>	μ_n	Mobilité des électrons dans le domaine <i>accepteur</i>
W_D	Largeur du demi-domaine <i>donneur</i>	μ_p	Mobilité des trous dans le domaine <i>donneur</i>
G_X	Taux de génération des excitons	$\epsilon_{r,A}$	Constante diélectrique relative du matériau <i>accepteur</i>
τ_X	Temps de vie des excitons	$\epsilon_{r,D}$	Constante diélectrique relative du matériau <i>donneur</i>
L_X	Longueur de diffusion des excitons	V_{bi}	Potentiel <i>built-in</i>
S_D	Taux de dissociation des excitons	n_0	Densité d'électrons à la cathode, $n(x=0)$
τ_ξ	Temps de vie des <i>CT states</i>	p_L	Densité de trous à l'anode, $p(x=L)$
S_R	Taux de recombinaison des <i>CT states</i>	H	Longueur caractéristique
k_{diss}	Taux de dissociation des <i>CT states</i>	T	Température

TABLE V.2 – Liste des paramètres extraits par la méthode MCMC.

contacts. C'est pourquoi, dans le modèle, on décide d'utiliser l'hypothèse de contacts sélectifs idéaux, dont le comportement est indépendant de la température. Comme on n'a que très peu d'informations sur la mobilité et le mécanisme de recombinaison, on modélise ces mécanismes par des constantes. Dans la suite, il a été décidé de tester deux hypothèses pour le taux de dissociation des *CT states* : l'utilisation d'un taux constant d'une part et d'un taux exprimé par une loi de type Onsager-Braun d'autre part.

Pour cette molécule peu connue, on ne dispose d'aucune indication sur les étapes du mécanisme de génération des charges. C'est pourquoi, l'algorithme d'extraction doit rechercher 20 paramètres inconnus du modèle. La liste des paramètres extraits est indiquée dans la table V.2. Dans la suite, on se concentrera sur l'étude des distributions de valeurs de mobilité, car elles sont les plus représentatives. Les distributions de valeurs des autres paramètres sont incluses dans l'annexe B.

1.2.1 Dissociation constante

Pour cette première extraction, on suppose donc que le taux de dissociation des *CT states* peut s'exprimer avec une constante indépendante du champ électrique. La procédure d'extraction a ensuite été lancée pour 60 marcheurs. Dans ces conditions, le temps de simulation d'une courbe J - V à partir du modèle bidimensionnel est d'environ 5 minutes. Pour 200 itérations de l'algorithme, le temps de simulation pour les résultats présentés ici est d'environ 40 jours en temps CPU.

Afin d'analyser les résultats d'extraction, on peut observer l'évolution du logarithme des probabilités d'accord (Éq. III.9) en valeur absolue en fonction du nombre d'itérations de l'algorithme d'extraction. Ainsi, la figure 3 représente cette évolution pour 45 marcheurs.

Sur cette figure, on voit que l'équilibre des chaînes markoviennes n'est pas atteint au bout de 200 pas d'extraction de paramètres (à comparer avec la figure 7 obtenue dans le chapitre III, section 5). Cela s'explique par un nombre de marcheurs plus faible que dans le cas de la validation de la méthode avec le modèle, ainsi qu'un point de départ pour les marcheurs plus éloigné de l'équilibre. Toutefois, l'analyse de ces résultats intermédiaires peut déjà donner des indications sur les valeurs des paramètres sans avoir à continuer l'extraction, qui peut se révéler très longue pour atteindre l'équilibre des chaînes.

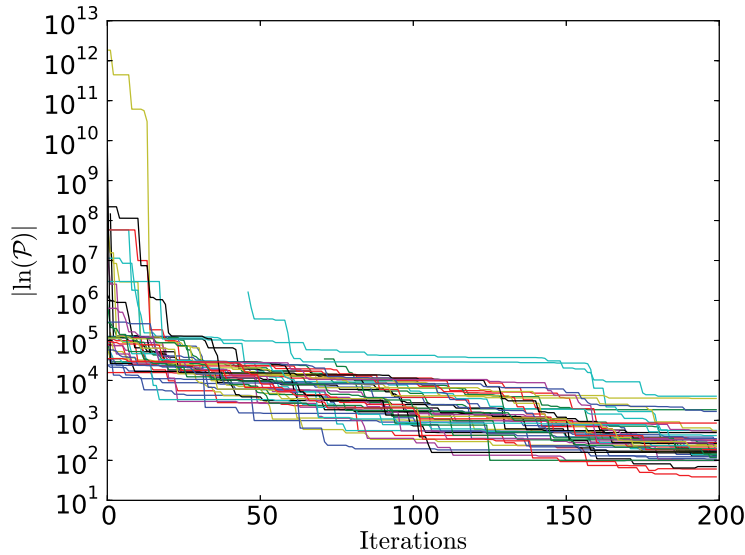


FIGURE 3 – Évolution du logarithme des probabilités d'accord en fonction du nombre d'itérations pour chaque marcheur retenu.

La figure 4a représente les histogrammes des positions des marcheurs sur les 20 derniers pas d'extraction pour la mobilité des électrons et des trous. On voit que les valeurs des paramètres, représentées ici en puissance de 10, sont dispersées sur une gamme très large (de -9 à -5.5 pour les électrons, soit des mobilités allant de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$ à $3,16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{Vs}$, et de -9.2 à -6.5 pour les trous, soit des mobilités allant de $6,31 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{Vs}$ à $3,16 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$ pour les trous). Néanmoins, si l'on sélectionne les marcheurs ayant des valeurs de mobilité d'électrons situées dans une gamme comprise entre $10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ et $10^{-6} \text{ m}^2/\text{Vs}$ (sélection en rouge sur la figure 4a), on constate que ces valeurs correspondent à des mobilités de trous majoritairement comprises entre $10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$ et $10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$. On voit donc que deux jeux de paramètres conjugués différents sont possibles pour reproduire la courbe caractéristique J - V souhaitée.

Cependant, il est difficile de distinguer les distributions de valeurs des mobilités sur ces histogrammes, on va donc également chercher à visualiser la distribution des valeurs de paramètres pour lesquelles le logarithme de la probabilité d'accord est inférieur à un seuil donné, pris ici égal à 661,4 (voir Chap. III, § 5.2). La figure 4b représente ainsi ces distributions sous forme de deux histogrammes des valeurs des mobilités des électrons et des trous. La partie rouge de l'histogramme correspond à la même gamme de valeurs de mobilité des électrons que celle sélectionnée sur les histogrammes de la figure 4a. On constate alors qu'on a, ici aussi, deux distributions de valeurs de mobilité possibles. On peut ensuite sélectionner deux jeux de valeurs de paramètres de mobilité dans ces distributions. Les valeurs extraites sont indiquées dans la table V.3. Les histogrammes de tous les autres paramètres pour les deux critères de visualisation évoqués précédemment sont inclus dans l'annexe B. On y retrouve également la liste complète des valeurs des paramètres.

	$\mu_n \text{ [m}^2/\text{Vs]}$	$\mu_p \text{ [m}^2/\text{Vs]}$	$ \ln(\mathcal{P}) $
Jeu 0	$2,67 \cdot 10^{-9}$	$4,73 \cdot 10^{-8}$	38,64
Jeu 1	$8,06 \cdot 10^{-8}$	$2,60 \cdot 10^{-9}$	123,22

TABLE V.3 – Valeurs des paramètres de mobilité des électrons et des trous, ainsi que le logarithme de la probabilité d'accord, pour les deux jeux de paramètres représentés par les barres cyan dans les histogrammes de la figure 4b.

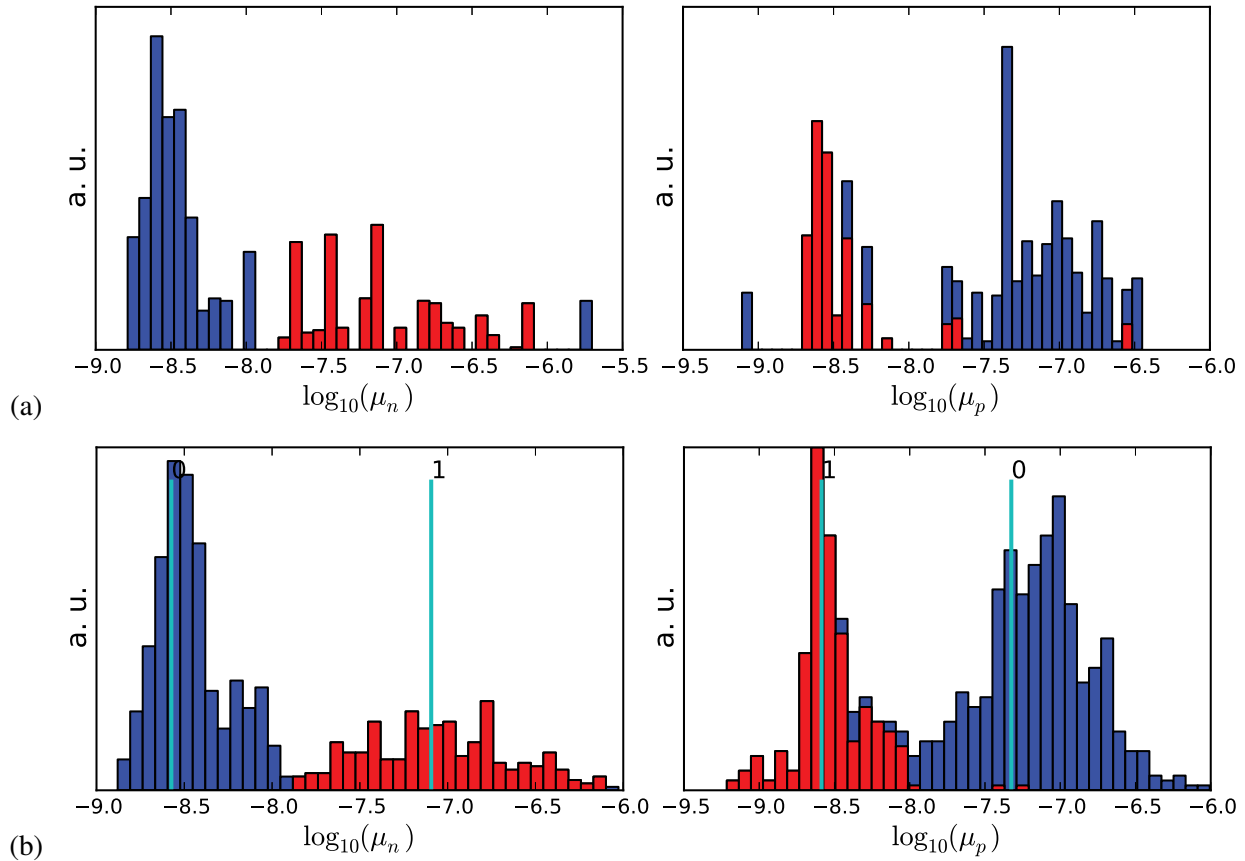


FIGURE 4 – Histogrammes des valeurs de mobilité des électrons et des trous obtenues à partir : (a) des positions des marcheurs sur les 20 derniers pas de l'échantillonnage MCMC ($20 \times 45 = 900$ points), (b) des positions des marcheurs pour lesquels $|\ln(\mathcal{P}/\mathcal{P}_{max})| < 661,4$ au cours de l'extraction (826 points). Les axes des abscisses sont logarithmiques (base dix).

Les courbes caractéristiques $J-V$ correspondant à ces deux jeux de paramètres sont tracées sur la figure 5. L'évolution expérimentale est représentée par les croix rouges, le jeu de paramètres 0 par les losange bleus et le jeu de paramètres 1 par les rond verts. On constate que malgré l'écart important au niveau du logarithme de la probabilité d'accord, les deux courbes simulées ont une allure similaire.

On notera que certains paramètres peuvent varier fortement d'un jeu à l'autre, comme les mobilités ici (mais aussi les temps de vie des CT states par exemple), alors que d'autres sont très proches (épaisseur de couche active par exemple). Toutefois, le critère du logarithme de probabilité d'accord permet, *a priori*, de retenir le jeu de paramètres 0 pour modéliser le comportement de la cellule étudiée ici.

1.2.2 Dissociation de type Onsager-Braun

Un problème soulevé précédemment est l'utilisation de différentes lois au niveau du mécanisme de génération des charges. Dans cette partie, le taux de dissociation est modifié pour suivre une loi dépendant du champ électrique interne de type Onsager-Braun (Éq. I.7), simplifiée pour la rendre indépendante du taux de recombinaison. Le temps de calcul permettant d'obtenir des

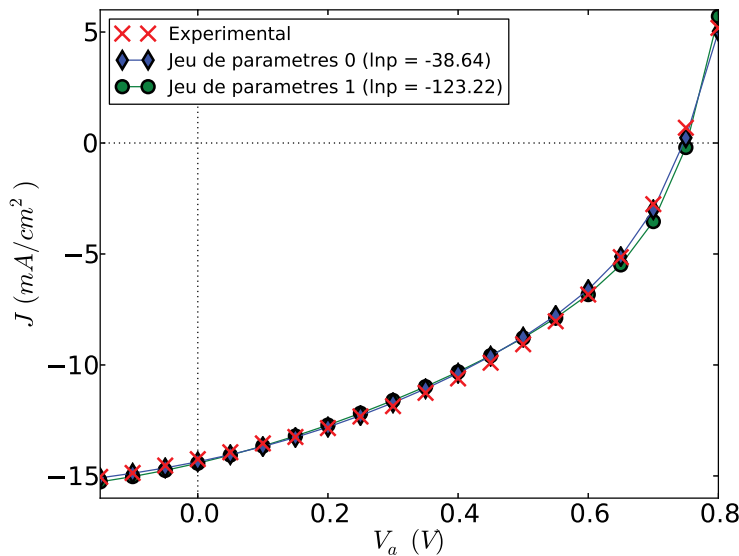


FIGURE 5 – Courbes caractéristiques J - V : référence expérimentale (croix rouges), simulation obtenue à partir du jeu de paramètres 0 (losanges bleus), simulation obtenue à partir du jeu de paramètres 1 (ronds verts).

données équivalentes à celles du cas précédent est du même ordre de grandeur, pour un nombre de marcheurs et un nombre de pas d'itérations identiques à l'extraction précédente.

La figure 6 représente le logarithme de la probabilité d'accord des 41 marcheurs retenus en fonction du nombre d'itérations. Comme dans l'extraction précédente, on voit que les chaînes ne sont pas à l'équilibre au bout de 200 itérations. Les histogrammes des distributions de valeurs de mobilité générés à partir des derniers pas de l'extraction ne permettent pas de distinguer clairement les distributions de probabilités des valeurs de mobilité. C'est pourquoi, on décide à nouveau de se concentrer sur l'étude des histogrammes obtenus avec un seuil de probabilité donné, ici pris égal à 462,4.

La figure 7 représente les distributions des valeurs des mobilités des électrons et des trous. Sur cette figure, une gamme de mobilité d'électrons, en puissance de 10, allant de $-7,5$ à -6 est sélectionnée et représentée en rouge (ce qui correspond à des mobilités allant de $3,16 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ à $10^{-6} \text{ m}^2/\text{Vs}$). On observe alors que les marcheurs sont passés par trois minima locaux et on peut donc isoler trois jeux de paramètres à partir de ces histogrammes. Les valeurs obtenues sont

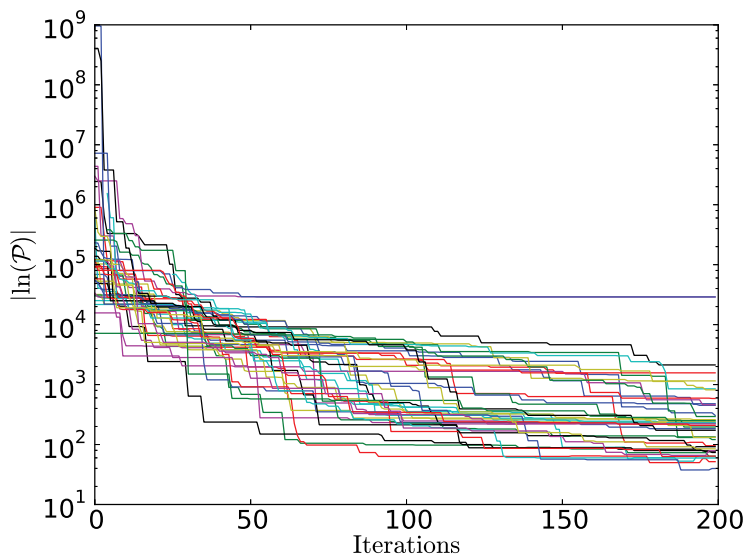


FIGURE 6 – Évolution du logarithme des probabilités d'accord en fonction du nombre d'itérations pour chaque marcheur retenu.

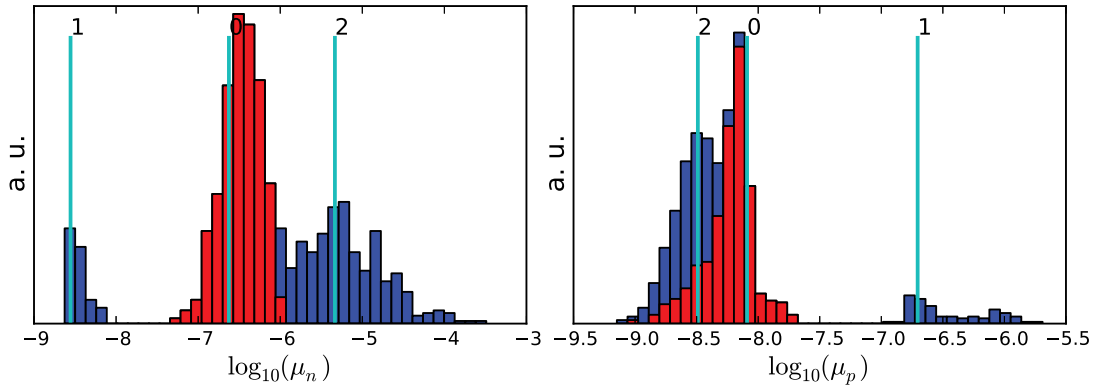


FIGURE 7 – Histogrammes des valeurs de mobilité des électrons et des trous obtenues à partir des positions des marcheurs pour lesquels $|\ln(\mathcal{P}/\mathcal{P}_{max})| < 462,4$ au cours de l'extraction (1032 points).

TABLE V.4 – Valeurs des paramètres de mobilité des électrons et des trous, ainsi que le logarithme de la probabilité d'accord, pour les trois jeux de paramètres représentés par les barres cyan dans les histogrammes de la figure 7.

	μ_n [m ² /Vs]	μ_p [m ² /Vs]	$ \ln \mathcal{P} $
Jeu 0	$2,37 \cdot 10^{-7}$	$8,12 \cdot 10^{-9}$	37,62
Jeu 1	$2,79 \cdot 10^{-9}$	$1,97 \cdot 10^{-7}$	134,22
Jeu 2	$4,64 \cdot 10^{-6}$	$3,24 \cdot 10^{-9}$	293,34

indiquées dans la table V.4. Les histogrammes de tous les paramètres, ainsi que les valeurs extraites, sont inclus dans l'annexe B.

Les courbes caractéristiques J - V correspondant à ces trois jeux de paramètres sont tracées sur la figure 8. Les courbes sont représentées en utilisant les mêmes symboles que dans la partie précédente et en ajoutant une troisième courbe J - V simulée (carrés roses pour le jeu de paramètres 2). On constate à nouveau que malgré l'écart important au niveau du logarithme de la probabilité d'accord, les courbes simulées ont une allure similaire.

Comme dans le cas précédent, certains paramètres peuvent ou non varier fortement entre les trois jeux de paramètres retenus ici, mais en se référant au critère du logarithme de la probabilité d'accord, le jeu 0 est le plus proche de la courbe expérimentale.

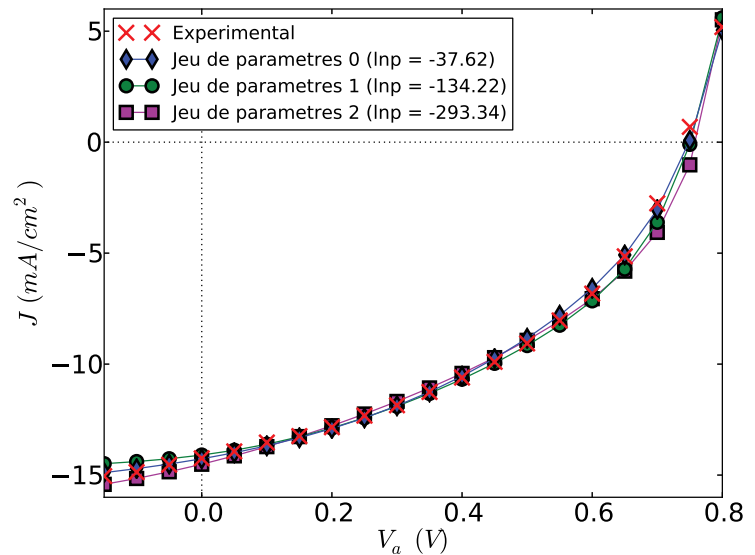


FIGURE 8 – Courbes caractéristiques J - V : référence expérimentale (croix rouges), simulation obtenue à partir du jeu de paramètres 0 (losanges bleus), simulation obtenue à partir du jeu de paramètres 1 (ronds verts), simulation obtenue à partir du jeu de paramètres 2 (carrés roses).

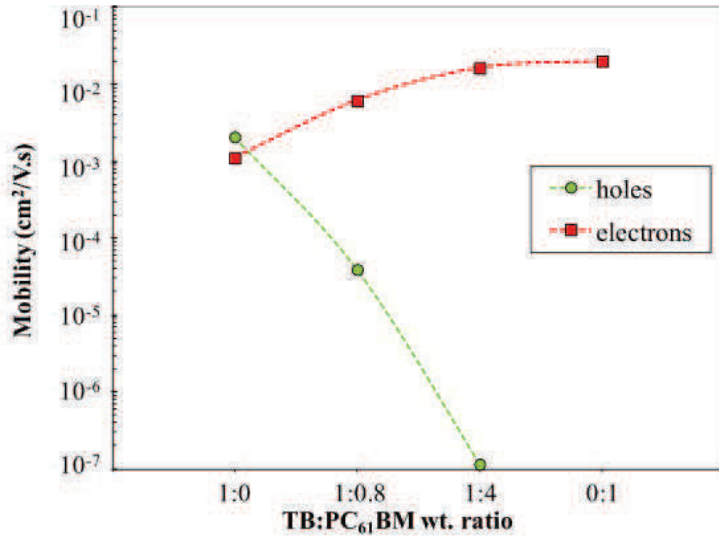


FIGURE 9 – Valeur des mobilités mesurées en transistor à effet de champ pour différents ratios massiques d'un mélange TB2:PCBM (Source : Supplementary material, Ref. [117]).

1.3 Discussion

En plus de la caractérisation des cellules solaires, des mesures de mobilités en transistor à effet de champ ont été effectuées pour le mélange TB2:PCBM. La figure 9 représente l'évolution des mobilités des électrons et des trous pour différents ratios massiques du mélange TB2:PCBM. Pour un ratio de 1:0,8, la mobilité des électrons vaut $5,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et celle des trous $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Il est à noter que ces mobilités sont obtenues pour des densités de charges élevées. Or, elles sont habituellement plus faibles dans les cellules solaires organiques.

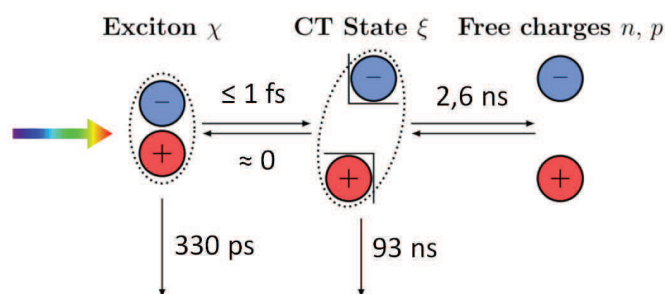
Les deux extractions de paramètres effectuées précédemment permettent d'obtenir les jeux de paramètres de mobilité indiqués dans la table V.5, pour un ratio massique du mélange de 1:0,8 (les unités ont été adaptées pour correspondre à celles de la figure 9). Si l'on compare les valeurs des différents couples de mobilité obtenus par extraction, on voit que seul le jeu 1 (taux de dissociation constant) et les jeux 0 et 2 (taux de dissociation de type Onsager-Braun) peuvent correspondre au comportement observé expérimentalement. En effet, les autres jeux indiquent une mobilité des trous plus forte que celle des électrons, ce qui n'est pas le cas, *a priori*.

De plus, si l'on prend en compte le critère d'accord à la courbe J - V expérimentale, seul le jeu 0 pour un taux de dissociation de type Onsager-Braun subsiste. On constate que les mobilités obtenues sont bien de l'ordre de grandeur des mesures expérimentales en transistor. On peut alors

Taux de dissociation		μ_n [cm ² /Vs]	μ_p [cm ² /Vs]	$ \ln \mathcal{P} $
Constant	Jeu 0	$2,67 \cdot 10^{-5}$	$4,73 \cdot 10^{-4}$	38,64
	Jeu 1	$8,06 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-5}$	123,22
Onsager-Braun	Jeu 0	$2,37 \cdot 10^{-3}$	$8,12 \cdot 10^{-5}$	37,62
	Jeu 1	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	134,22
	Jeu 2	$4,64 \cdot 10^{-2}$	$3,24 \cdot 10^{-5}$	293,34

TABLE V.5 – Récapitulatif des jeux de paramètres de mobilité ainsi que des logarithmes de la probabilité d'accord obtenus lors des deux extractions de paramètres.

FIGURE 10 – Mécanisme de génération de charges obtenu par extraction de paramètres pour une cellule composée de TB2:PCBM.



représenter le mécanisme de génération des charges dans une cellule de TB2:PCBM par le schéma de la figure 10.

Dans le cas de cette molécule, on peut conclure que le taux de dissociation des *CT states* à l'interface entre les matériaux suivrait plutôt un taux modélisé par une loi de type Onsager-Braun. Il faut cependant noter que ces conclusions sont spécifiques à cette molécule. Il est possible qu'en étudiant d'autres molécules/polymères, ce mécanisme se révèle différent.

L'étude détaillée du comportement des cellules solaires basées sur ce matériau nécessitera des mesures expérimentales plus poussées. Toutefois, ceci n'a pas été possible en raison d'une quantité limitée de matériau disponible au moment de cette étude.

2 Étude du comportement en température d'une cellule à base de P3HT:PCBM

2.1 Données expérimentales

La caractérisation en température de cellules à base de P3HT:PCBM et la comparaison à des simulations numériques issues du modèle bidimensionnel (Chap. IV) ont montré que l'utilisation de différentes hypothèses de modélisation a un impact direct sur l'évolution des grandeurs caractéristiques sur une large gamme de températures. Or, les données expérimentales étaient mesurées pour une plage limitée de températures allant de 290 K à 350 K. Par conséquent, pour pouvoir confronter les comportements en température des différentes hypothèses sur une gamme de températures plus étendue, des mesures expérimentales à des températures plus faibles sont nécessaires.

Dans le mécanisme de génération de charges modélisé, on constate que les contacts ont un comportement qui peut dépendre de la température. Or, expérimentalement, il est relativement simple de modifier les contacts, car le dépôt des matériaux d'une cellule se fait par couches successives. C'est pourquoi, au lieu de se limiter à l'étude d'une cellule particulière, il a été décidé de réaliser plusieurs cellules possédant la même couche active mais ayant des électrodes différentes, afin de les caractériser en fonction de la température. Le modèle devrait donc permettre de reproduire le comportement expérimental en modifiant uniquement les propriétés des contacts et non de la couche active.

Ainsi, l'idée est d'effectuer une extraction de paramètres pour une cellule de référence avec des contacts idéaux, aussi appelée cellule standard. Une fois que le comportement en température de cette cellule est correctement reproduit, la seule adaptation des conditions aux limites du modèle devrait permettre d'obtenir le comportement en température d'autres cellules ayant une couche active identique mais possédant des contacts dégradés. Dans ce but, plusieurs cellules doivent être fabriquées et caractérisées.

Toujours dans le cadre du projet « Rhin-Solar », le Docteur Markus KOHLSTÄDT a pu nous fournir ces caractérisations expérimentales, pour une gamme de températures plus large cette fois, comprise entre 100 K et 350 K, et pour différentes intensités lumineuses incidentes (100 mW/cm^2 , $42,55 \text{ mW/cm}^2$, $25,05 \text{ mW/cm}^2$ et $7,33 \text{ mW/cm}^2$). La couche active est composée de P3HT:PCBM, comme dans le cas de la première étude effectuée dans le chapitre IV. Quatre cellules ont été fabriquées :

- une cellule standard (constituée de couches ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al) ;
- une cellule ayant une anode dégradée (ITO/P3HT:PCBM/LiF/Al) ;
- une cellule ayant une cathode dégradée (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al) ;
- une cellule avec ses deux contacts dégradés (ITO/P3HT:PCBM/Al).

Il faut noter que le dépôt de la couche active par *spin-coating* s'effectue différemment sur une surface d'ITO et une surface de PEDOT:PSS. Ainsi, la morphologie de la couche active peut varier, ce qui implique que deux extractions de paramètres seront nécessaires pour obtenir les paramètres de géométrie de la *cellule élémentaire* modélisée en fonction de la surface de dépôt.

Afin de mieux visualiser le comportement en température des cellules mesurées, les grandeurs caractéristiques (J_{SC} , V_{OC} , FF et rendement η) des différentes courbes $J-V$ ont été calculées et représentées en fonction de la température pour les différentes intensités lumineuses définies. La figure 11 représente leurs évolutions pour la cellule standard et la figure 12 concerne la cellule ayant l'anode dégradée. Les données associées à la cellule ayant une cathode dégradée et à la cellule avec ses deux contacts dégradés n'ont pas été exploitées dans ce travail.

D'après les études effectuées dans le chapitre IV, on constate que, pour des températures supérieures à 180 K, les résultats expérimentaux obtenus ressemblent aux simulations effectuées dans le cas où l'on utilise des mobilités de type GDM et des barrières d'énergie non nulles au niveau des contacts. Alors que dans les simulations on constate la disparition du courant pour les plus basses températures, expérimentalement le courant est non négligeable.

Dans plusieurs articles, il est observé que la densité de courant en court-circuit J_{SC} tend vers une valeur nulle [112,118], ce qui n'est pas le cas ici. Or, les mesures effectuées sur la cellule standard ont été répétées sur une nouvelle cellule fabriquée avec la même composition que pour la cellule initiale, et malgré tout cet effet est retrouvé. C'est pourquoi, dans la suite, on décide de restreindre l'étude du comportement expérimental à des températures supérieures à 180 K.

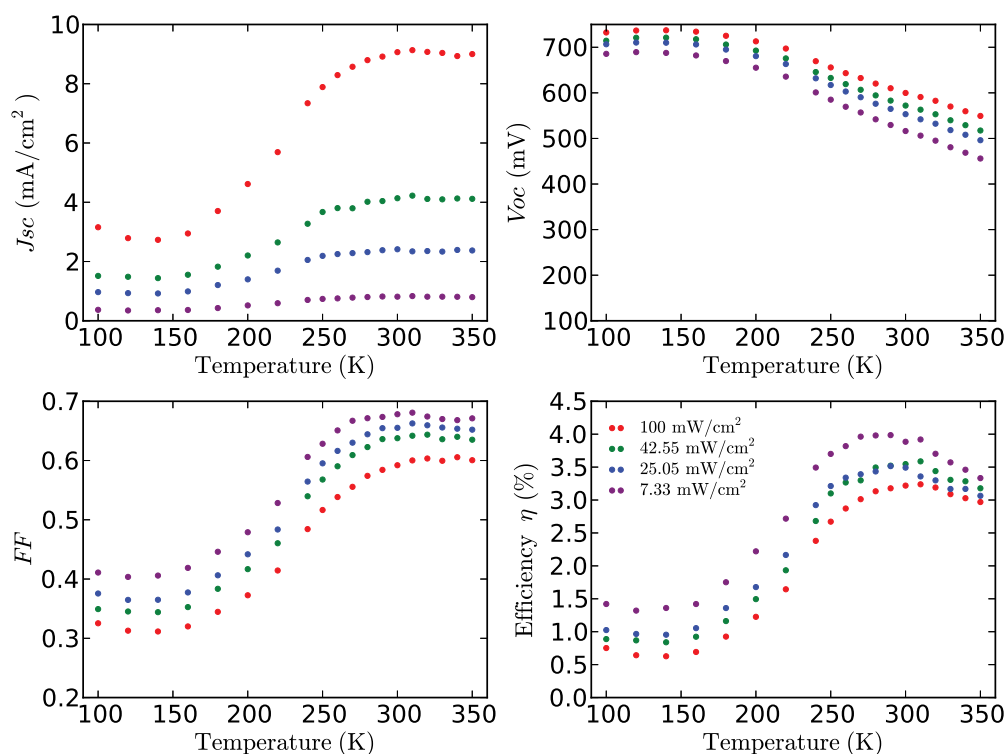


FIGURE 11 – Évolution en température (de 100 K à 350 K) pour la cellule standard des grandeurs caractéristiques des courbes J - V mesurées expérimentalement pour quatre intensités lumineuses : 100 mW/cm^2 , $42,55 \text{ mW/cm}^2$, $25,05 \text{ mW/cm}^2$ et $7,33 \text{ mW/cm}^2$. Mesures effectuées au FMF de Fribourg (Dr Markus KOHLSTÄDT, communication privée).

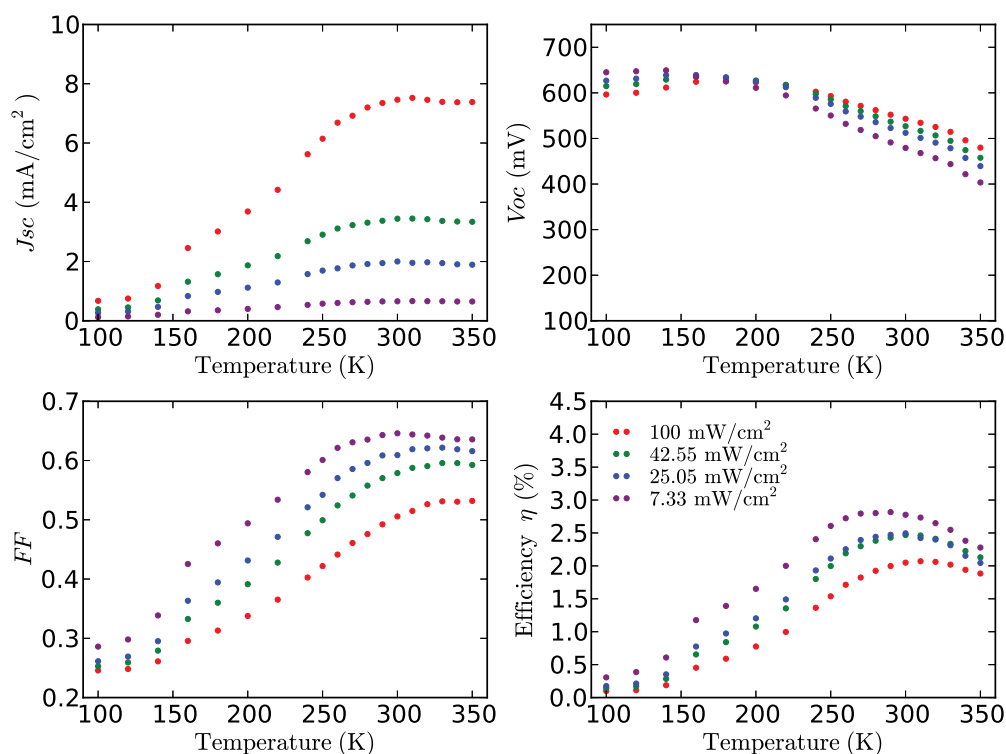


FIGURE 12 – Évolution en température (de 100 K à 350 K) pour la cellule comportant une anode dégradée des grandeurs caractéristiques des courbes J - V mesurées expérimentalement pour quatre intensités lumineuses : 100 mW/cm^2 , $42,55 \text{ mW/cm}^2$, $25,05 \text{ mW/cm}^2$ et $7,33 \text{ mW/cm}^2$. Mesures effectuées au FMF de Fribourg (Dr Markus KOHLSTÄDT, communication privée).

2.2 Protocole d'extraction

La méthode d'extraction présentée dans le chapitre III permet l'utilisation de plusieurs courbes en entrée. Ainsi, la méthode rigoureuse pour reproduire le comportement en température et à différentes intensités lumineuses d'une cellule serait d'utiliser simultanément les courbes caractéristiques $J-V$ pour des températures et intensités lumineuses différentes. Cependant, pour des épaisseurs de couche active proches des estimations expérimentales pour cette étude (≈ 200 nm), le temps de calcul nécessaire pour générer une unique courbe $J-V$ complète est de l'ordre de 5 à 10 minutes. Or, l'ajout de courbes supplémentaires à simuler multiplie le temps d'extraction de paramètres par le nombre de courbes prises en compte. De plus, la dépendance en température des différents paramètres est incertaine. C'est pourquoi, une autre approche a été envisagée.

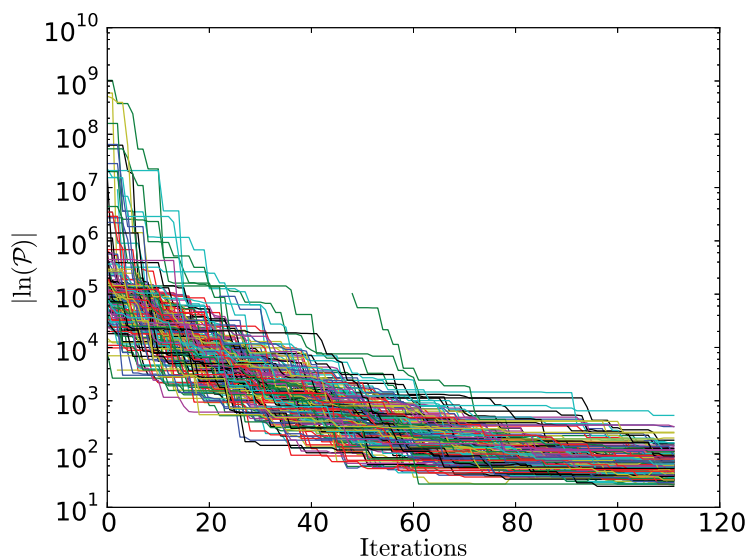
On procède alors à une extraction de paramètres pour une courbe $J-V$ à une température et une intensité lumineuse fixées. Cela permet d'utiliser des lois d'évolution des mécanismes indépendantes de ces variables. Une fois un jeu de paramètres obtenu, il est possible de reformuler les lois des différents mécanismes à partir de la température de référence. Dans un second temps, on procède à une nouvelle extraction des paramètres dépendant de la température, en ne tenant compte que d'une partie des courbes $J-V$ expérimentales, pour réduire le temps de calcul nécessaire. Dans notre cas, la seconde extraction aura pour but de reproduire le comportement en température de la densité de courant en court-circuit J_{SC} .

2.3 Hypothèses dans le cas de P3HT:PCBM

Une première extraction de paramètres faisant varier la loi de dissociation des CT states a été effectuée sur les premières données expérimentales obtenues pour P3HT:PCBM. Par une approche similaire à l'étude de TB2:PCBM, on a constaté que le mécanisme de dissociation semble être indépendant du champ électrique interne du dispositif. Des études expérimentales ont d'ailleurs montré que la quantité de charges générées dans une cellule de P3HT:PCBM est faiblement dépendante du champ électrique appliqué [53,119], ce qui n'est pas forcément le cas pour d'autres matériaux *donneurs* [31,70]. Comme on se place à température fixée, on choisit d'utiliser un paramètre de dissociation constant, indépendant du champ électrique.

La recombinaison des porteurs libres est supposée bimoléculaire à l'interface entre les matériaux, mais on choisit d'utiliser une constante plutôt que la formule de type Langevin dont la valeur doit être réduite pour une couche active de P3HT:PCBM (voir Chap. I, § 4.4). Le modèle de mobilité devrait, *a priori*, être proche de la loi issue du modèle GDM. En supprimant la dépendance en température de ce paramètre, on se retrouve alors avec une loi ressemblant à celle de Poole-Frenkel, qui est la loi finalement utilisée. Dans le cas de la cellule standard, des couches intermédiaires entre la couche active et les contacts permettent normalement de sélectionner le type de charges extraites. C'est pourquoi, on suppose que les contacts sont sélectifs.

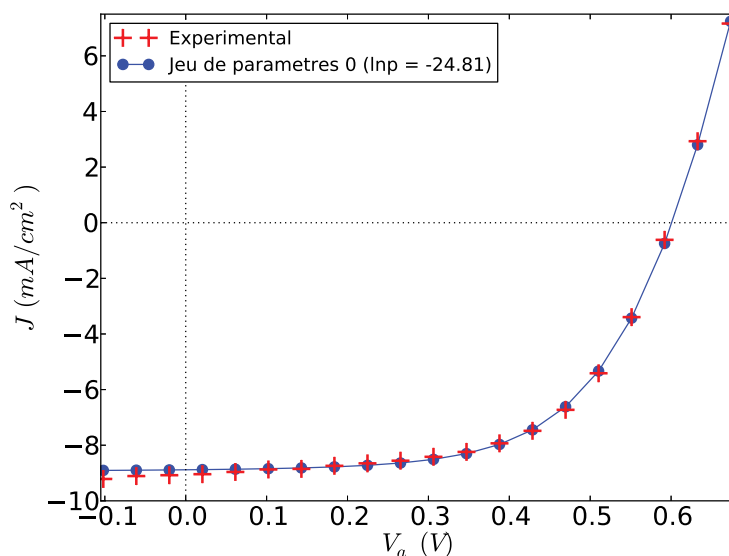
FIGURE 13 – Évolution du logarithme des probabilités d'accord en fonction du nombre d'itérations pour chaque marcheur retenu (160 sur 200).



2.4 Première extraction de paramètres

Dans ce paragraphe, on va d'abord discuter les résultats obtenus par une extraction de paramètres effectuée pour la cellule standard, à une température de 300 K, pour la plus forte intensité lumineuse (100 mW/cm^2). Dans un premier temps, l'extraction de paramètres a été lancée pour 200 marcheurs et pour 24 paramètres inconnus. Au bout de 320 jours de calculs en temps CPU, on obtient 112 pas de l'algorithme d'extraction. Le logarithme de probabilité d'accord en valeur absolue en fonction du nombre d'itérations est représenté sur la figure 13 pour les marcheurs retenus. Comme précédemment, on voit que l'on n'a pas encore atteint l'équilibre, mais on peut tout de même isoler un jeu de paramètres pertinent par la même méthode que celle présentée pour le mélange TB2:PCBM. Le jeu de paramètres sélectionné donne lieu à une courbe J - V simulée représentée sur la figure 14 par les ronds bleus. Cette courbe est effectivement proche de la courbe expérimentale représentée par les croix rouges.

FIGURE 14 – Courbes caractéristiques J - V obtenues à 300 K : la référence expérimentale (croix rouges) est comparée à une courbe simulée avec le jeu de paramètres correspondant au meilleur accord (ronds bleus).



2.4.1 Résistance parallèle

La première extraction de paramètres permet donc d'obtenir un jeu de paramètres reproduisant correctement la courbe caractéristique J - V pour la plus forte intensité lumineuse, à 300 K. Cependant, afin de vérifier le bon comportement du modèle, les courbes J - V correspondant aux différentes intensités lumineuses expérimentales et pour une illumination nulle (cette dernière courbe sera appelée *dark* dans la suite du manuscrit, d'après la terminologie anglaise) ont été générées et représentées sur la figure 15. Les données expérimentales sont représentées sur les deux figures par les courbes en pointillés marquées par des cercles. Les données simulées sont les lignes continues marquées par les croix. Les courbes J - V sont en échelle linéaire sur la figure 15a, et en échelle logarithmique sur la figure 15b.

En échelle linéaire (Fig. 15a), les courbes expérimentales sont reproduites correctement pour une température donnée. Néanmoins, en échelle logarithmique, on voit que pour une illumination nulle, le courant obtenu pour des tensions appliquées V_a négatives est éloigné des mesures expérimentales (Fig. 15b). La courbe *dark* expérimentale présente un courant non négligeable en inverse, qui peut être dû à une non-sélectivité des contacts, ainsi qu'à la présence de charges résiduelles provenant d'un dopage ou de pièges présents dans la couche active. C'est pourquoi il a été décidé de prendre en compte l'effet d'une résistance parallèle à la cellule qui permettrait de reproduire en partie ces effets. La présence d'une résistance en parallèle de la cellule est modélisée très simplement, en supposant que la densité de courant en sortie du dispositif complet $J_{\text{tot}}(V_a)$ est donnée par :

$$J_{\text{tot}}(V_a) = J_{\text{sim}}(V_a) + J_{//}(V_a) \quad (\text{V.1})$$

avec $J_{\text{sim}}(V_a)$ la densité de courant en sortie du modèle et $J_{//}(V_a)$ la densité de courant traversant la résistance parallèle. Pour une résistance parallèle $R_{//}$ donnée, on a donc $J_{//}(V_a) = V_a/R_{//}$.

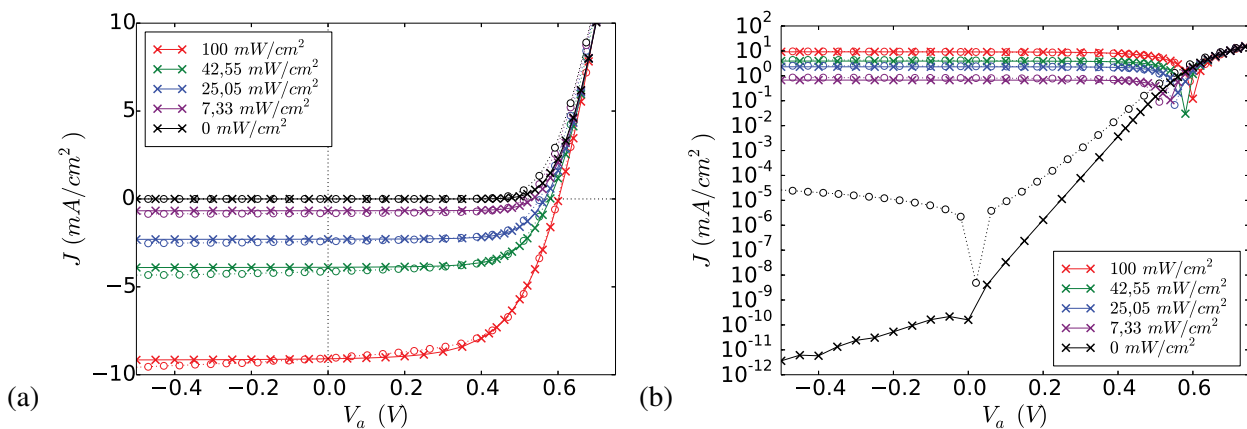
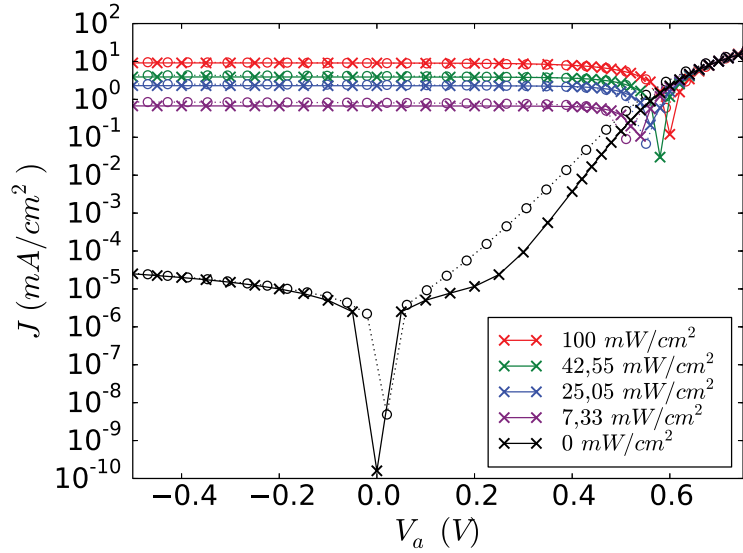


FIGURE 15 – Courbes J - V simulées et expérimentales en échelle linéaire (a) et logarithmique (b) pour une température de 300 K et pour les intensités lumineuses suivantes : 100 mW/cm² (rouge), 42,55 mW/cm² (vert), 25,05 mW/cm² (bleu), 7,33 mW/cm² (violet) et 0 mW/cm² (noir). Les données expérimentales sont tracées en pointillés marqués par des cercles et les données simulées sont indiquées par les lignes continues marquées par des croix.

FIGURE 16 – Courbes J - V simulées et expérimentales en logarithmique pour une température de 300 K et pour les intensités lumineuses suivantes : 1000 W/m² (rouge), 425,5 W/m² (vert), 250,5 W/m² (bleu), 73,3 W/m² (violet) et 0 W/m² (noir). Les données expérimentales sont tracées en pointillés marqués par des cercles et les données simulées par les lignes continues marquées par des croix. Sur cette figure, la courbe dark de la figure 15b est corrigée par une résistance parallèle.



Pour une valeur de résistance $R_{//} = 20 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$, le courant simulé à intensité lumineuse nulle devient correct pour des tensions appliquées V_a négatives, comme on le voit sur la figure 16 où la densité de courant parallèle correspondante a été ajoutée à la courbe *dark* initiale.

De manière générale, lorsqu'une résistance parallèle est utilisée pour modéliser une cellule, elle peut avoir une dépendance en température et en intensité lumineuse. Cet effet est présent dans des cellules solaires composée de silicium [120,121] et il a également été constaté dans les cellules solaires organiques [118]. Expérimentalement, les courbes *dark* à différentes températures montrent une variation du courant en inverse. C'est pourquoi, dans les prochaines extractions, la résistance parallèle utilisée sera définie pour une température et une intensité lumineuse données.

2.4.2 Test préliminaire

Avant de continuer la procédure d'extraction de paramètres, on peut essayer d'anticiper l'évolution en température du modèle en fonction des lois qui vont être utilisées, avec le jeu de paramètres retenu. En effet, en dehors de la courbe *dark*, pour laquelle l'effet de la résistance parallèle est important, on observe peu de différences pour les courbes à intensités lumineuses non nulle. Ainsi, à partir de la première extraction à température T fixée, on peut réutiliser les valeurs de paramètres obtenues et en adapter certaines pour leur faire suivre des lois dépendant de la température pour les contacts et les mobilités. Cette adaptation à partir des valeurs extraites à une température donnée peut être expliquée simplement dans le cas des mobilités d'électrons et trous. Initialement, on extrait deux paramètres $\mu_{n,p}^0$ et $D_{n,p}$ pour chaque type de porteur dont la mobilité est donnée par l'expression suivante :

$$\mu_{n,p}(\mathcal{E}) = \mu_{n,p}^0 \exp \sqrt{D_{n,p} \mathcal{E}}. \quad (\text{V.2})$$

Avec la première extraction de paramètres, on obtient des valeurs de $\mu_{n,p}^0$ et $D_{n,p}$, qui permettent de formuler une mobilité de type GDM en adaptant manuellement deux paramètres, $\sigma_{n,p}$ et $\Sigma_{n,p}$,

pour chacune des espèces. Ainsi, pour une mobilité qui s'écrit :

$$\mu_{n,p}(\mathcal{E}, T) = \mu_{n,p}^{0,GDM} \exp\left(-\frac{2\sigma_{n,p}}{3k_B T}\right)^2 \exp\left[C_{n,p} \left(\left(\frac{\sigma_{n,p}}{k_B T}\right)^2 - (\Sigma_{n,p})^2\right) \sqrt{\mathcal{E}}\right], \quad (\text{V.3})$$

on peut exprimer les paramètres $\mu_{n,p}^{0,GDM}$ et $C_{n,p}$ en fonction des paramètres extraits à $T_{\text{ref}} = 300$ K et de deux paramètres $\sigma_{n,p}$ et $\Sigma_{n,p}$:

$$\mu_{n,p}^{0,GDM} = \mu_{n,p}^0 \exp\left(\frac{2\sigma_{n,p}}{3k_B T_{\text{ref}}}\right)^2, \quad (\text{V.4})$$

$$C_{n,p} = \frac{\sqrt{D_{n,p}}}{\left(\left(\frac{\sigma_{n,p}}{k_B T_{\text{ref}}}\right)^2 - (\Sigma_{n,p})^2\right)^2}. \quad (\text{V.5})$$

D'une manière similaire, on peut adapter les conditions aux limites des contacts pour ajouter une hauteur de barrière d'extraction. À partir de là, on peut effectuer des simulations pour une température variable à partir du modèle.

Une première simulation a alors été effectuée pour un paramètre de dissociation constant, des barrières d'extraction non nulles au niveau des contacts et pour une mobilité de type GDM pour les électrons et les trous. La valeur du désordre énergétique $\sigma_{n,p}$ et du désordre spatial $\Sigma_{n,p}$ a été choisie de manière à reproduire le courant expérimental en court-circuit J_{SC} à 200 K, en plus de celui reproduit initialement à 300 K par l'adaptation des paramètres. Les hauteurs des barrières au niveau des contacts ont été choisies pour que la pente de la tension V_{OC} en fonction de la température, pour l'intensité lumineuse maximale simulée, approche la pente expérimentale. Les valeurs des différents paramètres sont précisées dans la table V.6.

Paramètre	Valeur
Mobilité maximale à champ électrique nul des électrons ($\mu_n^{0,GDM}$)	$9,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$
Coefficient de dépendance au champ électrique des électrons (C_n)	$6,85 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1/2}/\text{V}^{-1/2}$
Désordre énergétique pour les électrons (σ_n)	52 meV
Désordre spatial pour les électrons (Σ_n)	2
Mobilité maximale à champ électrique nul des électrons ($\mu_p^{0,GDM}$)	$7,06 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$
Coefficient de dépendance au champ électrique des électrons (C_p)	$1,14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1/2}/\text{V}^{-1/2}$
Désordre énergétique pour les trous (σ_p)	52 meV
Désordre spatial pour les trous (Σ_p)	2
Densité effective d'états de conduction (N_C)	$1,49 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$
Hauteur de barrière à la cathode (ϕ_n)	0,15 eV
Densité effective d'états de valence (N_V)	$6,03 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$
Hauteur de barrière à l'anode (ϕ_p)	0,1 eV

TABLE V.6 – Valeurs des paramètres de mobilité et des hauteurs de barrière utilisées pour les simulations représentées sur la figure 17.

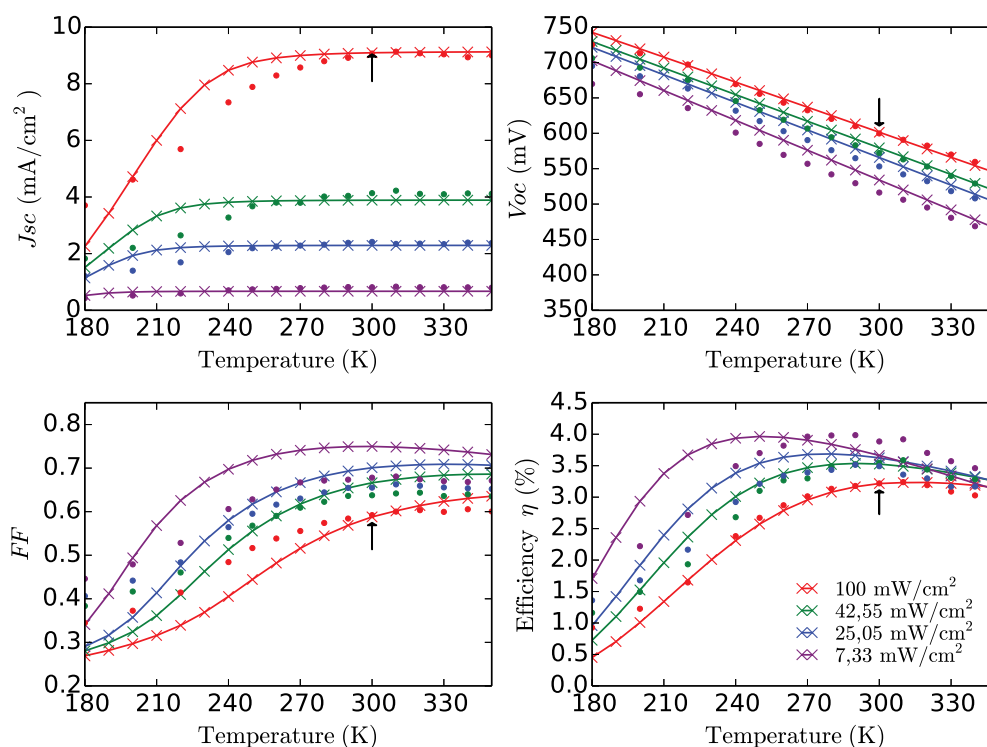


FIGURE 17 – Évolution en température (de 180 K à 350 K) pour la cellule standard des grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées pour quatre intensités lumineuses : 100 mW/cm^2 (rouge), $42,55 \text{ mW/cm}^2$ (vert), $25,05 \text{ mW/cm}^2$ (bleu) et $7,33 \text{ mW/cm}^2$ (violet). Les données expérimentales sont indiquées par les points, et les données simulées par les lignes marquées par des croix. Les flèches indiquent le point correspondant à la première extraction.

La figure 17 représente l'évolution des grandeurs caractéristiques des courbes J - V obtenues pour des températures allant de 180 K à 350 K et pour des taux de génération correspondant aux illuminations expérimentales. Les données simulées sont représentées par les croix et les traits pleins sur cette figure, et les données expérimentales de la cellule standard sont représentées par les points. Le jeu de paramètres a été extrait pour une température de 300 K et une intensité lumineuse de 100 mW/cm^2 . Le point correspondant à cette extraction est indiqué par une flèche pour chaque grandeur caractéristique.

Ainsi, dans le cadre de ces hypothèses, on voit que pour une gamme de températures allant de 180 K à 350 K, les simulations permettent d'obtenir un comportement des grandeurs caractéristiques des courbes J - V proche des évolutions expérimentales. Néanmoins, les valeurs des paramètres des mobilités et des contacts ont été choisies manuellement, elles n'ont pas été extraites, dans ce cas, ce qui peut expliquer les différences observées, particulièrement pour le facteur de forme FF .

2.5 Extraction de paramètres pour deux courbes

D'après les observations précédentes, l'extraction de paramètres pour la cellule standard et celle pour la cellule ayant une anode dégradée nécessitent la prise en compte d'au moins deux courbes caractéristiques $J-V$ expérimentales (à intensités lumineuses maximale et nulle), afin d'obtenir la valeur de la résistance parallèle correspondant à ces deux intensités lumineuses. En plus de l'effet d'une résistance parallèle variable dépendant de l'intensité lumineuse, la sélectivité des contacts peut être modifiée dans le cas de la cellule standard. L'algorithme doit donc être relancé dans le but d'accéder aux nouvelles densités de probabilités.

On procède également à une modification de la loi d'évolution de la mobilité avec le champ électrique afin d'obtenir des coefficients de dépendance au champ électrique dont le signe peut être négatif :

$$\mu_{n,p}(\mathcal{E}) = \mu_{n,p}^0 \exp\left(\alpha_{n,p} \sqrt{D_{n,p} \mathcal{E}}\right) \quad (\text{V.6})$$

où $\alpha_{n,p}$ prend des valeurs comprises entre -1 et 1.

Comme évoqué précédemment, le temps de simulation de l'algorithme d'extraction de paramètres nécessite un temps de convergence long lorsque le logarithme de probabilité d'accord est éloigné de l'équilibre des chaînes markoviennes. C'est pourquoi, pour accélérer cette convergence, on procède à une extraction en plusieurs étapes : le point de départ d'une première extraction explore une gamme de valeurs large dans l'espace des paramètres pour arriver à des valeurs de probabilité d'accord plus faibles. On récupère ensuite le jeu de paramètres correspondant à la probabilité minimale atteinte, jeu qui est ensuite utilisé comme point de départ pour une extraction où les chaînes possèdent alors une probabilité d'accord plus faible et moins dispersée initialement. Cette méthode permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement.

Dans un premier temps, on décide d'utiliser cette méthode pour la cellule standard. Cela permet d'utiliser le jeu de paramètres initial obtenu pour une extraction de paramètres de la cellule standard, et de le réutiliser comme point de départ pour une extraction de paramètres de la cellule possédant une anode dégradée. Ainsi, pour 64 marcheurs et 32 paramètres variables, l'étape d'initialisation pour la cellule standard nécessite 152 jours de calcul en temps CPU pour 200 itérations de l'algorithme d'extraction. On obtient alors le point de départ pour l'extraction de paramètres des deux cellules.

À partir de là, une extraction de paramètres est lancée pour chaque cellule. Par la suite, on réutilise le point d'arrivée des chaînes pour relancer l'algorithme deux fois pour chaque cellule. Ainsi, le temps d'extraction total, toujours pour 64 marcheurs et 32 paramètres recherchés, est de 736 jours en temps CPU pour la cellule standard (870 itérations au total) et de 992 jours pour la cellule dont l'anode est dégradée (397 itérations au total). Les différences en temps de calcul et itérations obtenues s'explique par la différence de morphologie identifiée lors de l'extraction. En effet, les tailles des domaines *accepteur* et *donneur* ainsi que l'épaisseur de la couche active sont plus importantes dans le cas de l'anode dégradée, ce qui implique que le calcul des courbes caractéristiques $J-V$ pour cette cellule est plus long.

Pour la dernière étape d'extraction de paramètres, l'évolution des valeurs absolues des logarithmes de probabilité d'accord en fonction du nombre d'itérations de l'algorithme

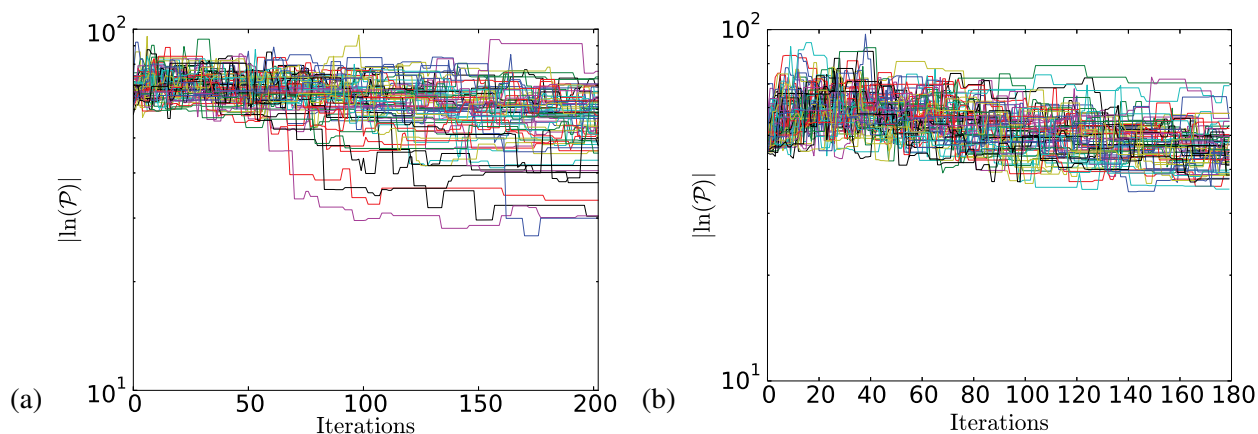


FIGURE 18 – Évolution du logarithme de probabilité d'accord en valeur absolue pour la cellule standard (a) et pour la cellule avec anode dégradée (b).

d'extraction est représentée sur la figure 18a pour la cellule standard et sur la figure 18b pour la cellule avec une anode dégradée.

Pour la cellule standard, la figure 19 représente le tracé des courbes caractéristiques J - V expérimentales (croix rouges) en échelle linéaire (Fig. 19a) et en échelle logarithmique (Fig. 19b) — afin de voir si la courbe *dark* est correctement reproduite même pour de faibles densités de courant. Sur ces figures, la courbe correspondant aux paramètres associés au maximum de probabilité d'accord est représenté par les pointillés marqués par les losanges verts. La même convention a été utilisée pour la représentation des courbes caractéristiques J - V de la cellule avec anode dégradée, sur la figure 20.

La cellule standard et la cellule avec anode dégradée ont été fabriquées avec les mêmes matériaux pour la couche active (même lot chimique). Néanmoins, comme indiqué au début de cette section, la couche sur laquelle a été effectué le dépôt est différente. Cela implique des changements de morphologie entre les deux cellules (ce qui est bien observé lors de l'extraction comme signalé plus haut). C'est pourquoi, à l'issue des deux extractions de paramètres, on cherche

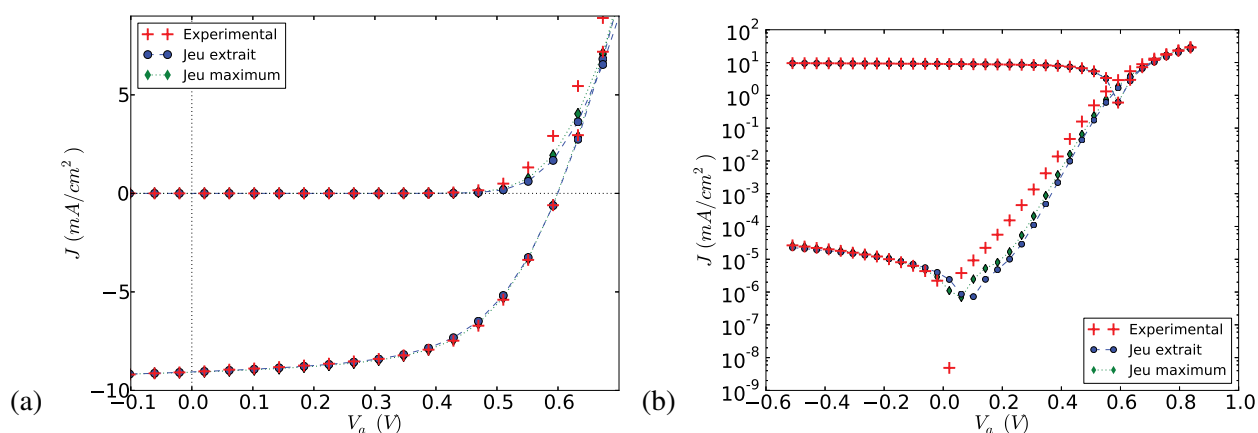


FIGURE 19 – Courbes caractéristiques J - V de la cellule standard pour les intensités lumineuses maximale et nulle, (a) en échelle linéaire et (b) en échelle logarithmique. Les données expérimentales sont indiquées par les croix rouges, les courbes simulées pour la probabilité d'accord maximale sont marquées par les losanges verts et les courbes simulées pour le jeu de paramètres commun entre les deux cellules sont marquées par les ronds bleus.

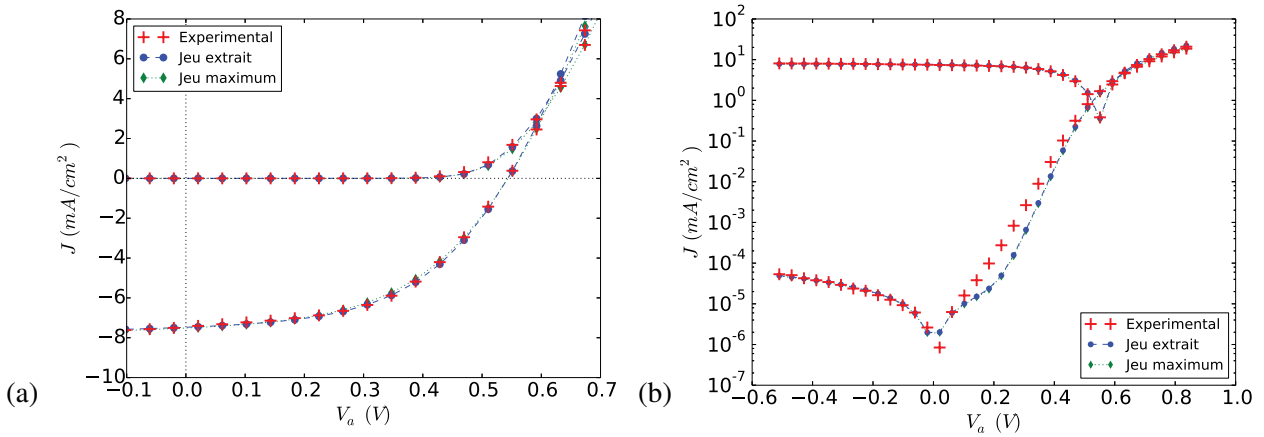


FIGURE 20 – Courbes caractéristiques J - V de la cellule avec anode dégradée pour les intensités lumineuses maximale et nulle, (a) en échelle linéaire et (b) en échelle logarithmique. Les données expérimentales sont indiquées par les croix rouges, les courbes simulées pour la probabilité d'accord maximale sont marquées par les losanges verts et les courbes simulées pour le jeu de paramètres commun entre les deux cellules sont marquée par les ronds bleus.

à retrouver des paramètres communs correspondant aux matériaux composant la couche active des deux cellules. En étudiant les distributions de valeurs de paramètres obtenues (voir l'annexe C), on arrive à obtenir 14 paramètres communs sur les 32 extraits. Les listes de valeurs des paramètres de la cellule standard et de la cellule avec anode dégradée sont indiquées dans la table V.7. Les paramètres communs sont indiqués sur fond gris.

Tous les paramètres des matériaux sont communs entre les deux cellules avec les jeux de paramètres choisis, hormis le taux de dissociation des CT states qui entraîne de trop fortes variations des courbes J - V simulées pour obtenir un accord suffisant. Les paramètres qui sont différents correspondent à la morphologie et aux propriétés des contacts entre les deux cellules. Par ailleurs, on constate que la vitesse d'extraction des électrons à l'anode (contact minoritaire) passe d'une valeur faible pour la cellule standard à une valeur de 5 ordres de grandeur plus élevée dans le cas de l'anode dégradée. On retrouve ainsi cette dégradation dans les jeux de paramètres extraits. Le taux de génération des excitons G_χ est également différent car l'épaisseur de la couche active varie entre les deux cellules.

Les courbes en pointillés bleus marquées par les ronds bleus sur les figures 19 et 20 correspondent à ces deux jeux de paramètres. On constate que le jeu de paramètres extrait permet d'obtenir des courbes J - V simulées proches des mesures expérimentales, même si on s'éloigne un peu de la courbe simulée pour le meilleur accord (plus visible pour la cellule standard).

2.6 Extraction avec dépendance en température

Une fois ce jeu de paramètres commun obtenu, on peut alors procéder à l'étape d'extraction des paramètres des lois pouvant évoluer avec la température, après avoir recalé les valeurs des paramètres par rapport à la température de référence correspondant à la température d'extraction précédente (300 K).

Nom	Définition	Type de cellule	
		Standard	Anode dégradée
L	Épaisseur de couche active	211 nm	278 nm
W_A	Largeur du demi-domaine <i>accepteur</i>	17,4 nm	27,5 nm
W_D	Largeur du demi-domaine <i>donneur</i>	34 nm	24,9 nm
A	Amplitude d'oscillation de l'interface	1,74 nm	2,72 nm
N_{per}	Nombre de périodes d'oscillations de l'interface	8,31	-10,4
G_χ	Taux de génération des excitons	$6,52 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3\text{s}$	$4,72 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3\text{s}$
τ_χ	Temps de vie des excitons	1,53 ns	
L_χ	Longueur de diffusion des excitons	12,52 nm	
S_D	Taux de dissociation des excitons	$4,47 \cdot 10^{13} \text{ 1/s}$	
τ_ξ	Temps de vie des <i>CT states</i>	2,51 ns	
S_R	Taux de recombinaison des <i>CT states</i> en excitons	$7,08 \cdot 10^3 \text{ 1/s}$	
k_{diss}	Taux de dissociation des <i>CT states</i>	$3,16 \cdot 10^9 \text{ 1/s}$	$1,66 \cdot 10^9 \text{ 1/s}$
k_{rec}	Taux de recombinaison des porteurs de charges	$2,69 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	
μ_n^0	Mobilité des électrons à champ électrique nul	$3,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$	
D_n	Coefficient de dépendance au champ électrique des électrons	$1,08 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$	
α_n	Correction de la dépendance au champ électrique des électrons	0,166	
μ_p^0	Mobilité des trous à champ électrique nul	$2,66 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$	
D_p	Coefficient de dépendance au champ électrique des trous	$3,8 \cdot 10^{-11} \text{ m/V}$	
α_p	Correction de la dépendance au champ électrique des trous	-0,586	
$\epsilon_{r,A}$	Constante diélectrique relative du matériau <i>accepteur</i>	4,2	
$\epsilon_{r,D}$	Constante diélectrique relative du matériau <i>donneur</i>	4,0	
V_{bi}	Potentiel <i>built-in</i>	0,746 V	0,752 V
n_0	Densité d'électrons à la cathode ($x = 0$)	$1,39 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$2,52 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$
$S_{n,\text{min}}$	Vitesse d'extraction des électrons à l'anode	99,9 m/s	$1,06 \cdot 10^7 \text{ m/s}$
p_L	Densité de trous à l'anode ($x = L$)	$4,74 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$1,90 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$
$S_{p,\text{min}}$	Vitesse d'extraction des trous à la cathode	179 m/s	$6,01 \cdot 10^3 \text{ m/s}$
$R_{//,\text{dark}}$	Résistance parallèle <i>dark</i>	$2,88 \cdot 10^3 \Omega\text{m}^2$	$1,03 \cdot 10^3 \Omega\text{m}^2$
$R_{//,\text{max}}$	Résistance parallèle à intensité lumineuse maximale	$0,317 \Omega\text{m}^2$	$0,733 \Omega\text{m}^2$

TABLE V.7 – Liste des paramètres extraits par la méthode MCMC pour la cellule standard et la cellule avec anode dégradée.

2.6.1 Recalage des paramètres

La mobilité utilisée pour l'extraction de paramètres à température fixée a été définie plus tôt par la relation (V.6). D'une manière similaire au traitement effectué au paragraphe 2.4.2 de ce chapitre, on peut exprimer les paramètres de mobilité de type GDM ($\mu_{n,p}^{0,GDM}$, $C_{n,p}$ et $\Sigma_{n,p}$ de l'Eq. V.3) en fonction des paramètres extraits à $T_{\text{ref}} = 300 \text{ K}$ et d'un paramètre $\sigma_{n,p}$ par les relations suivantes :

$$\mu_{n,p}^{0,GDM} = \mu_{n,p}^0 \exp\left(\frac{2\sigma_{n,p}}{3k_B \times T_{\text{ref}}}\right)^2, \quad (\text{V.7a})$$

$$C_{n,p} = \sqrt{D_{n,p}}, \quad (\text{V.7b})$$

$$\Sigma_{n,p} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{n,p}}{k_B \times T_{\text{ref}}}\right)^2 - \alpha_{n,p}}. \quad (\text{V.7c})$$

Les contacts sont supposés suivre une loi de type Schottky (Éq. I.19). Ainsi, pour les contacts majoritaires, on peut exprimer la valeur des paramètres N_C et N_V à partir des valeurs de densités de porteurs extraites $n_0 \equiv n_0(T_{\text{ref}})$ et $p_L \equiv p_L(T_{\text{ref}})$, en fonction de hauteurs de barrière $\phi_{n,\text{cat}}$ et $\phi_{p,\text{an}}$. En inversant la relation (I.19), on obtient :

$$N_C = n_0 \exp\left(\frac{\phi_{n,\text{cat}}}{k_B \times T_{\text{ref}}}\right), \quad (\text{V.8a})$$

$$N_V = p_L \exp\left(\frac{\phi_{p,\text{an}}}{k_B \times T_{\text{ref}}}\right). \quad (\text{V.8b})$$

À partir de ces relations, on définit les conditions aux limites des contacts majoritaires par un comportement de type Schottky (Éq. I.19) pour les valeurs de N_C et N_V indiquées. Il reste alors deux paramètres à extraire : les hauteurs de barrière $\phi_{n,\text{cat}}$ et $\phi_{p,\text{an}}$.

On suppose ensuite que les contacts minoritaires peuvent uniquement injecter des charges dans le même niveau d'énergie qu'au contact majoritaire, car il s'agit du même matériau en contact avec les deux électrodes. Donc si l'on suppose que la différence de travaux d'extraction des contacts est imposée par V_{bi} , la barrière d'injection à l'anode est exprimée par $\phi_{n,\text{an}} = \phi_{n,\text{cat}} + V_{\text{bi}}$. Pour les contacts minoritaires, on décide d'utiliser une loi d'évolution qui permet de modifier la sélectivité des contacts (Éq. I.20). Ainsi, on exprime les courants de charges aux contacts minoritaires par :

$$J_{n,\text{an}}(T) = q S_n (n - n_L(T)), \quad (\text{V.9a})$$

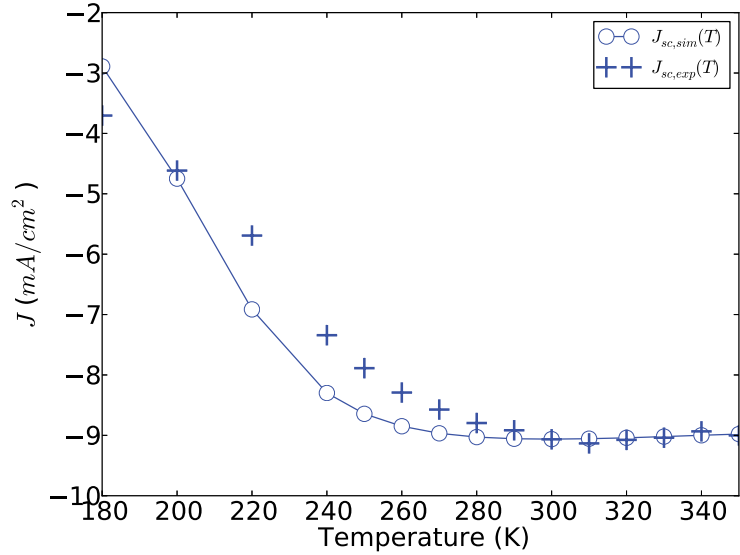
$$J_{p,\text{cat}}(T) = q S_p (p - p_0(T)), \quad (\text{V.9b})$$

où n et p sont respectivement les densités d'électrons à l'anode et de trous à la cathode, S_n et S_p sont les vitesses d'extraction des charges dans le contact minoritaire et avec :

$$n_L(T) = N_C \exp\left(\frac{-(\phi_{n,\text{cat}} + V_{\text{bi}})}{k_B T}\right), \quad (\text{V.10a})$$

$$p_0(T) = N_V \exp\left(\frac{-(\phi_{p,\text{an}} + V_{\text{bi}})}{k_B T}\right). \quad (\text{V.10b})$$

FIGURE 21 – Évolution de la densité de courant $J_{SC}(T)$: la référence expérimentale (croix) pour la cellule standard est comparée à une courbe simulée avec le jeu de paramètres correspondant au meilleur accord (ronds).



2.6.2 Extraction

Une fois tous les paramètres définis en fonction des valeurs extraites à une température de 300 K, on peut procéder à l'étape suivante de l'extraction. On utilise donc l'algorithme d'extraction pour reproduire l'évolution de la densité en courant de court-circuit J_{SC} en fonction de la température. On a donc 4 paramètres à rechercher : σ_n , σ_p , $\phi_{n,cat}$ et $\phi_{p,an}$. Les valeurs des autres paramètres du mécanisme correspondent au jeu commun extrait pour les deux cellules après le recalage des paramètres de mobilité et de contacts.

Avec le jeu de paramètres correctement défini pour les deux cellules traitées précédemment, une extraction est effectuée pour reproduire l'évolution de la densité de courant en court-circuit $J_{SC}(T)$ pour une gamme de températures de 180 K à 350 K. Après environ 50 itérations de l'algorithme d'extraction, soit 24 jours de calculs en temps CPU, on obtient les valeurs des paramètres indiquées dans la table V.8 pour la meilleure probabilité d'accord de chaque cellule. La figure 21 représente l'évolution en température de la densité de courant $J_{SC}(T)$ expérimentale (croix) et simulée (ronds) pour le jeu de paramètres correspondant à la cellule standard. On constate que les hypothèses d'extraction ne permettent pas de retrouver le point d'inflexion visible en dessous de 240 K pour les valeurs des 4 paramètres explorées par l'algorithme. De plus, les résultats obtenus pour les hauteurs de barrière au niveau des contacts donnent des valeurs aberrantes pour la cellule standard, aussi bien que pour la cellule avec anode dégradée. Pour chaque cellule, on a procédé à la simulation des courbes caractéristiques $J-V$ à partir de ces valeurs extraites. On a constaté que les tensions V_{OC} simulées suivent des pentes d'évolution en températures beaucoup plus fortes que celles du comportement expérimental. Cela est probablement dû à la sensibilité faible du modèle vis à vis des hauteurs de barrière extraites

TABLE V.8 – Valeurs des paramètres extraits à partir de la densité de courant $J_{SC}(T)$ seule.

Type de cellule	σ_n (meV)	σ_p (meV)	$\phi_{n,cat}$ (eV)	$\phi_{p,an}$ (eV)
Standard	37,7	58,2	-0,30	-0,18
Anode dégradée	27,4	53,8	-0,27	0,92

par rapport aux paramètres de désordre énergétique du modèle gaussien pour une extraction basée uniquement sur la simulation de la densité de courant en court-circuit J_{SC} . C'est pourquoi, ces résultats ne semblent pas pertinents pour reproduire le comportement expérimental observé pour les deux cellules.

Afin de pallier à ce problème, on décide d'ajouter des contraintes supplémentaires pour l'extraction. On choisit de reproduire, en plus de la densité de courant en court-circuit J_{SC} , la densité de courant pour une tension appliquée $V_a = 0,551$ V pour la cellule standard et pour une tension appliquée $V_a = 0,510$ V pour la cellule avec anode dégradée². Ces points sont utilisés car il se situent près de la tension V_{OC} pour chaque cellule.

Il est à noter que la résistance parallèle $R_{//}$, extraite à 300 K, intervient dans le calcul des courants associés à ces points supplémentaires pour chaque cellule. Néanmoins, cette résistance peut varier avec la température. Or, la loi d'évolution de ce paramètre pour le modèle simulé est inconnue. Afin de la déterminer, on peut utiliser l'algorithme pour extraire une valeur de résistance pour chaque température. Cependant, à 300 K, la densité de courant n'est corrigée que de 0,17 mA/cm² pour la cellule standard et de 0,07 mA/cm² pour la cellule avec anode dégradée. On décide donc de ne pas extraire une résistance $R_{//}$ pour chaque température pour éviter d'augmenter le temps de calcul.

Le point d'inflexion de la densité de courant $J_{SC}(T)$ évoqué pour la première extraction est situé dans une plage de températures comprise entre 180 K et 240 K pour les deux cellules. Or, la réponse simulée pour la cellule standard (Fig. 21) ne montre pas de point d'inflexion. Afin de ne pas fausser l'extraction des paramètres, on choisit de retirer les points inférieurs à 220 K. Une nouvelle extraction est donc lancée pour des températures supérieures à 220 K dans le but de retrouver les densités de courant $J_{SC}(T)$ et $J(V_a = 0,551$ V; $T)$ pour la cellule standard. Une autre extraction est également lancée pour la cellule avec anode dégradée pour les densités de courant $J_{SC}(T)$ et $J(V_a = 0,510$ V; $T)$.

À partir des données statistiques obtenues pour la cellule standard, on peut sélectionner le meilleur accord. Les valeurs des quatre paramètres extraits sont précisées dans la table V.9. Pour ce jeu de paramètres, l'évolution simulée est représentée à la figure 22 par les ronds, alors que les données expérimentales le sont par les croix. On constate que le meilleur accord obtenu ne permet pas de reproduire le comportement expérimental pour $J_{SC}(T)$. La densité de courant simulée dans ce cas ne varie que faiblement par rapport à la température. Au contraire, $J(V_a = 0,551$ V; $T)$ suit l'évolution expérimentale pour la gamme de températures considérée, malgré l'absence de résistance $R_{//}$. Cependant, par des contraintes de temps, cette extraction n'a

Type de cellule	σ_n (meV)	σ_p (meV)	$\phi_{n,cat}$ (eV)	$\phi_{p,an}$ (eV)
Standard	25,1	59,1	0,19	0,00
Anode dégradée	32,2	69,0	-0,03	0,15

TABLE V.9 – Valeurs des paramètres extraits à partir des densités de courant pour deux tensions appliquées différentes.

2. Les valeurs des tensions appliquées sont choisies parmi les points de mesures expérimentaux pour chaque cellule.

FIGURE 22 – Évolution de la densité de courant $J_{SC}(T)$ (en bleu) et $J(V_a = 0,551\text{V}; T)$ (en vert) : la référence expérimentale (croix) pour la cellule standard est comparée à une courbe simulée avec le jeu de paramètres correspondant au meilleur accord (ronds).

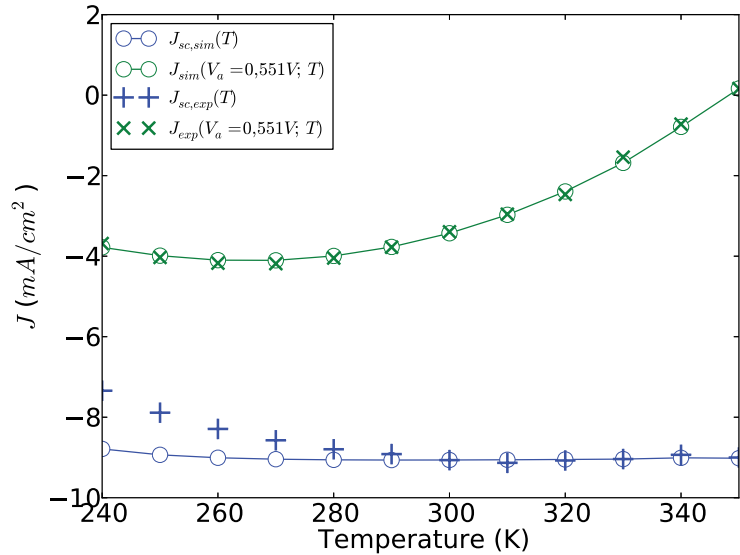
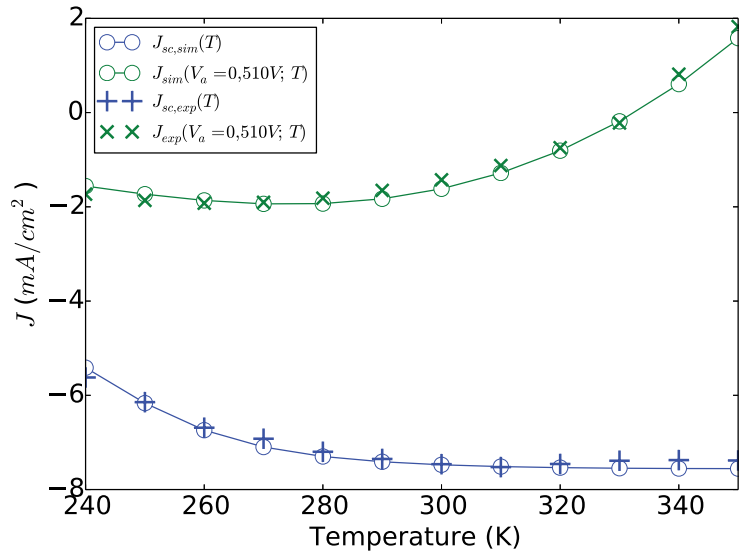


FIGURE 23 – Évolution de la densité de courant $J_{SC}(T)$ (en bleu) et $J(V_a = 0,510\text{V}; T)$ (en vert) : la référence expérimentale (croix) pour la cellule avec anode dégradée est comparée à une courbe simulée avec le jeu de paramètres correspondant au meilleur accord (ronds).



pas pu être continuée pour obtenir un meilleur accord. Dans la suite de cette section, on décide donc d'étudier uniquement les résultats obtenus pour la cellule avec une anode dégradée.

Pour la cellule avec anode dégradée, le jeu de paramètres obtenu est également indiqué dans la table V.9. Les évolutions simulées et expérimentales des deux densités de courant sont représentées sur la figure 23 avec les mêmes conventions que pour la cellule standard. Dans ce cas, on observe que le comportement expérimental est correctement reproduit. La valeur du désordre énergétique du modèle de mobilité de type GDM pour les électrons est deux fois plus faible que celui des trous. Cela indique une dispersion des niveaux d'énergie plus faible dans le PCBM que dans P3HT. La hauteur de barrière extraite à la cathode est proche de 0, ce qui correspond à un contact ohmique, alors que du côté de l'anode, on retrouve une barrière non négligeable. Ici, comme on étudie la cellule avec anode dégradée, ce comportement était attendu *a priori*.

À partir des valeurs extraites, on peut ensuite simuler les courbes J - V complètes pour les comparer aux données expérimentales. La figure 24 représente les courbes J - V expérimentales (traits pleins marqués par des ronds) et simulées (traits pointillés marqués par des croix) pour l'intensité lumineuse maximale et pour trois températures choisies dans la plage de températures

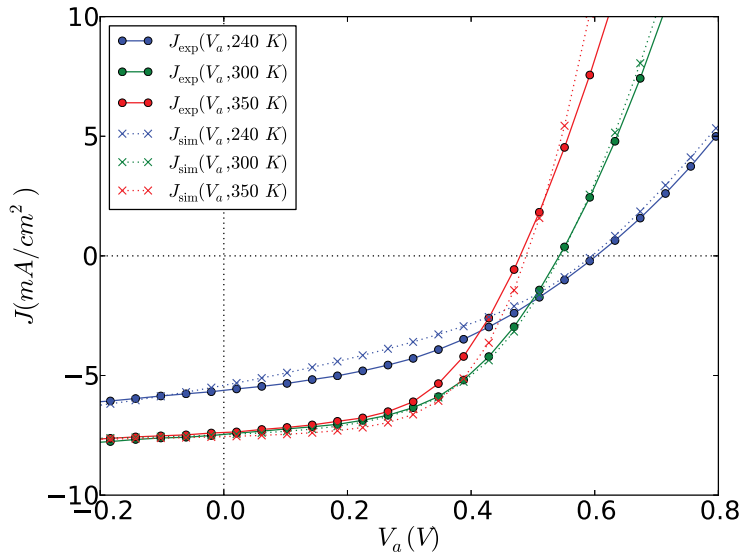


FIGURE 24 – Courbes caractéristiques J - V pour trois températures : 240 K (bleu), 300 K (vert) et 350 K (rouge). La référence expérimentale (traits pleins marqués par des ronds) est comparée à une courbe simulée avec le jeu de paramètres correspondant au meilleur accord (traits pointillés marqués par des croix).

étudiée : 240 K, 300 K et 350 K. Comme on a extrait le jeu de paramètres à 300 K, on retrouve le meilleur accord entre simulation et mesures expérimentales pour cette température. À 350 K, on constate que la courbe simulée donne des densités de courant plus importantes que les résultats expérimentaux, alors qu'à 240 K c'est l'inverse. De plus, l'ajout d'une résistance $R_{//}$ pour la courbe J - V simulée à 240 K ne permet pas de corriger l'écart visible par rapport à la courbe expérimentale correspondante. En effet, la contribution apportée par la résistance réduit le courant simulé et augmente l'écart par rapport aux mesures au lieu de le réduire.

On va procéder toutefois aux calculs des courbes caractéristiques J - V pour les intensités lumineuses expérimentales et pour une gamme de températures élargie allant de 190 K à 350 K à des fins de comparaison avec les données expérimentales. La figure 25 représente l'évolution des grandeurs caractéristiques en fonction de la température, pour les données simulées (pointillés et croix) et expérimentales (lignes et ronds).

On constate alors que le comportement pour les températures supérieures à 250 K est correctement reproduit pour la densité de courant J_{SC} et la tension V_{OC} , et ce pour toutes les intensités lumineuses simulées. Cependant, le facteur de forme FF simulé ne suit pas l'évolution expérimentale. La raison de ce désaccord est sans doute liée aux hypothèses utilisées dans les extractions, voire au jeu de paramètres commun qui a été choisi. On notera que toutes les grandeurs caractéristiques simulées s'éloignent des données expérimentales à basse température, comme on pouvait s'y attendre en retirant les points inférieurs à 220 K lors de l'extraction.

2.7 Discussion

Dans cette section, on a étudié l'effet en température de certaines lois du mécanisme de génération de charges. Deux cellules ont été considérées : elles ont une même couche active mais des anodes différentes. Après une première extraction de paramètres, l'absence de résistance parallèle a posé problème pour reproduire les courbes caractéristiques J - V expérimentales en *dark*. Après avoir ajouté ce paramètre au modèle, une seconde extraction a permis d'obtenir un jeu de paramètres commun aux deux cellules étudiées. La dernière étape consistait à extraire les

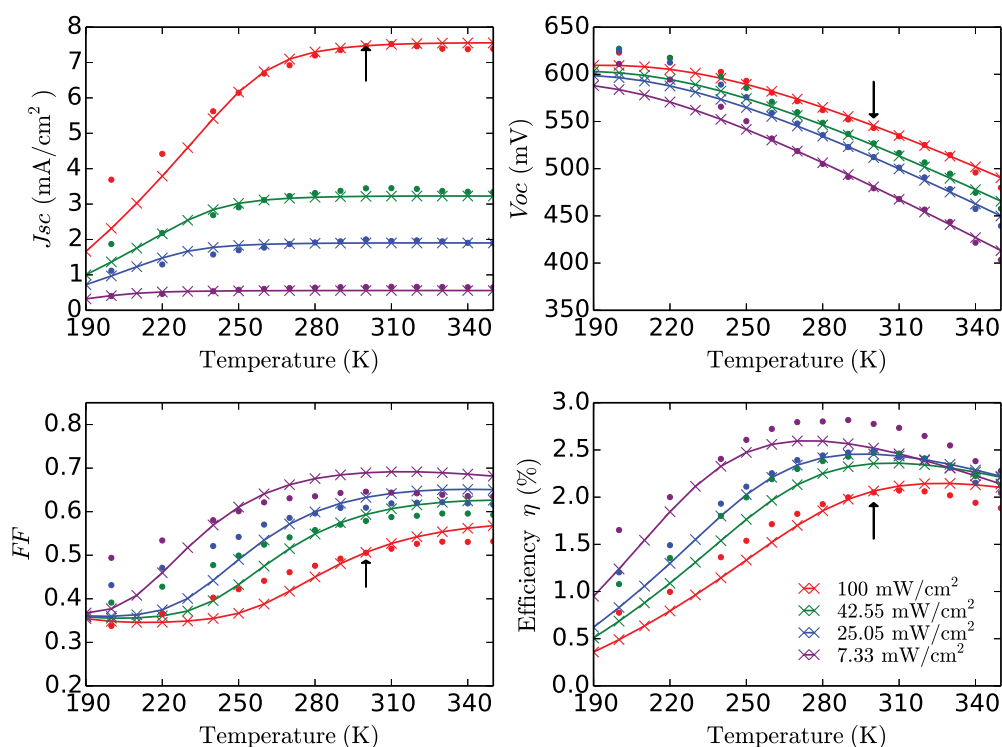


FIGURE 25 – Évolution en température (de 190 K à 350 K) pour la cellule possédant une anode dégradée des grandeurs caractéristiques des courbes J - V simulées pour quatre intensités lumineuses : 100 mW/cm^2 (rouge), 42,55 mW/cm^2 (vert), 25,05 mW/cm^2 (bleu) et 7,33 mW/cm^2 (violet). Les données expérimentales sont indiquées par les points, et les données simulées par les lignes marquées par des croix.

paramètres dépendant de la température pour la mobilité et les contacts. La méthode proposée a permis de reproduire correctement les évolutions des grandeurs caractéristiques expérimentales dans le cas de la cellule avec anode dégradée pour la densité de courant J_{SC} et la tension V_{OC} à des températures supérieures à 250 K. Néanmoins, un jeu de paramètres n'a pas pu être trouvé pour la cellule standard dans les mêmes conditions.

Pour pouvoir reproduire l'évolution expérimentale pour une gamme de températures plus large, il existe plusieurs possibilités. Soit on procède avec la même méthode mais pour des hypothèses de mécanisme différentes, soit l'algorithme d'extraction est lancé en une seule étape mais en utilisant des courbes caractéristiques J - V à plusieurs températures et intensités lumineuses. Dans les deux cas, le temps de calcul nécessaire est important et il n'a pas été possible d'obtenir d'autres résultats pour ce manuscrit.

Pour le modèle simulé, les hypothèses sélectionnées donnent une densité de courant J_{SC} qui tend vers 0 pour des températures inférieures à 150 K (voir Chap. IV, Figs. 14 et 15), contrairement aux observations expérimentales. Dans le modèle, la chute du courant avec la température provient de la diminution de la mobilité des charges dans leurs domaines respectifs. Les charges, une fois créées à l'interface restent proches de l'interface et ne sont plus extraites par les électrodes. La loi de mobilité doit alors être modifiée pour éviter cet effet. D'après des études théoriques sur les cristaux semi-conducteurs organiques, il existe deux types de modes de transport de charges en fonction de la température [122,123] : un transport par saut (comme la mobilité de

type GDM) à haute température et un transport cohérent à basse température, similaire au transport par bandes des semi-conducteurs inorganiques. Le modèle a été développé pour les cristaux organiques et conduit à une mobilité constante à très basse température, puis une transition vers le transport par saut. Ainsi, cet effet pourrait expliquer l'évolution de la densité de courant observée expérimentalement.

Toutefois, dans un article décrivant l'évolution en température d'une cellule composée également de P3HT:PCBM, le courant observé tend vers une valeur nulle à basse température [112]. Cependant, la cellule y est illuminée avec une longueur d'onde fixée et non pas avec le spectre AM1.5G, comme dans notre cas. De plus, le polymère P3HT qui a été utilisé n'est pas forcément le même que celui des cellules étudiées ici, ce qui peut engendrer des différences de taux de cristallinité. L'épaisseur de la couche active est aussi différente : environ 100 nm pour l'article contre plus de 200 nm dans notre cas.

Par ailleurs, les données expérimentales montrent un comportement différent entre les deux cellules caractérisées dans ce manuscrit pour une température inférieure à 150 K (voir Figs. 11 et 12, page 99). En effet, la densité de courant J_{SC} augmente pour la cellule standard, alors qu'elle diminue pour la cellule avec anode dégradée. Une explication possible pour la densité de courant non négligeable à basse température peut provenir des électrodes. On pourrait supposer que les excitons se forment près d'une électrode et qu'une des charges les composant est rapidement extraite par un mécanisme qui deviendrait favorable à basse température. Dans ce cas, on n'aurait pas forcément besoin de modifier la loi de mobilité utilisée.



Conclusion

Le principal objectif de cette thèse a été de comprendre et modéliser le mécanisme de génération de charges dans une cellule solaire composée de matériaux organiques, et plus particulièrement de type hétérojonction en volume. Le modèle développé se veut réaliste et dans cette optique, il a été confronté à des caractérisations expérimentales.

Le premier chapitre présente les propriétés de conductivité des semi-conducteurs organiques. À l'instar des semi-conducteurs inorganiques, ils peuvent être utilisés pour générer un courant par absorption de photons dans une cellule solaire. Néanmoins, le mécanisme de génération de charges dans les cellules solaires organiques est différent de celui des cellules inorganiques. En effet, elles nécessitent un mélange de deux matériaux donneurs et accepteurs d'électrons pour permettre la dissociation des paires électron-trou créées par l'absorption de photons. Leur dissociation se produit à l'interface entre les deux matériaux où les niveaux d'énergie favorables permettent de séparer spatialement les charges. Une fois dissociés, les électrons et trous sont transportés dans le matériau qui leur est favorable vers les électrodes. Ce mécanisme étant spécifique aux semi-conducteurs organiques, de nombreuses hypothèses ont été proposées dans la littérature pour tenter de l'expliquer. Afin d'aider à sa compréhension, des modèles numériques ont été développés. Parmi les différentes approches possibles, on s'est concentré plus particulièrement sur les modèles macroscopiques basés sur des équations de conduction-diffusion. Ces modèles considèrent le mélange soit comme un milieu moyen (qui possède les propriétés moyennes des deux matériaux), soit avec les deux matériaux explicitement simulés. C'est cette dernière approche qui a été retenue pour la modélisation de cellules solaires organiques dans ce manuscrit.

Le deuxième chapitre expose le développement d'un modèle bidimensionnel décrivant le mécanisme de génération de charges spécifique des cellules solaires organiques. La particularité de ce modèle réside dans le traitement de l'interface entre les domaines de transport des deux types de charges. En effet, on suppose qu'une espèce intermédiaire existe sur cette interface avant la dissociation en charges libres, et qu'on peut la décrire comme une espèce surfacique. Cela entraîne un traitement des conditions aux limites à l'interface différent des approches existant dans la littérature. Le modèle a ensuite été implémenté dans un logiciel de simulation numérique afin de générer, entre autres, la densité de courant pouvant être extraite d'une *cellule élémentaire* reproduisant le comportement moyen d'une cellule solaire complète. Le modèle a été validé par rapport aux mesures expérimentales d'une cellule de P3HT:PCBM, réalisées sous différentes intensités lumineuses. Une relation linéaire entre l'intensité lumineuse expérimentale et le taux de génération des excitons a pu être retrouvée, ce qui a permis de confirmer la validité de l'approche.

Finalement, le modèle a également été validé en le comparant à deux modèles bidimensionnels de la littérature.

Le troisième chapitre traite de la problématique de l'extraction des valeurs des paramètres du modèle à partir des mesures expérimentales. Or le modèle implémenté utilise un grand nombre de paramètres afin de décrire le mécanisme de génération de charges. Par conséquent, si l'on cherche à déterminer les valeurs des paramètres correspondant à une cellule réelle, les méthodes classiques d'extraction de paramètres peuvent se révéler insuffisantes. En effet, selon le point de départ utilisé avec un algorithme usuel, de type Levenberg-Marquardt par exemple, on n'est pas assuré de trouver l'accord maximal entre données expérimentales et simulées. Cependant, il existe d'autres approches qui explorent l'espace des valeurs des paramètres de manière plus complète et donnent des informations supplémentaires sur leurs comportements. C'est pourquoi, une approche statistique d'extraction de paramètres a été présentée. Elle permet d'obtenir les distributions de probabilités de valeurs des paramètres, ainsi que les distributions de probabilités conjointes associées. Ces dernières donnent des informations sur les corrélations pouvant exister entre les paramètres. L'algorithme d'extraction a finalement été testé et validé pour une utilisation avec le modèle développé dans ce manuscrit.

Dans le quatrième chapitre, les lois d'évolution de plusieurs hypothèses du modèle ont été étudiées en fonction de la température. Les résultats simulés pour une cellule de P3HT:PCBM ont été comparés au comportement expérimental observé pour une gamme de températures allant de 290 K à 350 K et pour une intensité lumineuse incidente variable. On a constaté que seules certaines hypothèses permettent de reproduire l'évolution observée expérimentalement. Dans un second temps, l'effet d'un taux de génération d'excitons simulé optiquement a été comparé à celui d'un taux de génération uniforme. La simulation optique permet d'optimiser les épaisseurs des différentes couches composant la cellule afin de maximiser la quantité d'excitons générés dans le matériau *donneur*. Cependant, pour une cellule déjà optimisée, on a montré qu'un taux de génération uniforme est suffisant pour retrouver les courbes caractéristiques $J-V$ expérimentales.

Dans le dernier chapitre, une molécule organique peu connue a été étudiée. La méthode d'extraction de paramètres du troisième chapitre a pu être appliquée pour tenter de reproduire la courbe caractéristique $J-V$ expérimentale. La conclusion de cette étude est que la molécule considérée suit un mécanisme de dissociation des *CT states* dépendant du champ électrique. On a également pu décrire la dynamique de formation des charges dans le cadre des définitions du modèle. Il est à noter que la même étude effectuée pour une cellule de P3HT:PCBM donne une conclusion différente, puisque cette fois le mécanisme de dissociation semble indépendant du champ électrique. On en conclut que les hypothèses de modélisation doivent être adaptées en fonction des matériaux considérés.

Dans la seconde partie du chapitre, on a étudié de manière plus complète le comportement en température de P3HT:PCBM. On souhaitait faire varier l'une des propriétés d'une cellule réelle pouvant dépendre de la température afin d'en analyser l'effet. Ainsi, plusieurs cellules ayant des anodes et cathodes différentes ont été fabriquées et caractérisées pour une large gamme de températures (de 100 K à 350 K), toujours pour des intensités lumineuses variables. Dans ce travail,

on s'est focalisé sur l'étude de deux cellules en particulier : une cellule dont les contacts ont été optimisés, et une cellule dont l'anode a été volontairement dégradée, toutes deux ayant la même couche active.

Or le temps de simulation des courbes caractéristiques $J-V$ est long, entraînant un temps d'extraction de paramètres important pour un jeu d'hypothèses donné. C'est pourquoi, l'extraction de paramètres a été effectuée par étapes successives afin de limiter le temps de calcul. Une première extraction a permis de mettre en avant l'absence de certains effets pourtant observés sur la courbe *dark* expérimentale, pour des tensions appliquées négatives. Afin de pallier à ce problème, l'effet d'une résistance parallèle a été ajouté pour reproduire le bon comportement. Ensuite, une extraction de paramètres a été effectuée pour les deux cellules considérées, et grâce à l'algorithme présenté dans ce manuscrit, un jeu de paramètres commun aux deux cellules a pu être trouvé.

A partir de là, on a cherché à reproduire le comportement expérimental en température de la densité de courant. Les extractions de paramètres pour les lois dépendant de la température ont ensuite été effectuées. Malheureusement, les contraintes de temps de calcul n'ont pas permis de retrouver le comportement de la cellule optimisée. Néanmoins, des résultats exploitables ont été obtenus pour la cellule avec anode dégradée. L'accord obtenu entre l'évolution des grandeurs caractéristiques simulées et expérimentales est bon pour des températures supérieures à 250 K. Les valeurs de désordre énergétique extraites indiquent que le désordre dans les domaines de PCBM est près de deux fois plus faible que celui dans les domaines de P3HT. Les hauteurs de barrière extraites montrent que la cathode forme un contact ohmique, alors que l'anode présente une hauteur de barrière non nulle. On retrouve donc un effet attendu pour une cellule dont l'anode a été dégradée. En résumé, pour les hautes températures, les hypothèses de mobilité gaussienne (GDM) et de contact Schottky sont suffisantes pour reproduire le comportement observé expérimentalement.

Bien que le comportement en température de la cellule avec une anode dégradée soit retrouvé pour des températures supérieures à 250 K, il subsiste néanmoins plusieurs points à explorer. Les effets observés pour des températures inférieures à 250 K n'ont pas pu être reproduits dans le cadre des hypothèses du modèle. À première vue, une modification des lois d'évolution en température des mobilités ou des contacts pourrait rendre compte des comportements expérimentaux observés, en particulier les densités de courant en court-circuit J_{SC} non nulles à des températures inférieures à 150 K. Une piste pour la modification du modèle de mobilité provient de l'observation de modes de transport de charges variables en fonction de la température dans les cristaux semi-conducteurs organiques. D'autres hypothèses pourraient également être envisagées, mais ces investigations supplémentaires vont au-delà de ce travail de thèse. Néanmoins, le modèle élaboré ainsi que la méthode d'extraction mise en place devraient faciliter ces études.

Calcul des flux à l'interface *donneur–accepteur*

On cherche ici à déterminer les conditions aux limites sur les flux à l'interface entre les deux domaines *donneur* et *accepteur*. La démarche décrite permet d'obtenir ces flux à partir des équations de conservation formulées pour la *cellule élémentaire* modélisée au chapitre II.

Le détail complet des calculs est donné dans le cas des excitons. Le résultat sera ensuite transposé pour les autres flux requis dans le modèle.

1 Cas des excitons

L'équation de conservation s'exprime dans tout le domaine *donneur* par (II.1) :

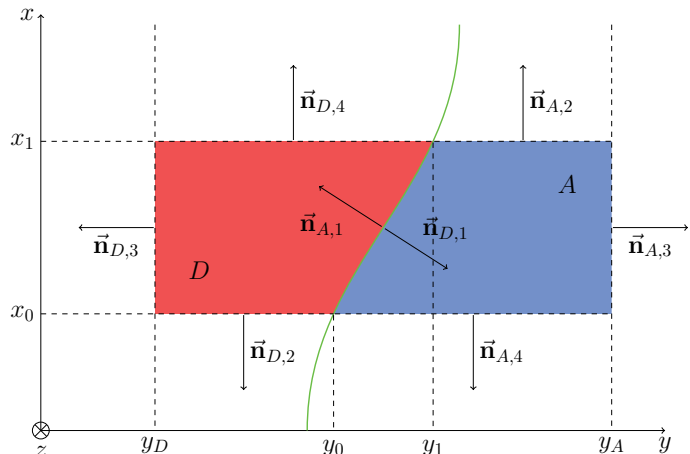
$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_\chi = G_\chi - \frac{\chi}{\tau_\chi} + \delta(y - y(l)) (S_R \xi - S_D \chi), \quad (\text{A.1})$$

avec $\vec{\gamma}_\chi = -D_\chi \vec{\nabla} \chi$.

Afin de déterminer le flux à l'interface, on découpe l'unité élémentaire en tranches d'épaisseurs $\Delta x = x_1 - x_0$, selon l'axe vertical comme représenté sur la figure 1. Dans le cas général, pour une interface paramétrée par l'abscisse curviligne l , les coordonnées d'un point de l'interface sont $(x(l), y(l))$, et on définit alors :

$$\begin{aligned} x_0 &= x(l_0), & x_1 &= x(l_0 + \delta l) \\ y_0 &= y(l_0), & y_1 &= y(l_0 + \delta l) \end{aligned}$$

FIGURE 1 – Surface d'application du théorème de Stokes (ou Green-Ostrogradski) pour les équations de diffusion. Les normales sortantes des deux domaines sont représentées. La dénomination D correspond au domaine donneur (en rouge), alors que A correspond au domaine accepteur (en bleu).



On applique à l'équation (A.1) le théorème de Green-Ostrogradski sur un volume \mathcal{V} engendré par la translation de la surface élémentaire représentée sur la figure 1. On obtient alors :

$$\iiint_{\mathcal{V}} \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_\chi dV = \iiint_{\mathcal{V}} \delta(y - y(l)) [S_R \xi - S_D \chi] dV + \iiint_{\mathcal{V}} \left(G_\chi - \frac{\chi}{\tau_\chi} - \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) dV, \quad (\text{A.2})$$

où d'après le théorème de Green-Ostrogradski, pour $\vec{\gamma}_\chi$ de type C^1 sur le volume \mathcal{V} , on a :

$$\iiint_{\mathcal{V}} \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_\chi dV = \oiint_{\mathcal{S}} \vec{\gamma}_\chi \cdot d\vec{S} \quad (\text{A.3})$$

avec \mathcal{S} la surface engendrée par le volume \mathcal{V} .

On peut décomposer l'intégrale surfacique de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \oiint_{\mathcal{S}} \vec{\gamma}_\chi \cdot d\vec{S} &= \iint_{S_1} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,1} dl dz + \iint_{S_2} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,2} dy dz + \iint_{S_3} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,3} dx dz \\ &+ \iint_{S_4} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,4} dy dz + \text{face supérieure} + \text{face inférieure} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

avec S_i la surface engendrée par le contour C_i de la surface définie sur la figure 1 (les notations sont les mêmes que sur la figure). Les deux derniers termes ne sont pas détaillés, car par symétrie, les intégrales sur les faces supérieures et inférieures se compensent (les flux sont de directions opposées et indépendants de z).

En remplaçant (A.3) et (A.4) dans (A.2) on peut alors écrire :

$$\begin{aligned} &\int \left\{ \int_{C_1} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,1} dl + \int_{C_2} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,2} dy + \int_{C_3} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,3} dx + \int_{C_4} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,4} dy \right\} dz \\ &= \int \left\{ \iint_{S'} \delta(y - y(l)) [S_R \xi - S_D \chi] dS + \iint_{S'} \left(G_\chi - \frac{\chi}{\tau_\chi} - \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) dS \right\} dz. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

où S' est la surface du plan (x,y) donnée à la figure 1. La symétrie de translation du modèle selon la direction z permet d'éliminer l'intégration sur cette composante, et on aboutit alors à :

$$\begin{aligned} &\int_{C_1} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,1} dl + \int_{C_2} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,2} dy + \int_{C_3} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,3} dx + \int_{C_4} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,4} dy \\ &= \iint_{S'} \delta(y - y(l)) [S_R \xi - S_D \chi] dS + \iint_{S'} \left(G_\chi - \frac{\chi}{\tau_\chi} - \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) dS \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Dans la suite, la coordonnée z de chaque quantité n'est plus précisée. On traite les différents termes de manière séparée pour simplifier la lecture. Les quatre premiers termes de l'équation (A.6) sont appelés *termes de Green-Ostrogradski*, le cinquième est appelé *terme du delta de Dirac* et le dernier est appelé *terme volumique*.

Termes de Green-Ostrogradski

Conformément aux hypothèses du modèle (Chap. II, § 1.2), on suppose que l'on a un axe de symétrie en y_D . Le courant normal à l'axe de symétrie est donc nul :

$$\forall x, \vec{\gamma}_\chi(x, y_D) \cdot \vec{n}_{D,3} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{C_3} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,3} dx = 0. \quad (\text{A.7})$$

On suppose $y(l_0) \leq y(l_0 + \delta l)$ et on a par ailleurs $\vec{\gamma}_\chi = \gamma_{\chi x} \vec{e}_x + \gamma_{\chi y} \vec{e}_y$ avec $\vec{n}_{D,2} = -\vec{e}_x$, et $\vec{n}_{D,4} = \vec{e}_x$. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \int_{C_2} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,2} dy + \int_{C_4} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,4} dy &= - \int_{y_D}^{y(l_0)} \gamma_{\chi x}(x(l_0), y) dy + \int_{y_D}^{y(l_0+\delta l)} \gamma_{\chi x}(x(l_0 + \delta l), y) dy \\ &= - \int_{y_D}^{y(l_0)} \left[\gamma_{\chi x}(x(l_0), y) - \gamma_{\chi x}(x(l_0 + \delta l), y) \right] dy \\ &\quad + \int_{y(l_0)}^{y(l_0+\delta l)} \gamma_{\chi x}(x(l_0 + \delta l), y) dy \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

et :

$$\int_{C_1} \vec{\gamma}_\chi \cdot \vec{n}_{D,1} dl = \int_{l_0}^{l_0+\delta l} \vec{\gamma}_\chi(x(l), y(l)) \cdot \vec{n}_{D,1} dl \quad (\text{A.9})$$

Terme du delta de Dirac

Compte tenu des propriétés de la distribution de Dirac, on a :

$$\begin{aligned} \iint_S \delta(y - y(l)) [S_R \xi - S_D \chi] dS &= \int_{x(l_0)}^{x(l_0+\delta l)} dx \int_{y_D}^{y(l)} \delta(y - y(l)) [S_R \xi(x(l), y(l)) - S_D \chi(x(l), y)] dy \\ &= \int_{l_0}^{l_0+\delta l} [S_R \xi(l) - S_D \chi_{int}(l)] \frac{dx}{dl} \Big|_l dl \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

avec $\xi(l) = \xi(x(l), y(l))$ et $\chi_{int}(l) = \chi(x(l), y(l))$.

Terme volumique

Dans le terme volumique, on privilégie l'intégration sur y par rapport à celle sur x que l'on exprime par rapport à l'abscisse curviligne l :

$$\begin{aligned} \iint_S \left(G_\chi - \frac{\chi}{\tau_\chi} - \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) dS &= \int_{x(l_0)}^{x(l_0+\delta l)} dx \int_{y_D}^{y(l)} \left(G_\chi - \frac{\chi(x(l), y)}{\tau_\chi} - \frac{\partial \chi(x(l), y)}{\partial t} \right) dy \\ &= \int_{l_0}^{l_0+\delta l} dl \int_{y_D}^{y(l)} \left(G_\chi - \frac{\chi(x(l), y)}{\tau_\chi} - \frac{\partial \chi(x(l), y)}{\partial t} \right) \frac{dx}{dl} \Big|_l dy \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Pour pouvoir faire tendre la quantité δl vers 0, on utilise alors les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \lim_{\delta l \rightarrow 0} \frac{1}{\delta l} \int_{l_0}^{l_0 + \delta l} f(x) dx &= f(l_0) \\ \lim_{\delta l \rightarrow 0} \frac{1}{\delta l} \int_{y(l_0)}^{y(l_0 + \delta l)} f(x(l_0), y) dy &= f(x(l_0), y(l_0)) \left. \frac{dy(l)}{dl} \right|_{l=l_0} \\ \lim_{\delta l \rightarrow 0} \frac{f(x(l_0 + \delta l), y) - f(x(l_0), y)}{\delta l} &= \left. \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right|_{x=x(l_0)} \times \left. \frac{dx(l)}{dl} \right|_{l=l_0} \end{aligned}$$

Ainsi, si on divise chaque terme de l'équation (A.6) par δl , et que l'on prend la limite pour $\delta l \rightarrow 0$ dans les relations (A.7) à (A.11) on obtient finalement, $\forall l_0 \in \text{interface}$:

$$\begin{aligned} &\vec{\gamma}_\chi(x(l_0), y(l_0)) \cdot \vec{n}_{D,1} \\ &= \int_{y_D}^{y(l_0)} \left(G_\chi - \frac{\chi(x(l_0), y)}{\tau_\chi} - \frac{\partial \chi(x(l_0), y)}{\partial t} - \left. \frac{\partial \gamma_{\chi x}(x, y)}{\partial x} \right|_{x=x(l_0)} \right) \left. \frac{dx(l)}{dl} \right|_{l=l_0} dy \\ &\quad + [S_R \xi(x(l_0), y(l_0)) - S_D \chi(x(l_0), y(l_0))] \left. \frac{dx(l)}{dl} \right|_{l=l_0} - \gamma_{\chi x}(x(l_0), y(l_0)) \left. \frac{dy(l)}{dl} \right|_{l=l_0}, \end{aligned} \tag{A.12}$$

Il est à noter que le cas traité dans le chapitre II est un cas particulier d'interface paramétrée définie par :

$$x(l) = l, \tag{A.13}$$

$$y(l) = s(l). \tag{A.14}$$

Ainsi, la relation A.12 peut s'exprimer sous la forme :

$$\begin{aligned} &\vec{\gamma}_\chi(x(l_0), y(l_0)) \cdot \vec{n}_{D,1} \\ &= \left. \frac{dx(l)}{dl} \right|_{l=l_0} \left[\int_{y_D}^{y(l_0)} \left(G_\chi - \frac{\chi(x(l_0), y)}{\tau_\chi} - \frac{\partial \chi(x(l_0), y)}{\partial t} - \left. \frac{\partial \gamma_{\chi x}(x, y)}{\partial x} \right|_{x=x(l_0)} \right) dy \right. \\ &\quad \left. + [S_R \xi(x(l_0), y(l_0)) - S_D \chi(x(l_0), y(l_0))] - \gamma_{\chi x}(x(l_0), y(l_0)) \left. \frac{dy(l)}{dx(l)} \right|_{l=l_0} \right] \\ &= \int_{y_D}^{y(l_0)} \left(G_\chi - \frac{\chi(x(l_0), y)}{\tau_\chi} - \frac{\partial \chi(x(l_0), y)}{\partial t} - \left. \frac{\partial \gamma_{\chi x}(x, y)}{\partial x} \right|_{x=x(l_0)} \right) dy \\ &\quad + [S_R \xi(x(l_0), y(l_0)) - S_D \chi(x(l_0), y(l_0))] - \gamma_{\chi x}(x(l_0), y(l_0)) \left. \frac{ds(x)}{dx} \right|_{l=l_0}, \end{aligned} \tag{A.15}$$

2 Cas des trous

De manière similaire, les trous satisfont à l'équation de conservation suivante :

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_p = \delta(y - y(l)) (k_{\text{diss}} \xi - k_{\text{rec}} n p) \quad (\text{A.16})$$

où $\vec{\gamma}_p = p \mu_p \vec{\mathcal{E}} - D_p \vec{\nabla} p$.

Toujours dans le cas général de la section précédente, on obtient alors $\forall l_0 \in \text{interface}$:

$$\begin{aligned} \vec{\gamma}_p(x(l_0), y(l_0)) \cdot \vec{n}_{D,1} &= \int_{y_D}^{y(l_0)} \left(-\frac{\partial p(x(l_0), y)}{\partial t} - \frac{\partial \gamma_{px}(x, y)}{\partial x} \Big|_{x=x(l_0)} \right) \frac{dx(l)}{dl} \Big|_{l=l_0} dy \\ &+ [k_{\text{diss}} \xi(x(l_0), y(l_0)) - k_{\text{rec}} n(x(l_0), y(l_0)) p(x(l_0), y(l_0))] \frac{dx(l)}{dl} \Big|_{l=l_0} \\ &- \gamma_{px}(x(l_0), y(l_0)) \frac{dy(l)}{dl} \Big|_{l=l_0}, \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Dans le cas particulier du chapitre II, l'équation (A.17) devient bien l'équation (II.13b).

3 Cas des électrons

Les électrons satisfont à l'équation de conservation suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\gamma}_n = \delta(y - y(l)) (k_{\text{diss}} \xi - k_{\text{rec}} n p)$$

où $\vec{\gamma}_n = -n \mu_n \vec{\mathcal{E}} - D_n \vec{\nabla} n$.

Toujours dans le cas général de la section précédente, on obtient alors $\forall l_0 \in \text{interface}$:

$$\begin{aligned} \vec{J}_n(x(l_0), y(l_0)) \cdot \vec{n}_{A,1} &= \int_{y(l_0)}^{y_A} \left(-\frac{\partial n(x(l_0), y)}{\partial t} - \frac{\partial J_{nx}(x, y)}{\partial x} \Big|_{x=x(l_0)} \right) \frac{dx(l)}{dl} \Big|_{l=l_0} dy \\ &+ [k_{\text{diss}} \xi(x(l_0), y(l_0)) - k_{\text{rec}} n(x(l_0), y(l_0)) p(x(l_0), y(l_0))] \frac{dx(l)}{dl} \Big|_{l=l_0} \\ &+ J_{nx}(x(l_0), y(l_0)) \frac{dy(l)}{dl} \Big|_{l=l_0}, \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

où le signe + provient du changement de signe associé aux normales sortantes $\vec{n}_{A,2}$ et $\vec{n}_{A,4}$ et à la condition $y(l_0) \leq y(l_0 + \delta l)$.

Dans le cas particulier du chapitre II, l'équation (A.18) devient bien l'équation (II.13a).

Données statistiques pour TB2:PCBM

Cette annexe contient les données statistiques obtenues après l'application de l'algorithme d'extraction de paramètre du chapitre III sur les données expérimentales étudiées dans le chapitre V, section 1.

1 Dissociation constante

La table B.1 présente la valeur de tous les paramètres extraits par l'algorithme d'extraction pour le jeu de paramètres correspondant au meilleur accord (Jeu 0) et au pic secondaire de valeur de mobilité dans les distributions (Jeu 1).

Paramètre	Jeu 0	Jeu 1
L	122 nm	122 nm
W_A	12,4 nm	12,9 nm
W_D	11,1 nm	4,9 nm
G_X	$3,6 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3\text{s}$	$3,89 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3\text{s}$
τ_X	218 ps	51,2 ps
L_X	10,6 nm	8,94 nm
S_D	$3,28 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$	$3,52 \cdot 10^{22} \text{ s}^{-1}$
τ_ξ	12,1 ns	113 ns
S_R	$5,24 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	$4,56 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$
k_{diss}	$2,0 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	$7,31 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
k_{rec}	$3,27 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3\text{/s}$	$4,66 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3\text{/s}$
μ_n	$2,67 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{/Vs}$	$8,06 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{/Vs}$
μ_p	$4,73 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{/Vs}$	$2,60 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{/Vs}$
$\epsilon_{r,A}$	3,99	3,28
$\epsilon_{r,D}$	3,79	3,58
V_{bi}	0,986 V	0,926 V
$n_0 = n(x = 0)$	$1,07 \cdot 10^{25} \text{ 1/m}^3$	$2,12 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$
$p_L = p(x = L)$	$4,74 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$1,90 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$
H	3,49 nm	2,29 nm
T	290 K	307 K

TABLE B.1 – Liste des paramètres extraits par la méthode MCMC pour une cellule de TB2:PCBM et pour un paramètre de dissociation des CT states constant.

Les histogrammes des distributions de probabilité des valeurs de tous les paramètres sont tracés sur la figure 1 pour les 20 derniers pas d'extraction. La figure 2 présente les distributions de probabilité tracées pour un logarithme de probabilité d'accord inférieur à 661,4. Les deux jeux de paramètres (0 et 1) sont marqué sur chaque histogramme par une barre verticale annotée par le numéro du jeu extrait. Sur chaque figure, la sélection en rouge correspond à la même sélection que celle effectuée pour les histogrammes du paragraphe 1.2.1 du chapitre V.

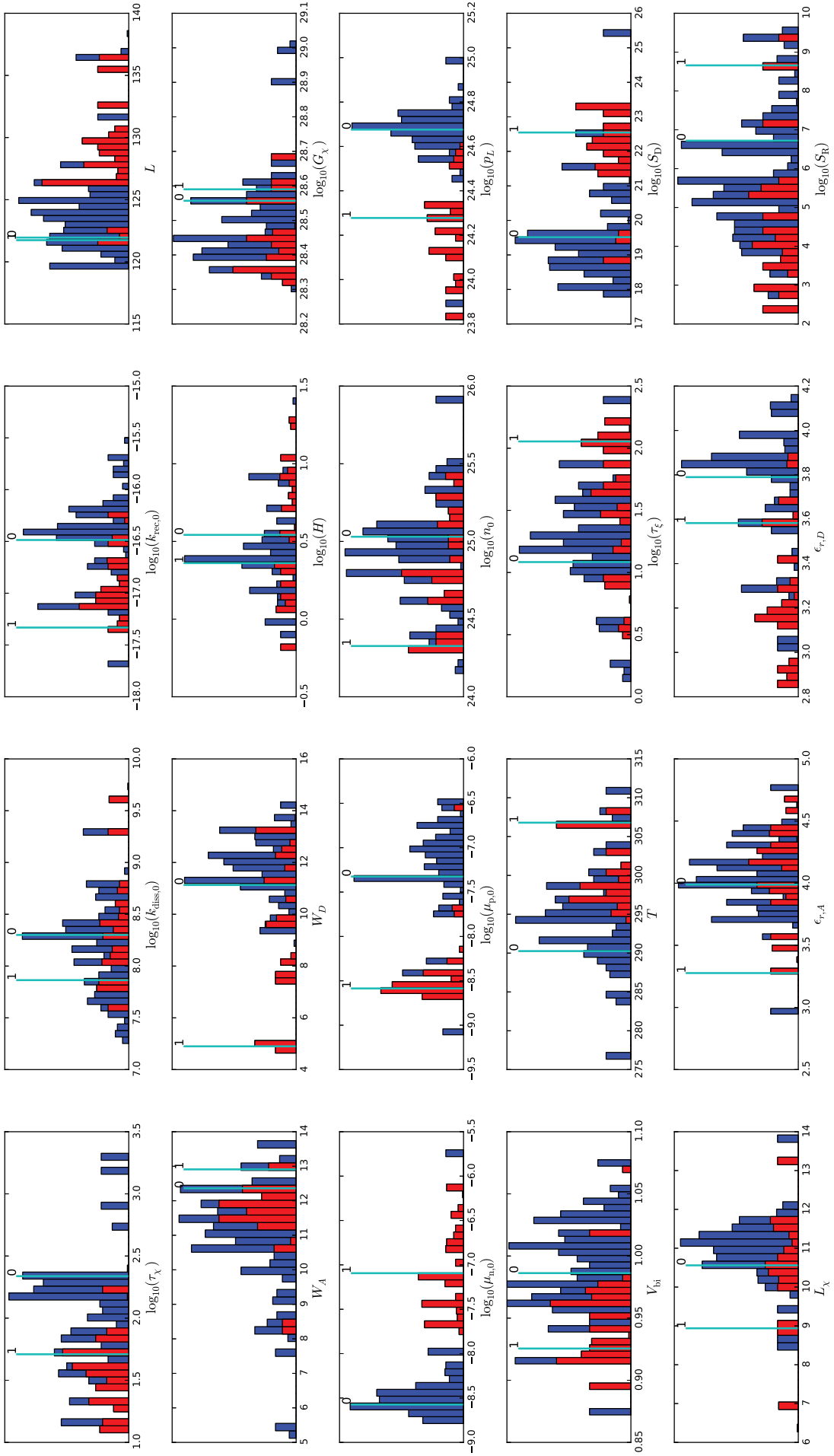


FIGURE 1 – Histogrammes des distributions de valeurs des paramètres du modèle pour les 20 derniers pas d'extraction. Les échelles des abscisses sont précisées sur l'axe horizontal de chaque histogramme.

2 Dissociation de type Onsager-Braun

La table B.2 présente la valeur de tous les paramètres extraits par l'algorithme d'extraction pour le jeu de paramètres correspondant au meilleur accord (Jeu 0) et au deux pics secondaires de valeur de mobilité dans les distributions (Jeu 1 et 2).

Paramètre	Jeu 0	Jeu 1	Jeu 2
L	129 nm	106 nm	136 nm
W_A	9,7 nm	13,7 nm	10,8 nm
W_D	11,5 nm	12,6 nm	9,5 nm
G_x	$2,17 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3\text{s}$	$2,80 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3\text{s}$	$2,4 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3\text{s}$
τ_x	329 ps	29,2 ps	45,2 ps
L_x	9,23 nm	9,46 nm	8,05 nm
S_D	$5,53 \cdot 10^{21} \text{ s}^{-1}$	$2,66 \cdot 10^{22} \text{ s}^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{21} \text{ s}^{-1}$
τ_ξ	93,0 ns	6,33 ns	95,5 ns
S_R	$0,39 \text{ s}^{-1}$	$9,85 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	$5,82 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
k_{diss}	$3,79 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	$2,9 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$	$4,58 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$
k_{rec}	$6,45 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$	$1,9 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$	$9,24 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
μ_n	$2,37 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$	$2,79 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$	$4,64 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{Vs}$
μ_p	$8,12 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$	$1,97 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$	$3,24 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$
$\epsilon_{r,A}$	3,58	2,92	4,17
$\epsilon_{r,D}$	2,79	2,71	3,18
V_{bi}	0,992 V	0,945 V	0,983 V
$n_0 = n(x = 0)$	$1,22 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$9,15 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$9,91 \cdot 10^{23} \text{ 1/m}^3$
$p_L = p(x = L)$	$1,83 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$8,38 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$5,51 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$
H	26,6 nm	3,88 nm	3,41 nm
T	294 K	292 K	303 K

TABLE B.2 – Liste des paramètres extraits par la méthode MCMC pour une cellule de TB2:PCBM et pour un paramètre de dissociation de type Onsager-Braun.

Les histogrammes des distributions de probabilité des valeurs de tous les paramètres sont tracés sur la figure 3 pour les 20 derniers pas d'extraction. La figure 4 présente les distributions de probabilité tracées pour un logarithme de probabilité d'accord inférieur à 462,4. Les trois jeux de paramètres (0, 1 et 2) sont marqué sur chaque histogramme par une barre verticale annotée par le numéro du jeu extrait. Sur chaque figure, la sélection en rouge correspond à la même sélection que celle effectuée pour les histogrammes du paragraphe 1.2.2 du chapitre V.

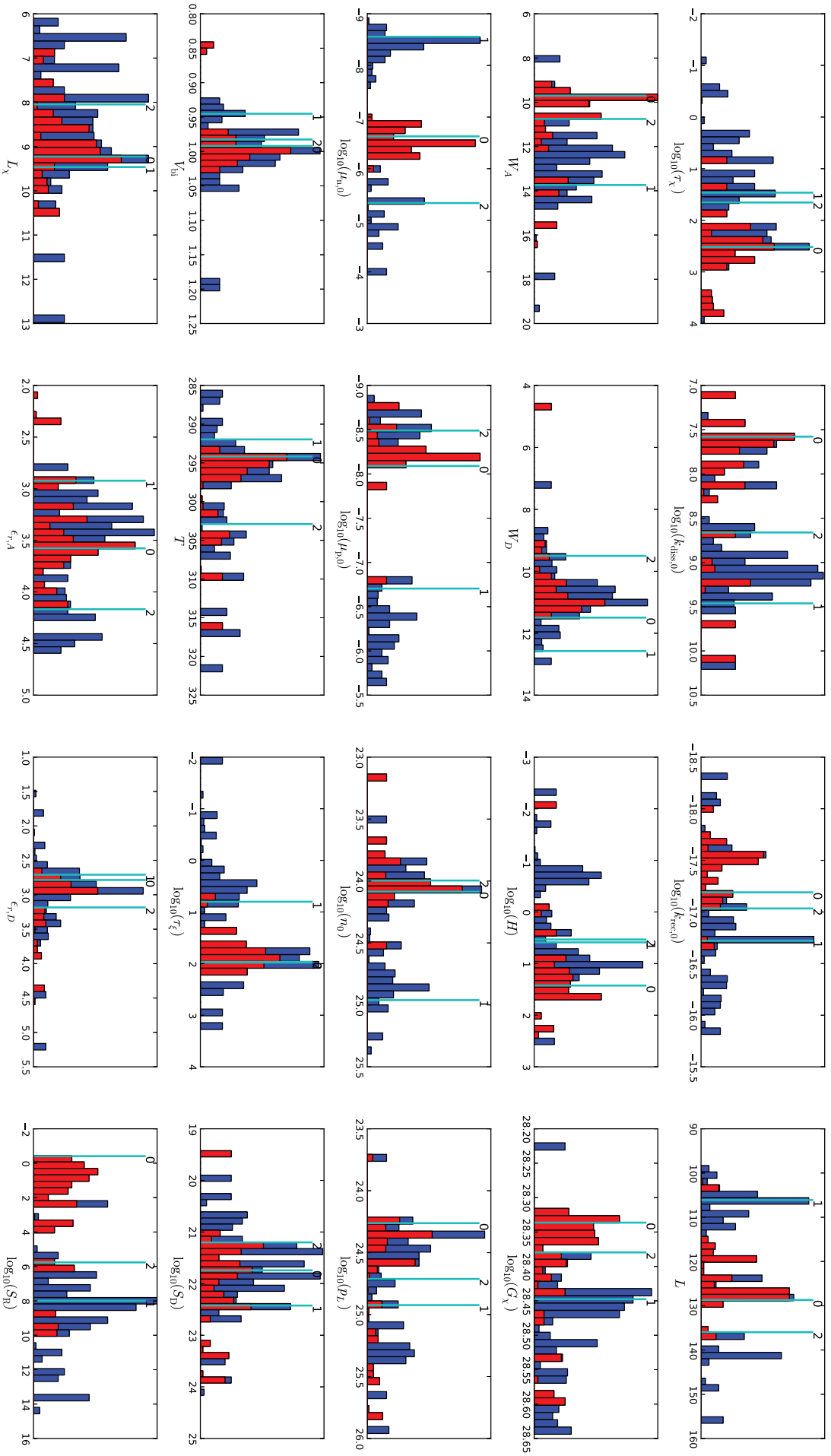


FIGURE 3 – Histogrammes des distributions de valeurs des paramètres du modèle pour les 20 derniers pas d'extraction. Les échelles des abscisses sont précisées sur l'axe horizontal de chaque histogramme.

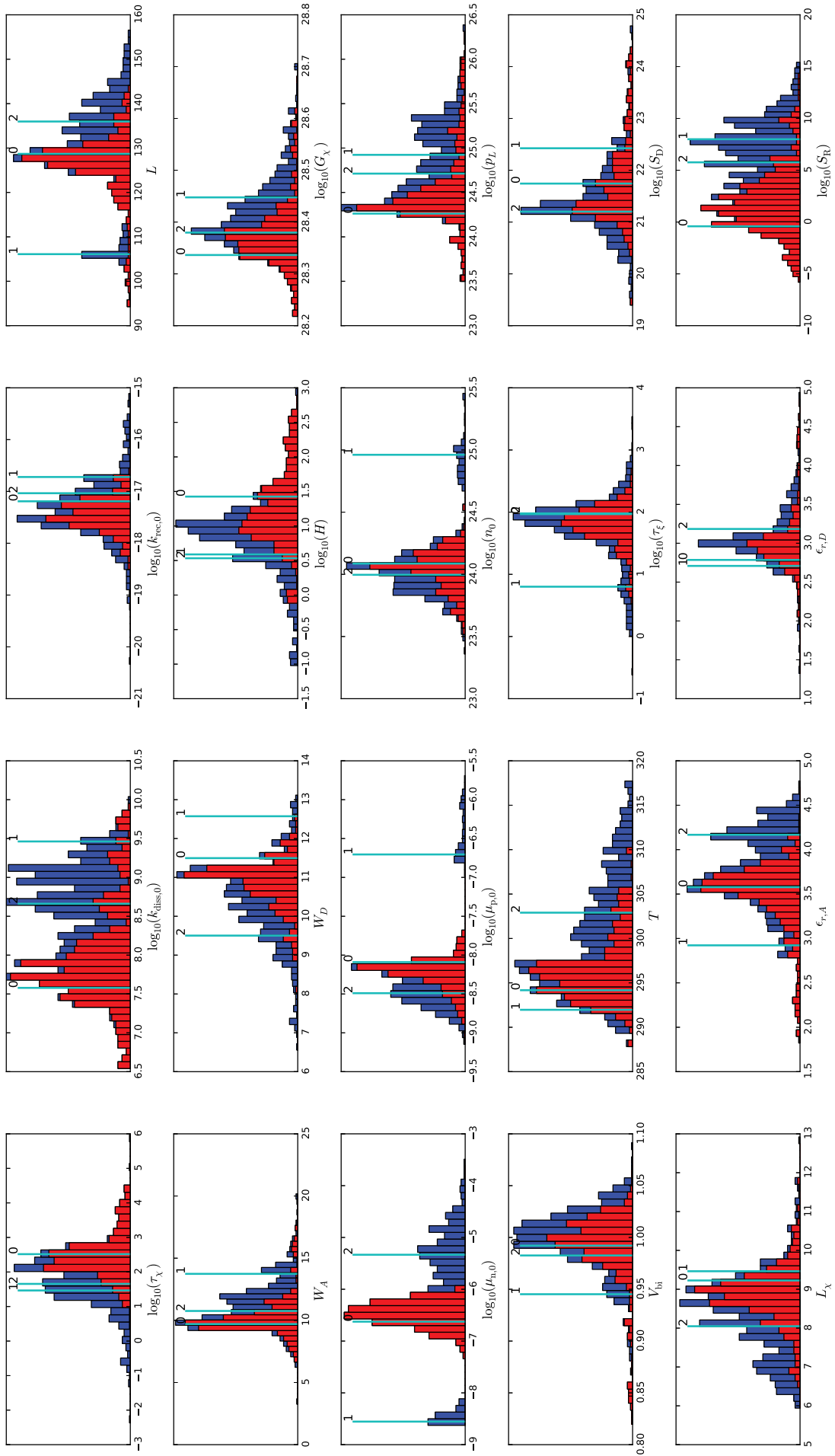


FIGURE 4 – Histogrammes des distributions de valeurs des paramètres du modèle pour un logarithme de probabilité d'accord inférieur à 462,4. Les échelles des abscisses sont précisées sur l'axe horizontal de chaque histogramme.

Données statistiques pour P3HT:PCBM

Dans cette section sont présentées les distributions de probabilité de valeurs de tous les paramètres extraits lors de la seconde extraction du chapitre V, section 2. Les valeurs de paramètres utilisées pour la simulation des courbes $J-V$ représentées dans les figures 19 et 20 du chapitre V sont indiquées dans la table C.1.

La figure 1 représente les histogrammes obtenus d'après la procédure décrite à la fin du chapitre III pour la cellule Standard. La figure 2 correspond aux données obtenues pour la cellule avec une anode dégradée. Les repères marqués 0 sur ces figures correspondent au jeu de paramètres commun qui a été choisi. Les repères marqués 1 représentent le meilleur accord obtenu lors de l'extraction.

Nom	Jeu de paramètres commun		Jeu de paramètres pour l'accord maximal	
	Type de cellule		Type de cellule	
	Standard	Anode dégradée	Standard	Anode dégradée
$ \ln(\mathcal{P}) $	91,6	101,8	28,0	33,0
L	211 nm	278 nm	211 nm	285 nm
W_A	17,4 nm	27,5 nm	17,4 nm	32,1 nm
W_D	34 nm	24,9 nm	35,7 nm	25,8 nm
A	1,74 nm	2,72 nm	1,74 nm	2,72 nm
N_{per}	8,31	-10,4	8,31	-10,4
G_χ	$6,52 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3\text{s}$	$4,72 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3\text{s}$	$5,69 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3\text{s}$	$5,33 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3\text{s}$
τ_χ	$1,53 \cdot 10^3 \text{ ps}$		$1,12 \cdot 10^3 \text{ ps}$	$1,53 \cdot 10^3 \text{ ps}$
L_χ	12,52 nm		14,40 nm	12,52 nm
S_D	$4,47 \cdot 10^{13} \text{ 1/s}$		$4,01 \cdot 10^{13} \text{ 1/s}$	$3,42 \cdot 10^{13} \text{ 1/s}$
τ_ξ	2,51 ns		3,52 ns	2,1 ns
S_R	$7,08 \cdot 10^3 \text{ 1/s}$		$8,66 \cdot 10^3 \text{ 1/s}$	$5,26 \cdot 10^3 \text{ 1/s}$
k_{diss}	$3,16 \cdot 10^9 \text{ 1/s}$	$1,66 \cdot 10^9 \text{ 1/s}$	$3,21 \cdot 10^9 \text{ 1/s}$	$1,66 \cdot 10^9 \text{ 1/s}$
k_{rec}	$2,69 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$		$2,21 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	$2,63 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
μ_n^0	$3,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$		$3,07 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$	$3,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$
D_n	$1,08 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$		$2,26 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$	$1,08 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$
α_n	0,166		0,36	0,166
μ_p^0	$2,66 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$		$2,95 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$	$2,52 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$
D_p	$3,8 \cdot 10^{-11} \text{ m/V}$		$2,99 \cdot 10^{-11} \text{ m/V}$	$3,8 \cdot 10^{-11} \text{ m/V}$
α_p	-0,586		-0,552	-0,586
$\epsilon_{r,A}$	4,2		4,2	4,87
$\epsilon_{r,D}$	4,0		3,99	4,39
V_{bi}	0,746 V	0,752 V	0,736 V	0,752 V
n_0	$1,39 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$2,52 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$1,39 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$2,52 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$
$S_{n,\text{min}}$	99,9 m/s	$1,06 \cdot 10^7 \text{ m/s}$	99,9 m/s	$1,06 \cdot 10^7 \text{ m/s}$
p_L	$4,74 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$1,90 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$4,74 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$	$1,90 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$
$S_{p,\text{min}}$	179 m/s	$6,01 \cdot 10^3 \text{ m/s}$	179 m/s	$6,01 \cdot 10^3 \text{ m/s}$
$R_{//,\text{dark}}$	$2,88 \cdot 10^3 \Omega\text{m}^2$	$1,03 \cdot 10^3 \Omega\text{m}^2$	$2,34 \cdot 10^3 \Omega\text{m}^2$	$989 \Omega\text{m}^2$
$R_{//,\text{max}}$	$0,317 \Omega\text{m}^2$	$0,733 \Omega\text{m}^2$	$0,364 \Omega\text{m}^2$	$1,02 \Omega\text{m}^2$

TABLE C.1 – Liste des paramètres extraits par la méthode MCMC pour la cellule standard et la cellule avec anode dégradée.

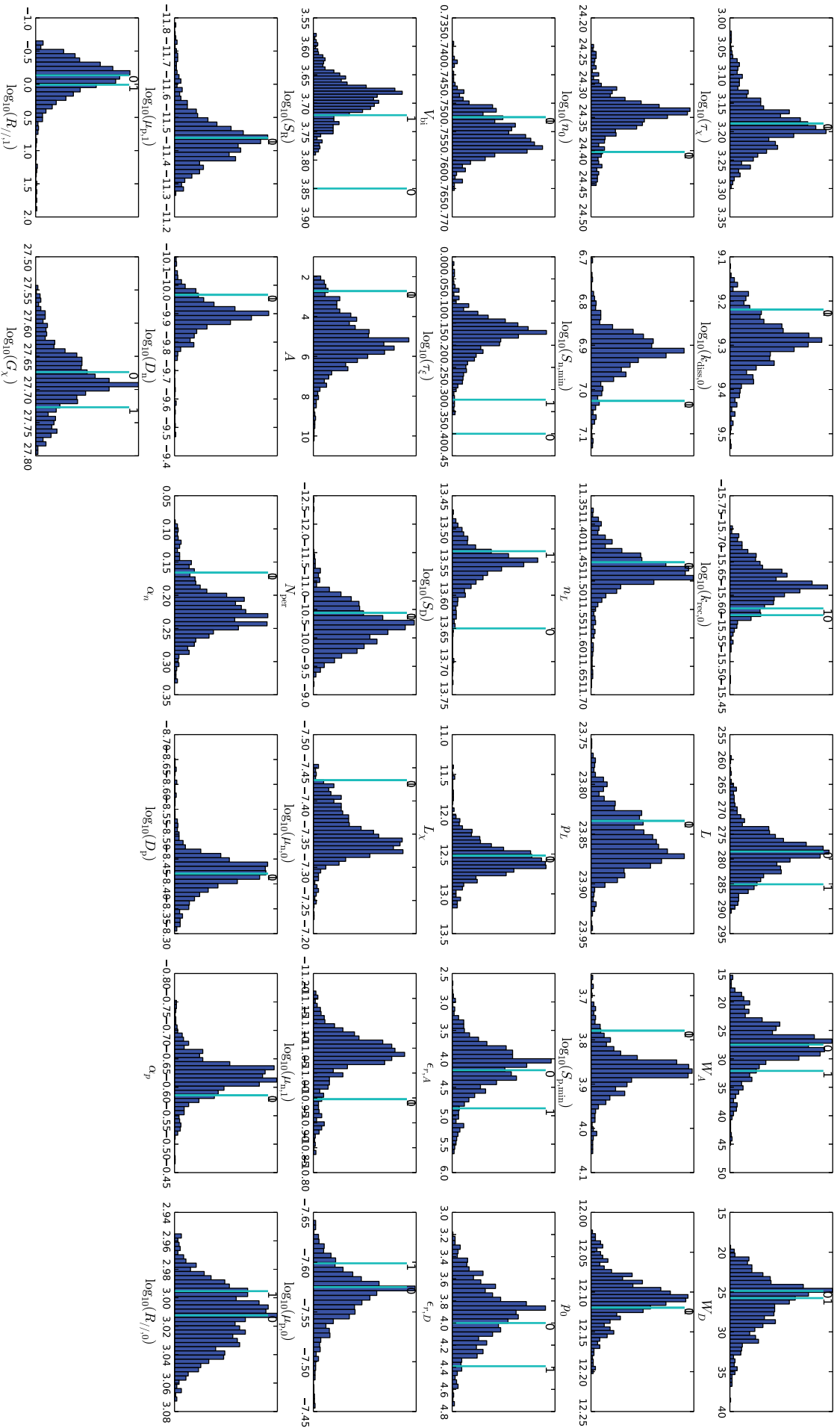


FIGURE 2 – Histogrammes des distribution de valeur des paramètres du modèle pour un logarithme de probabilité d'accord inférieur à 45. Les échelles des abscisses sont précisées sur l'axe horizontal de chaque histogramme.

Bibliographie

- [1] RTE. Bilan électrique. http://www.rte-france.com/sites/default/files/bilan_electrique_2014.pdf, Janvier 2014.
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. “Solar cell efficiency tables (Version 45)”. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 23(1), pp 1–9, 2015.
- [3] H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga. “Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex”. *Nature*, 173, pp 168–169, 1954.
- [4] H. Kallmann and M. Pope. “Photovoltaic Effect in Organic Crystals”. *The Journal of Chemical Physics*, 30(2), pp 585–586, 1959.
- [5] W. Helfrich and W. G. Schneider. “Recombination radiation in anthracene crystals”. *Physical Review Letters*, 14(7), pp 229–231, 1965.
- [6] M. Pope and C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [7] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger. “Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x”. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pages 578–580, 1977.
- [8] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, a. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid. “Electrical conductivity in doped polyacetylene”. *Physical Review Letters*, 39(17), pp 1098–1101, 1977.
- [9] G. A. Chamberlain. “Organic solar cells : A review”. *Solar Cells*, 8, pp 47–83, 1983.
- [10] F. Monestier, J.-J. Simon, P. Torchio, L. Escoubas, F. Flory, S. Bailly, R. de Bettignies, S. Guillerez, and C. Defranoux. “Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT :PCBM blend”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(5), pp 405–410, 2007.
- [11] P. G. Karagiannidis, D. Georgiou, C. Pitsalidis, A. Laskarakis, and S. Logothetidis. “Evolution of vertical phase separation in P3HT :PCBM thin films induced by thermal annealing”. *Materials Chemistry and Physics*, 129(3), pp 1207–1213, 2011.
- [12] C. W. Tang. “Two-layer organic photovoltaic cell”. *Applied Physics Letters*, 48(2), pp 183–185, 1986.
- [13] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl. “Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene.”. *Science*, 258(5087), pp 1474–1476, 1992.
- [14] G. Yu and a. J. Heeger. “Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions”. *Journal of Applied Physics*, 78(7), pp 4510–4515, 1995.

- [15] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes. "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks". *Nature*, 376, pp 498–500, 1995.
- [16] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen. "2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells". *Applied Physics Letters*, 78(6), pp 841–843, 2001.
- [17] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen. "Plastic Solar Cells". *Advanced Functional Materials*, 11(1), pp 15–26, 2001.
- [18] D. Gebeyehu, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, D. Badt, H. Schindler, and N. S. Sariciftci. "Interplay of efficiency and morphology in photovoltaic devices based on interpenetrating networks of conjugated polymers with fullerenes". *Synthetic Metals*, 118, pp 1–9, 2001.
- [19] R. Smalley. "Discovering the fullerenes". *Reviews of Modern Physics*, 69(3), pp 723–730, 1997.
- [20] 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, pp E135–E138, 2010.
- [21] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, and H. Yan. "Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells". *Nature Communications*, 5(9), pp 1–8, 2014.
- [22] D.-L. Li, W. Si, W.-C. Yang, Y. Yao, X.-Y. Hou, and C.-Q. Wu. "Spike in transient photocurrent of organic solar cell : Exciton dissociation at interface". *Physics Letters A*, 376(4), pp 227–230, 2012.
- [23] C. J. Brabec, M. Heeney, I. McCulloch, and J. Nelson. "Influence of blend microstructure on bulk heterojunction organic photovoltaic performance.". *Chemical Society Reviews*, 40(7), pp 1185–1199, 2011.
- [24] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. "*Mécanique quantique*", volume I, pages 852–866. Hermann, Paris, 1996.
- [25] P. M. Dewick. *Essentials of Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- [26] G. D. Scholes and G. Rumbles. "Excitons in nanoscale systems.". *Nature materials*, 5, pp 683–696, 2006.
- [27] N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport, and Y. Roichman. "Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices : A Tutorial Review". *Advanced Materials*, 21(27), pp 2741–2761, 2009.
- [28] H. Bässler. "Charge transport in disordered organic photoconductors - A Monte Carlo simulation study". *Physica Status Solidi (b)*, 15, 1993.
- [29] C. Deibel and V. Dyakonov. "Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells". *Reports on Progress in Physics*, 73(9), p 096401, 2010.
- [30] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas. "Charge transport in organic semiconductors.". *Chemical Reviews*, 107, pp 926–952, 2007.
- [31] T. M. Clarke and J. R. Durrant. "Charge photogeneration in organic solar cells.". *Chemical Reviews*, 110(11), pp 6736–6767, 2010.
- [32] G. F. Burkhard, E. T. Hoke, S. R. Scully, and M. D. McGehee. "Incomplete exciton harvesting from fullerenes in bulk heterojunction solar cells.". *Nano Letters*, 9(12), pp 4037–4041, 2009.

- [33] S. Cook, A. Furube, R. Katoh, and L. Han. “Estimate of singlet diffusion lengths in PCBM films by time-resolved emission studies”. *Chemical Physics Letters*, 478(1-3), pp 33–36, 2009.
- [34] C. Y. Yang and A. J. Heeger. “Morphology of composites of semiconducting polymers mixed with C60”. *Synthetic Metals*, 83, pp 85–88, 1996.
- [35] N. S. Sariciftci. “Polymeric photovoltaic materials”. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, pp 373–378, 1999.
- [36] F. Yang, M. Shtein, and S. R. Forrest. “Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell”. *Nature Materials*, 4(1), pp 37–41, 2004.
- [37] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, and O. Inganäs. “Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films”. *Journal of Applied Physics*, 86(1), p 487, 1999.
- [38] D. W. Sievers, V. Shrotriya, and Y. Yang. “Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells”. *Journal of Applied Physics*, 100(11), p 114509, 2006.
- [39] P. Granero, V. S. Balderrama, J. Ferre-Borrull, J. Pallares, and L. F. Marsal. “Two-dimensional finite-element modeling of periodical interdigitated full organic solar cells”. *Journal of Applied Physics*, 113(4), p 043107, 2013.
- [40] S. R. Scully and M. D. McGehee. “Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors”. *Journal of Applied Physics*, 100, p 034907, 2006.
- [41] S. M. Menke and R. J. Holmes. “Exciton diffusion in organic photovoltaic cells”. *Energy & Environmental Science*, 7(2), pp 499–512, 2014.
- [42] J. A. Bjorgaard and M. E. Köse. “Simulations of singlet exciton diffusion in organic semiconductors : a review”. *RSC Advances*, 5, pp 8432–8445, 2015.
- [43] J. Cabanillas-Gonzalez, M. Antognazza, T. Virgili, G. Lanzani, C. Gadermaier, M. Sonntag, and P. Strohriegel. “Two-step field-induced singlet dissociation in a fluorene trimer”. *Physical Review B*, 71(15), p 155207, 2005.
- [44] C. Deibel, T. Strobel, and V. Dyakonov. “Role of the charge transfer state in organic donor-acceptor solar cells.”. *Advanced Materials*, 22(37), pp 4097–111, 2010.
- [45] M. Mingeback, S. Walter, V. Dyakonov, and C. Deibel. “Direct and charge transfer state mediated photogeneration in polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells”. *Applied Physics Letters*, 100(19), p 193302, 2012.
- [46] A. K. Jonscher. “Electronic Properties of Amorphous Dielectric Films”. *Thin Solid Films*, 1, pp 213–234, 1967.
- [47] J. Barker, C. Ramsdale, and N. Greenham. “Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices”. *Physical Review B*, 67(7), p 075205, 2003.
- [48] C. L. Braun. “Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production”. *The Journal of Chemical Physics*, 80(9), pp 4157–4161, 1984.
- [49] L. Onsager. “Initial recombination of ions”. *Physical Review*, 54(8), pp 554–557, 1938.
- [50] L. Koster, E. Smits, V. Mihailetschi, and P. Blom. “Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells”. *Physical Review B*, 72(8), p 085205, 2005.
- [51] M. Langevin. “Recombinaison et diffusion des ions gazeux”. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 4(1), pp 322–333, 1905.

- [52] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom. “Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells”. *Applied Physics Letters*, 88(5), p 052104, 2006.
- [53] C. Shuttle, B. O’Regan, A. Ballantyne, J. Nelson, D. Bradley, and J. Durrant. “Bimolecular recombination losses in polythiophene : Fullerene solar cells”. *Physical Review B*, 78(11), p 113201, 2008.
- [54] L. B. Schein, A. Peled, and D. Glatz. “The electric field dependence of the mobility in molecularly doped polymers”. *Journal of Applied Physics*, 66(2), pp 686–692, 1989.
- [55] J. Frenkel. “On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors”. *Physical Review*, pages 647–648, 1938. Letters to the Editor.
- [56] S. Novikov, D. Dunlap, V. Kenkre, P. Parris, and a. Vannikov. “Essential Role of Correlations in Governing Charge Transport in Disordered Organic Materials”. *Physical Review Letters*, 81(20), pp 4472–4475, 1998.
- [57] W. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P. Bobbert, P. Blom, D. de Leeuw, and M. Michels. “Unified Description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers”. *Physical Review Letters*, 94(20), p 206601, 2005.
- [58] R. Coehoorn and P. A. Bobbert. “Effects of Gaussian disorder on charge carrier transport and recombination in organic semiconductors”. *Physica Status Solidi (a)*, 209(12), pp 2354–2377, 2012.
- [59] A. Miller and E. Abrahams. “Impurity conduction at low concentrations”. *Physical Review*, 120(3), pp 745–755, 1960.
- [60] M. Vissenberg and M. Matters. “Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors”. *Physical Review B*, 57(20), pp 964–967, 1998.
- [61] J. C. Scott and G. Malliaras. “Charge injection and recombination at the metal-organic interface”. *Chemical Physics Letters*, 299(2), pp 115–119, 1999.
- [62] S. Lacic and O. Inganäs. “Modeling electrical transport in blend heterojunction organic solar cells”. *Journal of Applied Physics*, 97(12), p 124901, 2005.
- [63] T. Kirchartz, B. E. Pieters, K. Taretto, and U. Rau. “Electro-optical modeling of bulk heterojunction solar cells”. *Journal of Applied Physics*, 104(9), p 094513, 2008.
- [64] W. Tress, K. Leo, and M. Riede. “Optimum mobility, contact properties, and open-circuit voltage of organic solar cells : A drift-diffusion simulation study”. *Physical Review B*, 85(15), p 155201, 2012.
- [65] P. L. Varo. “Modeling the transition from ohmic to space charge limited current in organic semiconductors”. *Organic Electronics*, 13, pp 1700–1709, 2012.
- [66] C. Rauh, D. Deibel and V. Dyakonov. “Charge Density Dependent Nongeminate Recombination in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells”. *Advanced Functional Materials*, 22(16), pp 3371–3377, 2012.
- [67] S. S. Mottaghian, M. Biesecker, K. Bayat, and M. Farrokh Baroughi. “Unified electronic charge transport model for organic solar cells”. *Journal of Applied Physics*, 114(2), p 024501, 2013.
- [68] W. Tress, A. Merten, M. Furno, M. Hein, K. Leo, and M. Riede. “Correlation of Absorption Profile and Fill Factor in Organic Solar Cells : The Role of Mobility Imbalance”. *Advanced Energy Materials*, 3, pp 631–638, 2013.
- [69] I. A. Howard, R. Mauer, M. Meister, and F. Laquai. “Effect of morphology on ultrafast free carrier generation in polythiophene :fullerene organic solar cells.”. *Journal of the American Chemical Society*, 132(42), pp 14866–14876, 2010.

- [70] D. Veldman, O. Ipek, S. C. J. Meskers, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, S. S. Van Bavel, J. Loos, and R. A. J. Janssen. “Compositional and electric field dependence of the dissociation of charge transfer excitons in alternating polyfluorene copolymer/fullerene blends.”. *Journal of the American Chemical Society*, 130(24), pp 7721–7735, 2008.
- [71] S. S. Van Bavel, M. Bärenklau, G. de With, H. Hoppe, and J. Loos. “P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells : Impact of Blend Composition and 3D Morphology on Device Performance”. *Advanced Functional Materials*, 20(9), pp 1458–1463, 2010.
- [72] J. Kirkpatrick, P. E. Keivanidis, A. Bruno, F. Ma, S. A. Haque, A. Yarstev, V. Sundstrom, and J. Nelson. “Ultrafast Transient Optical Studies of Charge Pair Generation and Recombination in Poly-3-Hexylthiophene(P3ht) :[6,6]Phenyl C61 Butyric Methyl Acid Ester (PCBM) Blend Films.”. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(51), pp 15174–15180, 2011.
- [73] K. Maturová, S. S. Van Bavel, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, and M. Kemerink. “Description of the Morphology Dependent Charge Transport and Performance of Polymer :Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells”. *Advanced Functional Materials*, 21(2), pp 261–269, 2011.
- [74] G. A. Buxton and N. Clarke. “Computer simulation of polymer solar cells”. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 15(2), pp 13–26, 2007.
- [75] C. M. Martin, V. M. Burlakov, H. E. Assender, and D. a. R. Barkhouse. “A numerical model for explaining the role of the interface morphology in composite solar cells”. *Journal of Applied Physics*, 102(10), p 104506, 2007.
- [76] B. Ray, P. R. Nair, R. E. Garcia, and M. A. Alam. “Modeling and optimization of polymer based bulk heterojunction (BH) solar cell”. Dans *2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, pages 1–4. Ieee, 2009.
- [77] H. K. Kodali and B. Ganapathysubramanian. “Computer simulation of heterogeneous polymer photovoltaic devices”. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 20(3), p 035015, 2012.
- [78] F. Stelzl and U. Würfel. “Modeling the influence of doping on the performance of bulk heterojunction organic solar cells : One-dimensional effective semiconductor versus two-dimensional donor/acceptor model”. *Physical Review B*, 86(7), p 075315, 2012.
- [79] J. H. T. Williams. *Finite element simulations of excitonic solar cells and organic light emitting diodes*. Thèse, University of Bath, 2008.
- [80] C. Falco, M. Porro, R. Sacco, and M. Verri. “Multiscale Modeling and Simulation of Organic Solar Cells”. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 245-246, pp 102–116, 2012.
- [81] COMSOL AB. “COMSOL *Multiphysics Reference Manual, version 4.3b*”, 2013.
- [82] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito. “Charge generation and recombination dynamics in poly(3-hexylthiophene)/fullerene blend films with different regioregularities and morphologies.”. *Journal of the American Chemical Society*, 132(17), pp 6154–6164, 2010.
- [83] O. Wodo, S. Tirthapura, S. Chaudhary, and B. Ganapathysubramanian. “A graph-based formulation for computational characterization of bulk heterojunction morphology”. *Organic Electronics*, 13(March), pp 1105–1113, 2012.
- [84] J. D. Kotlarski, P. W. M. Blom, L. J. A. Koster, M. Lenes, and L. H. Slooff. “Combined optical and electrical modeling of polymer :fullerene bulk heterojunction solar cells”. *Journal of Applied Physics*, 103(8), p 084502, 2008.

- [85] J. Mescher, N. Christ, S. Kettlitz, A. Colsmann, and U. Lemmer. “Influence of the spatial photocarrier generation profile on the performance of organic solar cells”. *Applied Physics Letters*, 101(7), p 073301, 2012.
- [86] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispen, L. Sanchez, and J. C. Hummelen. “Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells”. *Advanced Functional Materials*, 11(5), pp 374–380, 2001.
- [87] V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispen. “Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer :fullerene bulk heterojunction solar cells”. *Journal of Applied Physics*, 94(10), pp 6849–6854, 2003.
- [88] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec. “Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency”. *Advanced Materials*, 18(6), pp 789–794, 2006.
- [89] P. E. Shaw, A. Ruseckas, and I. D. W. Samuel. “Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene)”. *Advanced Materials*, 20(18), pp 3516–3520, 2008.
- [90] N. D. Treat, M. A. Brady, G. Smith, M. F. Toney, E. J. Kramer, C. J. Hawker, and M. L. Chabinyc. “Interdiffusion of PCBM and P3HT Reveals Miscibility in a Photovoltaically Active Blend”. *Advanced Energy Materials*, 1(1), pp 82–89, 2011.
- [91] T. J. Prosa, M. J. Winokur, Jeff Moulton, Paul Smith, and a. J. Heeger. “X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes) : an example of an inverse comb”. *Macromolecules*, 25(17), pp 4364–4372, 1992.
- [92] J. Williams and A. B. Walker. “Two-dimensional simulations of bulk heterojunction solar cell characteristics.”. *Nanotechnology*, 19(42), p 424011, 2008.
- [93] E. Von Hauff, V. Dyakonov, and J. Parisi. “Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT : PCBM blends”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87, pp 149–156, 2005.
- [94] A. Baumann, J. Lorrman, D. Rauh, C. Deibel, and V. Dyakonov. “A New Approach for Probing the Mobility and Lifetime of Photogenerated Charge Carriers in Organic Solar Cells Under Real Operating Conditions.”. *Advanced Materials*, 24, pp 4381–4386, 2012.
- [95] B. Ray and M. A. Alam. “Random vs regularized OPV : Limits of performance gain of organic bulk heterojunction solar cells by morphology engineering”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99, pp 204–212, 2012.
- [96] A. Björck. *Numerical Methods for Least Squares Problems*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 1996.
- [97] P. A. Cornillon and E. Matzner-Løber. *Régression. Statistiques et probabilités appliquées*. Springer, 2007.
- [98] K. Pearson. “X. On the criterion that a given system of deviations from the probable in the case of a correlated system of variables is such that it can be reasonably supposed to have arisen from random sampling”. *Philosophical Magazine Series 5*, 50(302), pp 157–175, 1900.
- [99] A. Gelman. “A Bayesian Formulation of Exploratory Data Analysis and Goodness-of-fit Testing”. *International Statistical Review*, 71(2), pp 369–382, 2003.
- [100] J. A. Snyman. *Practical Mathematical Optimization*, volume 97 of *Applied Optimization*. Springer, 2005.
- [101] W. Yang, Y. Yao, and C.-Q. Wu. “Mechanisms of device degradation in organic solar cells : Influence of charge injection at the metal/organic contacts”. *Organic Electronics*, 14(8), pp 1992–2000, 2013.

- [102] K. Levenberg. “A method for the solution of certain problems in least squares”. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2, pp 164–168, 1944.
- [103] D. Marquardt. “An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters”. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2), pp 431–441, 1963.
- [104] D. Sivia and J. Skilling. *Data Analysis : A Bayesian Tutorial*. Oxford University Press, Oxford, 2006.
- [105] C. Andrieu, N. De Freitas, A. Doucet, and M. I. Jordan. “An introduction to MCMC for machine learning”. *Machine Learning*, 50, pp 5–43, 2003.
- [106] D. MacKay. *Information Theory, Inference, and Learning Algorithms*. Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [107] J. Goodman and J. Weare. “Ensemble samplers with affine invariance”. *Communications in Applied Mathematics and Computational Science*, 5(1), pp 65–80, 2010.
- [108] J. Christen and C. Fox. “A general purpose scale-independent MCMC algorithm”. Dans *Technical report I-07-16 CIMAT, Guanajuato*, 2007.
- [109] D. Foreman-Mackey and D. W. Hogg. “emcee : The MCMC hammer”. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 125(925), pp 306–312, 2013.
- [110] B. Rand, D. Burk, and S. Forrest. “Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells”. *Physical Review B*, 75(11), p 115327, 2007.
- [111] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, and J. V. Manca. “Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor :acceptor bulk heterojunction solar cells”. *Physical Review B*, 81(12), p 125204, 2010.
- [112] A. K. Thakur, G. Wantz, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, and L. Hirsch. “Temperature dependence of open-circuit voltage and recombination processes in polymer–fullerene based solar cells”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8), pp 2131–2135, 2011.
- [113] F. Yang and S. R. Forrest. “Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells.”. *ACS Nano*, 2(5), pp 1022–1032, 2008.
- [114] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. “High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends”. *Nature Materials*, 4(11), pp 864–868, 2005.
- [115] K. Vakhshouri, S. V. Kesava, D. R. Kozub, and E. D. Gomez. “Characterization of the mesoscopic structure in the photoactive layer of organic solar cells : A focused review”. *Materials Letters*, 90, pp 97–102, 2013.
- [116] A. Santos, P. Formentín, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull, and L. F. Marsal. “Fabrication and characterization of high-density arrays of P3HT nanopillars on ITO/glass substrates”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(7), pp 1247–1253, 2010.
- [117] T. Bura, N. Leclerc, S. Fall, P. Lévesque, T. Heiser, P. Retailleau, S. Rihn, A. Mirloup, and R. Ziessel. “High-performance solution-processed solar cells and ambipolar behavior in organic field-effect transistors with thienyl-BODIPY scaffoldings.”. *Journal of the American Chemical Society*, 134(42), pp 17404–17407, 2012.
- [118] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J. C. Hummelen. “Effect of Temperature and Illumination on the Electrical Characteristics of Polymer–Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells”. *Advanced Functional Materials*, 14(1), pp 38–44, 2004.
- [119] Y. Zhang, J. Liu, and T.-Q. Nguyen. “Photoresponse of donor/acceptor blends in organic transistors : a tool for understanding field-assisted charge separation in small molecule bulk heterojunction solar cells.”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(7), pp 2347–2353, 2013.

- [120] M. A. Bouattour, A. Al Tarabsheh, I. Radev, and M. B. Schubert. “Shunt detection in amorphous silicon modules by current/voltage-measurements”. Dans *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pages 2924–2927, 2010.
- [121] S. Banerjee and W. A. Anderson. “Temperature dependence of shunt resistance in photovoltaic devices”. *Applied Physics Letters*, 49(1986), pp 38–40, 1986.
- [122] F. Ortmann, F. Bechstedt, and K. Hannewald. “Theory of charge transport in organic crystals : Beyond Holstein’s small-polaron model”. *Physical Review B*, 79(23), p 235206, 2009.
- [123] F. Ortmann, F. Bechstedt, and K. Hannewald. “Charge transport in organic crystals : Theory and modelling”. *Physica Status Solidi (b)*, 248(3), pp 511–525, 2011.

Modélisation et Simulation des réponses électriques de cellules solaires organiques

Résumé

Le principal objectif de ce travail est d'étudier les cellules solaires organiques de type hétérojonction en volume à l'aide d'un modèle bidimensionnel spécifique incluant un état intermédiaire pour la dissociation des charges dans les matériaux organiques. Ce modèle est mis en place dans un logiciel de simulation par éléments finis. Après validation, il est comparé à deux approches existant dans la littérature. Le grand nombre de paramètres requis pour décrire le mécanisme complexe de génération de charges nécessite un algorithme robuste, basé sur l'exploitation de chaînes de Markov, pour extraire ces paramètres physiques à partir de données expérimentales.

Le modèle ainsi que la procédure d'extraction de paramètres sont utilisés dans un premier temps pour étudier le mécanisme de dissociation associé à une cellule comportant une nouvelle molécule. Ensuite le comportement en température de cellules à base de P3HT :PCBM est simulé et comparé à des mesures expérimentales.

Mots-clés : cellules solaires organiques, hétérojonction en volume, modélisation, simulation, éléments finis, extraction de paramètres, chaînes de Markov, caractéristiques électriques, effets en température.

Résumé en anglais

The main objective of this work is to study bulk heterojunction organic solar cells with a specific two dimensional model that takes into account an intermediate state specific to organic materials. The model is solved numerically by a finite element software. After its validation, it is compared to two existing approaches in the literature. The large number of parameters needed to describe the complex charge generation mechanism requires a robust parameter extraction algorithm, based on the operation of Markov chains, in order to extract these physical parameters from experimental characterizations.

The model and the parameter extraction method are then used to study the charge dissociation mechanism of a cell with a newly synthesized molecule. Finally, the temperature evolution of P3HT :PCBM solar cells are simulated and compared to experimental measurements.

Keywords : organic solar cells, bulk heterojunction, modeling, simulation, finite elements, parameter extraction, Markov chains, electrical characteristics, temperature effects.