

## Détermination analytique de la résistance série dans les cellules solaires organiques utilisant les nanoparticules plasmoniques

Vianou Irénée MADOGNI<sup>1,4\*</sup>, Basile KOUNOUHEWA<sup>1,2,4</sup>, Aristide AKPO<sup>1,4</sup>,  
Macaire AGBOMAHENA<sup>3</sup>, Saliou Amoussa HOUNKPATIN<sup>1,4</sup> et Cossi Norbert AWANOU<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Département de Physique (FAST) et Ecole Doctorale Sciences des Matériaux (EDSM),  
Université d'Abomey-Calavi, République du Bénin

<sup>2</sup> Centre Béninois de la Recherche Scientifique et Technique (CBRST), 03 BP 1665 Cotonou, Bénin

<sup>3</sup> Laboratoire de Caractérisation Thermophysique des Matériaux et Appropriation Energétique  
(Labo CTMAE/EPAC/UAC)

<sup>4</sup> Laboratoire de Physique du Rayonnement LPR, FAST-UAC, 01 BP 526 Cotonou, République du Bénin

\* Correspondance, courriel : [ivianou@yahoo.fr](mailto:ivianou@yahoo.fr)

### Résumé

La densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) et le profil du taux d'absorption des photons dans les couches actives plasmoniques ont été étudiés, en utilisant la théorie du milieu effectif couplé avec le modèle des semi-conducteurs. Ensuite, la méthode classique de Wolf et de Rauschenbach a été exploitée pour déterminer la résistance série ( $R_s$ ) à partir des caractéristiques courant-tension ( $J-V$ ) sous éclaircissement et à l'obscurité de la cellule. Pour analyser la résistance série déterminée, un modèle analytique simple a été développé ; permettant d'établir une distinction entre la résistance série interne et externe. Finalement, le modèle analytique a été comparé aux simulations numériques. Les résultats de simulation indiquent une amélioration potentielle de la densité de photocourant et une redistribution de la lumière dans les couches actives par plasmons de particules. Le modèle analytique décrit très bien les résistances série dans les simulations numériques.

**Mots-clés :** *profil, couche plasmoniques, modèle analytique, simulation, photocourant.*

### Abstract

#### Analytical determination of the series resistance in organic solar cells using plasmonic nanoparticles

The short-circuit photocurrent density ( $J_{sc}$ ) and the profile of the photons absorption rate in the plasmonic active layers have been studied, using the effective medium theory coupled with the semiconductors model. Next, the classical method of Wolf and Rauschenbach has been exploited to determine the series resistance ( $R_s$ ) from the current density-voltage ( $J-V$ ) characteristics under illumination and dark of the cell. To analyze the determined series resistance, a simple analytical model has been developed, allowing to establishing a distinction between internal and external series resistance. Finally, the analytical model has been compared with numerical simulations. The simulation results indicate the potential improvement of the photocurrent density and a redistribution of the light in the active layers per plasmons of particles. The analytical model describes very well the series resistance in the numerical simulations.

**Keywords :** *profile, plasmonic layer, analytical model, simulation, photocurrent.*

## 1. Introduction

La recherche et la conception des dispositifs photovoltaïques de troisième génération (3G) pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique et thermique, se révèle être un thème central dans le domaine plus large des sources d'énergies renouvelables. La plupart des activités de recherche dans la conception des cellules solaires organiques est consacrée à l'étude expérimentale de matériaux innovants pour les technologies efficaces et flexibles, et n'est pas actuellement accompagnée d'une utilisation systématique de modèles informatiques pour prédire et optimiser leur performance [1]. Bien que l'hétérojonction volumique ait été introduite [2] pour améliorer les performances des dispositifs, le rendement de conversion énergétique des cellules solaires polymères est encore très faible. Cette efficacité de conversion d'énergie d'environ 10 % obtenue par [3], atteint un record de 12 % récemment, obtenu sur une taille standard de 1.1 cm<sup>2</sup> combinant deux matériaux absorbants différents. Ces matériaux génèrent une très forte récupération de photons et améliorent considérablement le rendement de conversion d'énergie grâce à un signal élevé de photocourant dans la couche active des cellules. L'amélioration des performances des cellules en incorporant des nanoparticules plasmoniques (NPs) dans la couche active a été remarqué et fait l'objet de nombreuses études [4, 5]. La propriété intrinsèque la plus remarquable des NPs d'or reste indubitablement la résonance plasmonique de surface (SPR), qui représente classiquement l'oscillation collective des électrons d'une nanoparticule face à une onde électromagnétique.

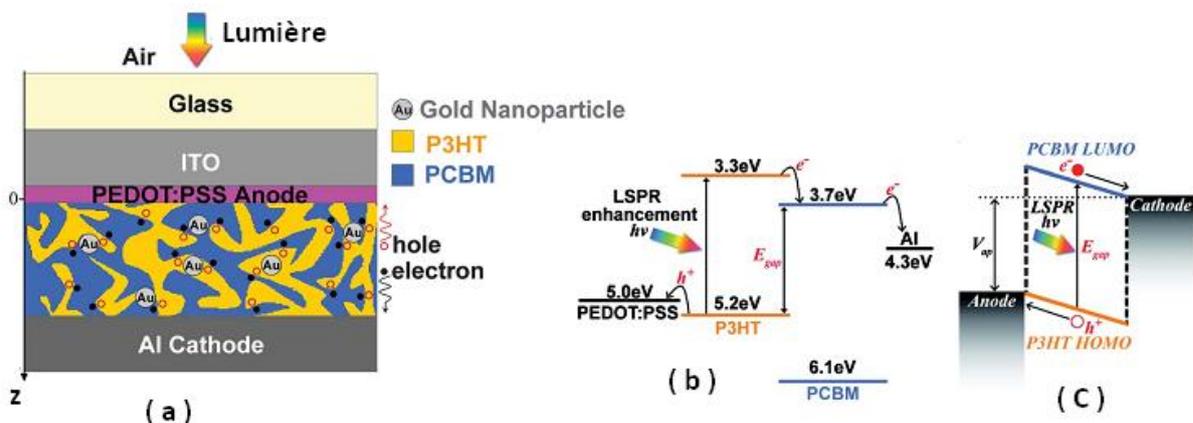
Récemment, les effets des nanoparticules d'or pour l'augmentation de la densité de photocourant et l'efficacité quantique dans la couche active ont été étudiés expérimentalement [6]. Les effets optiques et électriques des nanoparticules d'or étudiés par C. C. Wang et al, ont montré que l'hétérojonction volumique peut être mélangée avec des nanoparticules métalliques d'or et considéré comme un nouveau matériau composite avec de nouvelles propriétés optiques et électriques [7]. Afin d'optimiser la fabrication des cellules solaires polymères plasmoniques, un modèle électromagnétique efficace a été élaboré pour estimer rapidement la performance de ces dispositifs [8-11]. Plus récemment, deux types de résonances plasmoniques : résonances plasmoniques de surface (SPR) et résonances plasmoniques localisées (LPR) ont été utilisées pour augmenter la densité de photocourant (l'absorption optique) dans la couche active des cellules solaires organiques inverses [12]. Ce qui a permis d'obtenir une efficacité énergétique de conversion très élevée. La théorie du milieu effectif combiné avec le modèle des semi-conducteurs organiques a été utilisée dans ce travail, pour étudier la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) et le profil du taux d'absorption des photons dans la couche active influencée par les nanoparticules plasmoniques.

Ensuite, nous avons exploité la méthode classique de Wolf et de Rauschenbach [13] pour déterminer la résistance série ( $R_s$ ) à partir des caractéristiques densités de courant-tension ( $J-V$ ) sous éclairissement de la cellule. Ce modèle est généralement indiquée par la méthode  $\frac{J_{sc}}{V_{oc}}$ , qui est particulièrement utilisée dans le cas où la résistance série ( $R_s$ ) est en fonction de la tension de polarisation et / ou du taux de la densité de photocourant dans la couche active. Pour analyser la résistance série déterminée, nous avons développé un modèle analytique simple qui permet d'établir la distinction entre la résistance série interne et externe. Nous définissons la résistance série interne comme la résistance série qui provient de l'empilement de la couche active et la résistance série externe comme la forme de la résistance en série résultant du contact de la couche externe. Le modèle analytique exploité décrit la résistance série interne avec les paramètres du matériau organique. Ce modèle est utile pour la compréhension des effets de la résistance série dans la couche active. Il nous a permis de déterminer les propriétés intrinsèques de la couche plasmoniques de la cellule. Finalement, Nous avons comparé le modèle analytique aux simulations numériques en utilisant le programme d'Analyse Avancé des Semi-conducteurs (Advanced Semiconductor Analysis (ASA)).

Les résultats de simulation indiquent une amélioration potentielle de la densité de photocourant, une concentration et une redistribution de la lumière dans les couches actives par plasmons de particules. Le modèle analytique est en bon accord avec les simulations numériques. Cet article est organisé comme suit : dans la section 2, l'architecture de la cellule solaire organique considérée est décrite et le taux d'absorption des photons dans la couche plasmoniques est calculé. Ensuite, nous introduisons le principe de la méthode des séries  $\frac{J_{sc}}{V_{oc}}$  pour la détermination des résistances en série et le modèle analytique de la résistance en série interne est élaboré. Les résultats de simulation et discussion sont présentés dans la section 3. Dans la section 4, la conclusion et les perspectives sont énumérés.

## 2. Matériel et méthodes

### 2-1. Architecture de la cellule solaire organique plasmoniques



**Figure 1 :** (a) : Structure de la cellule solaire organique à hétérojonction volumique avec des nanoparticules d'or enchâssées dans la couche active, (b) : niveaux d'énergie de la couche active P3HT:PCBM plasmoniques, (c) : diagramme à bande de la cellule, la différence entre HOMO de P3HT et LUMO de PCBM est le  $E_{gap}$  et  $V_{ap}$  : la tension appliquée

La structure du dispositif considéré est indiquée par la (Figure 1). Constituée d'un mélange : ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM (1 : 0.5 rapport en poids)/Al. La couche d'aluminium (Al) est la cathode et la couche ITO/PEDOT : PSS est l'anode. La couche de l'oxyde d'indium-étain (ITO) (100 nm) sur verre, est un oxyde conducteur transparent. Il joue le rôle d'anode dans la structure. Il collecte les trous après la séparation des excitons et le transport des charges. L'ITO est un semi-conducteur qui est composé d'un mélange de 90 % d'oxyde d'indium ( $In_2O_3$ ) et de 10 % d'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ). Les électrodes d'ITO sont recouvertes d'un film de poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly-(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) (20nm) déposé par spin-coating à partir d'une solution aqueuse. Le PEDOT: PSS est une couche de collecte de trous, elle limite l'électrochimie entre la couche active et l'anode. Il diminue la rugosité de la surface d'ITO [120]. Le PEDOT favorise le transport des trous et présente l'inconvénient d'être hydrophile. La couche P3HT : PCBM (1: 0.5 ratio) (100 nm) est la couche active plasmoniques (siège de la photogénération); la proportion des nanoparticules d'or varie de 0,5 à 2 % et un diamètre de 20 nm. Le [6,6]-phényl-C61-butyric acid méthyle ester (PCBM) est un bon accepteur d'électrons, il présente une grande stabilité chimique et une grande mobilité des porteurs de charges.

Le poly (3-hexylthiophène) régioréguliers (rrP3HT) est le donneur d'électrons, il présente de bonnes propriétés électriques (bonne mobilité de porteurs de charges), bonnes propriétés optiques et une stabilité chimique appréciable pour les dispositifs photovoltaïques organiques. La couche d'aluminium (Al (100 nm)) présente une grande rugosité de surface et collecte les électrons. La **(Figure 1b)** représente les niveaux d'énergie de la couche active P3HT:PCBM plasmoniques et la **(Figure 1C)** le diagramme à bande de la cellule, la différence entre HOMO (orbitale moléculaire la plus occupée) de P3HT et LUMO (orbitale moléculaire la plus basse) de PCBM est le  $E_{gap}$  et  $V_{ap}$  : la tension appliquée. Les différences de potentiel à l'interface électrode -couche active étant faibles, garantissent la possibilité de dissociation à l'interface avec l'hypothèse que la durée de vie des excitons est suffisante pour rencontrer un site de dissociation [7, 14, 15].

## 2-2. Taux d'absorption des photons dans la couche active plasmoniques

Nous avons utilisé le coefficient d'absorption  $p(z, \lambda)$ , pour calculer le taux d'absorption des photons dans la couche active comme suit :

$$G(z) = \int \frac{2\pi p(z, \lambda) I_{AM\ 1.5}(\lambda)}{h\nu} d\lambda \quad (1)$$

Où  $I_{AM\ 1.5}(\lambda)$  : masse d'air standard du spectre de rayonnement solaire ( $100\ mW\ C^{-2}$ ), constante de Planck,  $\nu$  : fréquence de la longueur d'onde.

Etant donné que la distribution de l'énergie optique dans les couches actives plasmoniques influe sur les performances des cellules solaires polymères, nous avons comparé les profils des différents taux d'absorption de photons calculés dans la couche active. L'équation de continuité de charge est exprimée par :

$$\begin{cases} -\frac{1}{q} \frac{dJ_n(z)}{dz} + P \cdot G(z) - (1 - P)R(z) = 0 \\ \frac{1}{q} \frac{dJ_p(z)}{dz} + P \cdot G(z) - (1 - P)R(z) = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Où  $q$  : charge de la particule,  $J_n(z)$  et  $J_p(z)$  : densité de courant des électrons et des trous,  $G(z)$ : taux d'absorption des photons,  $P$ : probabilité de dissociation des porteurs de charge et  $R(z)$ : taux de recombinaison bimoléculaire de Langevin.

Nous avons supposé  $P = 90\ %$  en condition de court-circuit en considérant les effets plasmoniques [16, 17]. Le taux de recombinaison de Langevin s'écrit :

$$R(z) = [n(z) \cdot p(z) - n_i^2](\mu_n + \mu_p) \frac{q}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \quad (3)$$

Où  $n(z)$ : densité des électrons,  $p(z)$ : densité des trous,  $n_i$ : densité intrinsèques des porteurs,  $\mu_n$  : mobilité des électrons,  $\mu_p$  : mobilité des trous,  $\varepsilon_r$  et  $\varepsilon_0$  : permittivité spatiale et statique moyenne de la couche active.

Les valeurs de  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont supposées être constantes,  $\varepsilon_r$  et  $\varepsilon_0$  sont tirées de la littérature [18, 19]. Nous avons intégré la dérive et la diffusion des porteurs de charge dans le modèle de calcul, et obtient les équations de la densité de courant  $J(z)$  pour les électrons et les trous, respectivement :

$$\begin{cases} J_n(z) = -qn(z) \cdot \mu_n E(z) + qD_n \frac{dn(z)}{dz} \\ J_p(z) = -qp(z) \cdot \mu_p E(z) - qD_p \frac{dp(z)}{dz} \end{cases} \quad (4)$$

$D_{n,p}$  : Coefficients de diffusion des porteurs de charge donnée par la **Relation d'Einstein** :

$$D_{n,p} = \mu_{n,p} k_B \frac{T}{q} \quad (5)$$

Où  $k_B$  : constante de Boltzmann,  $T$  : la température absolue.

La distribution du champ électrique  $E(z)$  est déterminée par l'**Equation** de Poisson.

$$\frac{dE(z)}{dz} = \frac{q}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} (n(z) - p(z)) \quad (6)$$

La tension intégrée  $V_{bi}$  est déterminée par :

$$\int_0^z E(z) dz = V_{ap} - V_{bi} \quad (7)$$

Où  $V_{ap}$  : la tension externe appliquée et  $z$ : l'épaisseur de la couche active.

Ce modèle théorique est validé par comparaison aux simulations numériques de la densité de courant de court-circuit avec les résultats expérimentaux de Li et al (**Figure 4, 5 et 6**) [20].

### 2-3. Méthode $\frac{J_{SC}}{V_{OC}}$ pour la détermination de la résistance en série ( $R_s$ )

La détermination de la résistance série par la méthode  $\frac{J_{SC}}{V_{OC}}$  repose sur la superposition de la densité de courant ( $J_d$ ) à l'obscurité et le photocourant ( $J_{ph}$ ) en fonction de la tension appliquée ( $V$ ). Le courant total devient :

$$J = J_d(V - J R_s) - J_{ph} \quad (8)$$

Où la tension de jonction interne ( $V_j$ ) dépend de la tension externe ( $V$ ) par la **Relation** :

$$V_j = V - J R_s \quad (9)$$

En circuit ouvert, nous avons  $J = 0$  et, donc :

$$J_{ph} = J_d(V) = J_d(V_{OC}) \quad (10)$$

Le photocourant ( $J_{ph}$ ) étant indépendant de ( $V$ ), nous pouvons identifier ( $J_{ph}$ ) à la densité de courant de court-circuit ( $J_{SC}$ ) avec une variation  $\Delta V$  de la densité de courant.

$$J_d(V - J_d R_S) = J_{SC}(\Delta V) = J_{SC}(V_{OC}) \quad (11)$$

Puisqu'il y a égalité entre les densités de courant on a :

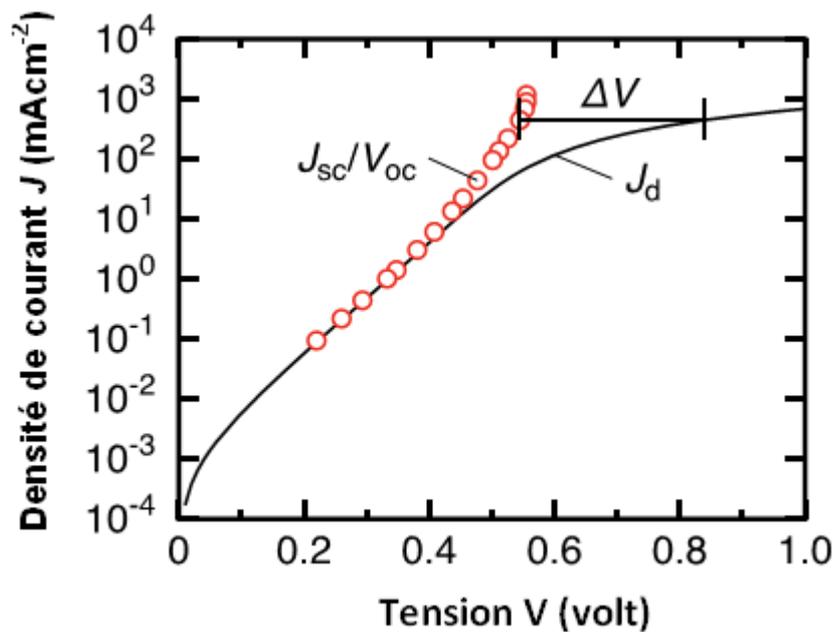
$$V - J_d R_S = V_{OC} \quad (12)$$

Enfin, la résolution de ***l'Equation 12*** donne la solution de  $R_S$

$$\text{Soit } R_S = \frac{(V - V_{OC})}{J_d} \quad (13)$$

La ***Figure 1*** illustre, la façon dont nous avons exploité ***l'Equation 13*** pour déterminer la résistance en série ( $R_S$ ) à partir de la variation de la densité de courant ( $J_d$ ) à l'obscurité en fonction de la tension ( $V$ ). Nous avons utilisé ***l'Equation 13*** comme une définition de la résistance en série ( $R_S$ ) issue de la méthode  $\frac{J_{SC}}{V_{OC}}$ , sans tenir compte nécessairement si le dispositif suit le principe de superposition. Enfin, nous avons différencié la résistance en série interne  $R_S^{int}(V)$  de la résistance en série externe ( $R_S^{ext}$ ) supposée constante, due aux interfaces couche organique / électrodes. La résistance en série totale est donnée par l'expression suivante :

$$R_S(V) = R_S^{ext} + R_S^{int}(V) \quad (14)$$



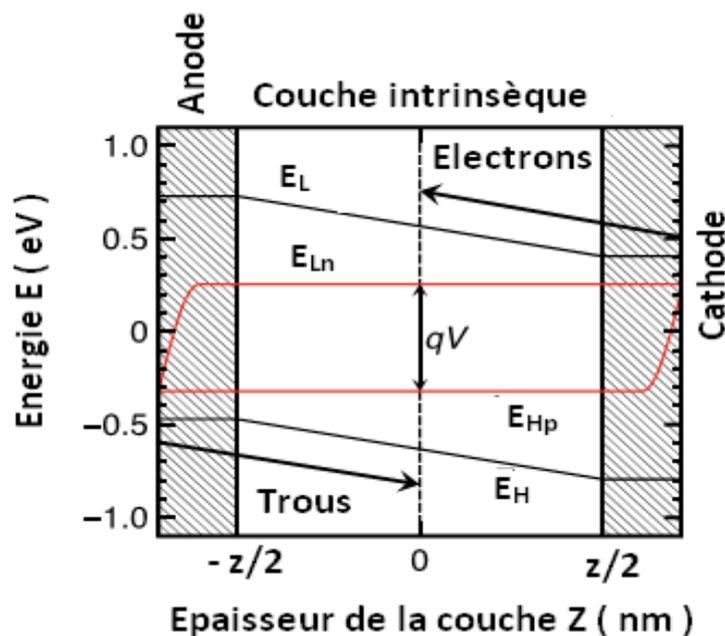
**Figure 2 :** Détermination de la résistance en série ( $R_S$ ) à partir de la différence ( $\Delta V$ ) de la tension ( $J_d$ ) à l'obscurité et de la tension  $V_{OC}$  sous différentes intensités d'éclairage à une densité de courant  $J = J_{SC}$

### 2-4. Modèle analytique

Pour le calcul de la résistance série interne ( $R_S^{int}(V)$ ) dans la cellule, nous avons modélisé un domaine d'étude représentant le diagramme à bande de la cellule avec une couche d'absorption intrinsèque plasmoniques d'épaisseur  $z$  sous illumination (**Figure 3**).  $qV = E_{Hn} - E_{Hp}$  pour le gap énergétique. Pour décrire le champ électrique ( $E$ ) dans la région centrale de la couche intrinsèque, nous avons utilisé la tension intégrée ( $V_{bi}$ ) pour renforcer l'efficacité de la cellule. Le facteur  $\beta$  est pris en compte dans l'expression de  $E$  dû aux interfaces anode /couche intrinsèque et couche intrinsèque/cathode. Donc on a :

$$E = \beta \frac{V_{bi} - V}{z} \tag{15}$$

$$\text{Avec } \frac{E_{gap}}{2} \leq \beta \leq \frac{3 E_{gap}}{2}$$



**Figure 3 :** Diagramme à bande de la cellule solaire organique avec une couche d'absorption intrinsèque d'épaisseur  $z$  sous illumination.  $E_H$  : niveau d'énergie HOMO,  $E_L$  : niveau d'énergie LUMO,  $E_{Hp}$  : niveaux d'énergie des trous et  $E_{Hn}$  : niveaux d'énergie des électrons

$\sigma_h = qp\mu_h$  : Conductivité des trous dans la bande HOMO,  $\sigma_e = qn\mu_e$  : conductivité des électrons dans la bande LUMO. Nous avons supposé que la recombinaison des électrons et des trous ait lieu au milieu de la couche intrinsèque, donc  $z = 0$  et  $n = p$ . En tenant compte du transport des électrons et des trous, la résistance série interne redevient :

$$R_S^{int} = R_e + R_h \tag{16}$$

La contribution des électrons et des trous découle de l'intégration sur la conductivité inverse.

$$\text{- Pour les électrons : } R_e = \int_0^{\frac{z}{2}} \frac{1}{q \mu_e n(z)} dt \tag{17}$$

$$- \text{ Pour les trous : } R_h = \int_{-\frac{z}{2}}^0 \frac{1}{q \mu_h p(z)} dt \quad (18)$$

Les concentrations des porteurs de charge s'écrivent :

$$n = N(T) \exp\left(\frac{E_{Hn} - E_L}{kT}\right) \quad (19)$$

$$p = N(T) \exp\left(\frac{E_H - E_{Hp}}{kT}\right) \quad (20)$$

Avec  $N(T) = N_{T_0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}$  et  $N_L T_0 = N_H T_0 = N_{T_0}$  les densités effectives [21].

Si  $n_0$  désigne la concentration intrinsèque au milieu de la couche active on a :  $n_0^2 = np$  et

$$n(z) = n_0 \exp\left(\frac{qE}{kT} z\right) \text{ et } p(z) = n_0 \exp\left(-\frac{qE}{kT} z\right) \quad (21)$$

En posant  $E_\mu = E_L - E_H$  l'énergie de la mobilité du gap, on a :

$$n_0(T) = N_{T_0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{qV - E_\mu}{2kT}\right) \quad (22)$$

En substituant les (Equation 15, 21 et 22), dans les (Equation 17 et 18) on obtient :

$$R_e(V, T) = \frac{1}{q \mu_0 N_{T_0}} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_\mu - qV}{2kT}\right) \frac{k T z}{\beta q (V - V_{bi})} \exp\left[\frac{q \beta (V - V_{bi})}{k T z} z\right]^{\frac{3}{2}} \quad (23)$$

$$R_h(V, T) = \frac{1}{q \mu_0 N_{T_0}} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_\mu - qV}{2kT}\right) \left(-\frac{k T z}{\beta q (V - V_{bi})}\right) \exp\left[-\frac{q \beta (V - V_{bi})}{k T z} z\right]^{\frac{3}{2}} \quad (24)$$

En combinant les (Equation 23 et 24) avec (Equation 14) dans (Equation 16) on obtient :

$$R_S(V, T) = R_S^{ext} + \frac{1}{q N_{T_0}} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left(\frac{E_\mu - qV}{2kT}\right) \left(\frac{1}{\mu_h} + \frac{1}{\mu_e}\right) \left(\frac{k T z}{\beta q (V - V_{bi})}\right) \left[\exp\left(\frac{q \beta (V - V_{bi})}{2k T z} z\right) - 1\right] \quad (25)$$

Pour  $V \ll V_{bi}$  on a finalement :

$$R_S(V, T) = R_S^{ext} + z \rho_{S,0}^{int}(T) \exp\left(-\frac{qV}{2kT}\right) \quad (26)$$

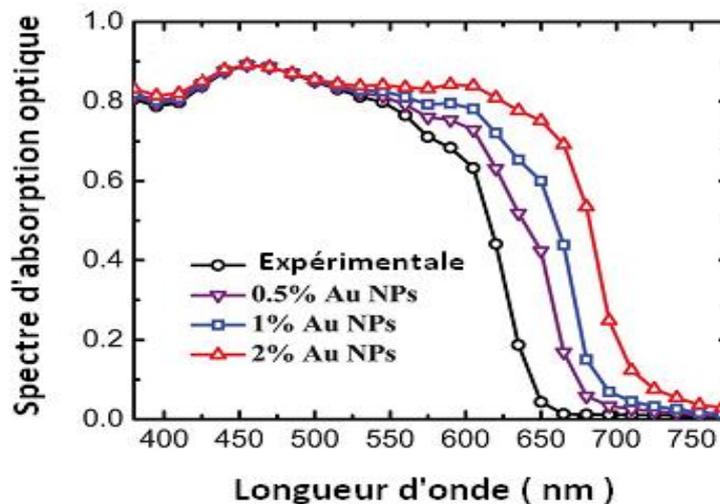
Où  $\rho_{S,0}^{int}(T)$  est déterminée par les propriétés du matériau de la couche intrinsèque et du potentiel intégré ( $V_{bi}$ ) dans le dispositif.

Il est important d'analyser l'influence des simplifications par comparaison entre notre modèle simple et les simulations physiques, comme cela sera présenté ci-dessous.

### 3. Résultats et discussion

#### 3-1. Taux d'absorption des photons et densité de photocourant

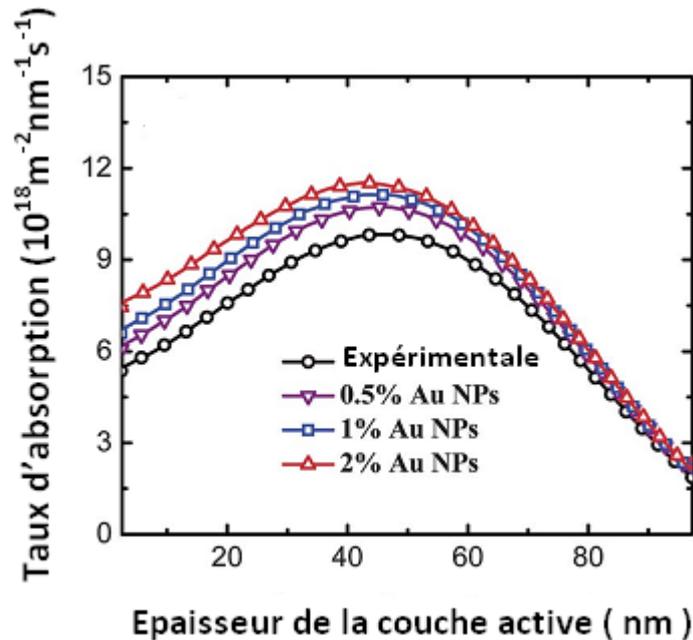
Nous avons considéré l'absorption optique dans la couche active plasmoniques. La théorie de la matrice de transfert couplée avec les équations de Maxwell est utilisée pour calculer le taux de la propagation optique dans la cellule [22]. Toutes les réfractions dans les couches sont supposées être isotropes. Les dimensions des nanoparticules sont supposées être plus petites que leur longueur d'onde. La fonction diélectrique des nanoparticules ayant un diamètre de 20 nm est calculée et utilisée dans le modèle [23]. L'indice de réfraction de la couche active plasmoniques évalué par la théorie de Bruggeman dépend de la proportion en volume des NPs d'or dans le mélange actif P3HT : PCBM [24]. La **Figure 4** montre que la couche active P3HT : PCBM plasmoniques a une bande d'absorption optique au tour de 650 nm qui se prolonge aux longueurs d'onde supérieures à 650 nm. Ce résultat indique qu'il y a une amélioration potentielle de l'absorption optique dans la couche active dû aux nanoparticules d'or dont la proportion en masse varie de 0,5 % à 2 % dans le mélange actif. Le prolongement de la bande d'absorption optique dans la couche plasmoniques, montre que l'énergie des plasmons de particules pourrait être transférée à l'énergie des photons dans le mélange avant qu'il ne soit dissipé au niveau des électrodes. Zhu et al ont prouvé ce résultat expérimentalement et montré que l'amélioration de l'efficacité d'absorption optique provient de la concentration de la lumière par champ proche plasmoniques, par résonance de plasmons de surface localisés [25]. L'amélioration de l'absorption en dessous de 650 nm est attribuée à la génération des excitons dans le semi-conducteur organique, parce que le taux d'absorption des excitons dans les semi-conducteurs organiques est généralement plus élevé que le taux de décroissance d'absorption optique des plasmons. Ce résultat a été obtenu expérimentalement par [26]. A partir de 700 nm, il y a perte de plasmons, pas d'absorption optique dans la couche active. Les nanoparticules d'or ne peut plus agir comme des sites de dissociation des excitons.



**Figure 4 :** *Spectre d'absorption de la couche active ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM (1: 0.5 rapport en poids)/Al en fonction de la longueur d'onde avec variation du taux des nanoparticules d'or*

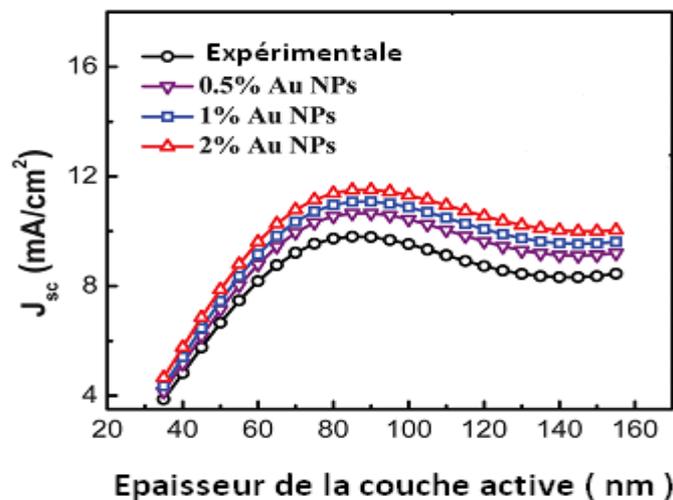
La **Figure 5** traduit l'évolution du profil du taux d'absorption des photons en fonction de l'épaisseur de la couche active. Le taux d'absorption des photons augmente lorsque le pourcentage en masse des nanoparticules d'or augmente. Typiquement, les trous dans la couche active ont une mobilité plus faible que les électrons. L'effet de l'augmentation du taux d'absorption crée plus de trous au niveau du PEDOT : PSS où ils sont extraits.

Cela réduit le nombre de trous qui sont perdus au cours du transport de charges due à la recombinaison bimoléculaire et augmente le photocourant. Ce résultat théorique est en accord avec les résultats expérimentaux D. H. Wang, qui ont montré que l'utilisation des nanoparticules métalliques avec des ratios de volume optimisés pourraient faciliter l'extraction des trous et réduire la recombinaison des porteurs [6].



**Figure 5 :** Profils du taux d'absorption des photons en fonction de l'épaisseur de la couche active plasmoniques

La **Figure 6** explique l'évolution de la densité de photocourant ( $J_{sc}$ ) en fonction de l'épaisseur de la couche active. Lorsque le taux de nanoparticules d'or augmente dans la couche active, ( $J_{sc}$ ) augmente. Ceci est attribué à l'amélioration de l'absorption optique par plasmons de particules. Les excitons photogénérés sont dissociés normalement à l'interface pour être collecter par les électrodes. Ce résultat a été obtenu expérimentalement par [20].

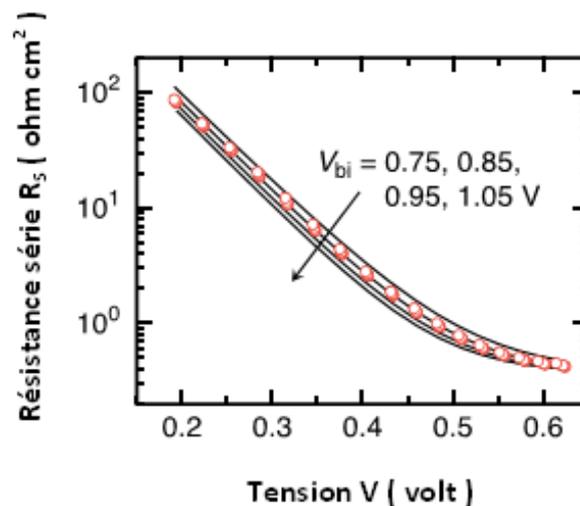


**Figure 6 :** Densité de photocourant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) en fonction de l'épaisseur de la couche active plasmoniques

### 3-2. Résistance en série ( $R_s$ )

Dans une première étape, nous avons modélisé l'influence de la tension intégrée ( $V_{bi}$ ) sur la valeur numérique de la résistance série  $R_s(V, T)$  (**Equation 25**). Cette tension intégrée est déterminée par :

$V_{bi} = \chi_p - \chi_n + E_{\mu p} - E_{ap} - E_{an}$ , avec  $\chi_p - \chi_n = 0.15 \text{ eV}$  : la différence entre l'affinité électronique des électrons et des trous,  $\beta = 0.30$ , ( $E_{ap} = 0.10; 0.15; 0.20; 0.25 \text{ eV}$ ) et ( $E_{an} = 0.25; 0.30; 0.35; 0.40 \text{ eV}$ ) : l'énergie d'activation des électrons et des trous et  $0.75 \leq V_{bi} \leq 1.05 \text{ eV}$ . Toutes les constantes utilisées dans ce travail sont tirées des références [21, 27]. En prenant  $R_s^{ext} = 0.4 \Omega \text{ cm}^2$ , nous constatons que la tension intégrée  $V_{bi}$  a seulement une petite influence sur la résistance série simulée ainsi que sur l'approche analytique donnée par (**Equation 26**). Cette expression analytique surestime légèrement l'influence de  $V_{bi}$ , mais l'influence de la variation relativement importante de  $V_{bi}$  est encore faible dans la couche intrinsèque comme on peut le voir sur la (**Figure 7**).



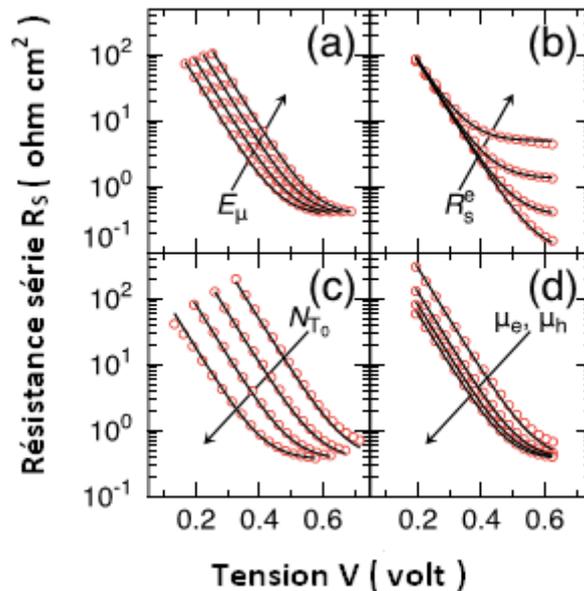
**Figure 7 :** Variation de la résistance série ( $R_s$ ) en fonction de la tension dans la couche active plasmoniques pour différentes valeurs de la tension intégrée ( $V_{bi}$ ) dérivée de (**Equation 26**). Lignes noires : résultat analytique ; Cercles rouges : simulation numérique

Deuxième étape, nous avons varié la résistance série externe et fixé les valeurs extrêmes de la tension intégrée  $V_{bi}$  dans (**Equation 25**) on a :

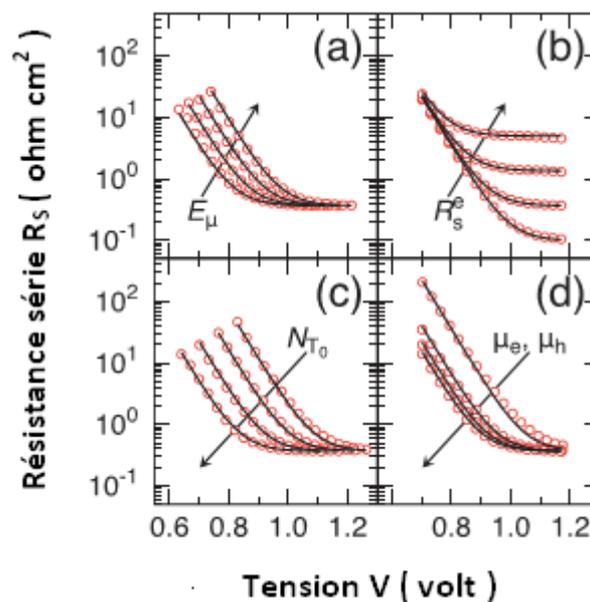
1<sup>er</sup> cas :  $V_{bi} = 0.95 \text{ V}$ ;  $E_{ap} = 0.15 \text{ eV}$ ;  $E_{an} = 0.30 \text{ eV}$  et  $\beta = 0.30$  (**Figure 8**)

2<sup>ème</sup> cas :  $V_{bi} = 1.15 \text{ V}$ ;  $E_{ap} = 0.45 \text{ eV}$ ;  $E_{an} = 0.25 \text{ eV}$  et  $\beta = 0.25$  (**Figure 9**).

Dans les deux cas, on voit que (**Equation 25**) correspond très bien aux simulations numériques. Ce qui confirme les résultats obtenus dans le cas de la (**Figure 5**). Ce qui nous révèle que, l'augmentation du taux d'absorption par effets de résonance plasmoniques de surface, augmente la tension interne dans la couche active et l'énergie d'activation des trous dans la bande HOMO. La densité de photocourant croit alors par recombinaison bimoléculaire. Donc les nanoparticules d'or sont des sites de dissociation très efficace des excitons.



**Figure 8 :** Comparaison entre les résultats de simulations numériques et l'approximation analytique de (l'équation 25). Paramètres variés dans le modèle. (a) :  $E_{\mu} = E_L - E_H = 1.15; 1.18; 1.22; 1.25\text{eV}$  l'énergie de la mobilité du gap, (b) :  $R_S^{ext} = 0.1; 0.4; 1.4; 5.0 \Omega \text{ cm}^2$  la résistance série externe, (c) :  $N_{T_0} = 1 \times 10^{18}, 5 \times 10^{18}, 2 \times 10^{19}, 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  densité effective et (d) :  $\mu_e = 10; 23; 37; 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $\mu_e = \frac{1}{3} \mu_h$  mobilités des porteurs de charge pour les électrons et les trous. Paramètres expérimentaux :  $E_{\mu} = 1.18 \text{ eV}$  ;  $R_S^{ext} = 0.4 \Omega \text{ cm}^2$  ;  $N_{T_0} = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $\mu_e = 37 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$



**Figure 9 :** Comparaison entre les résultats de simulations numériques et l'approximation analytique de (l'Equation 25). Paramètres variés dans le modèle. (a) :  $E_{\mu} = E_L - E_H = 1.65; 1.70; 1.75; 1.80\text{eV}$

*l'énergie de la mobilité du gap, (b):  $R_S^{ext} = 0.1; 0.4; 1.4; 5.0 \Omega \text{ cm}^2$  la résistance série externe, (c):  $N_{T_0} = 1 \times 10^{19}, 5 \times 10^{19}, 2 \times 10^{20}, 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  densité effective et (d):  $\mu_e = 1; 6; 10; 15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $\mu_e = \frac{1}{3} \mu_h$  mobilités des porteurs de charge pour les électrons et les trous. Paramètres expérimentaux:  $E_\mu = 1.75 \text{ eV}$ ;  $R_S^{ext} = 0.4 \Omega \text{ cm}^2$ ;  $N_{T_0} = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $\mu_e = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .  $qN_{T_0} \left( \frac{1}{\mu_h} + \frac{1}{\mu_e} \right) \approx 58 \text{ s cm}^{-1}$ : la conductivité métallique au niveau des électrodes pour une température  $T = 300 \text{ K}$*

#### 4. Conclusion et perspectives

Nous avons présenté dans ce travail, un modèle analytique pour déterminer la résistance série totale  $R_S(V, T)$  par la méthode  $\frac{J_{sc}}{V_{oc}}$  dans une cellule solaire organique standard : ITO/PEDOT: PSS/P3HT:PCBM (1:0.5 rapport en poids)/Al plasmoniques. Le profil du taux d'absorption des photons et la densité de photocourant ( $J_{sc}$ ) ont été étudiés dans le mélange actif. Le modèle analytique nous a permis de séparer la résistance dépendant de la tension interne de la couche intrinsèque de la résistance externe résiduelle. Nous avons vérifié notre modèle sur une large gamme de paramètres pertinents par rapport aux simulations numériques. Les résultats obtenus montrent que :

- La résonance plasmonique de surface localisée augmente l'absorption optique et modifie le profil du taux d'absorption des photons dans la couche active pour faciliter l'extraction des trous.
- Une amélioration potentielle de la densité de photocourant ( $J_{sc}$ ) et une redistribution de la lumière dans les couches actives par plasmons de particules.
- Le modèle analytique est en bon accord avec les simulations numériques.

Dans les prochaines publications, un modèle analytique sera élaboré pour étudier les mécanismes de dégradation intervenant dans les cellules photovoltaïques organiques, à partir des modèles qui existent dans la littérature couplés avec la transformée de Laplace.

#### **Remerciements**

*Nous remercions Ecole Doctorale Sciences des Matériaux (EDSM) et le Laboratoire de Physique du Rayonnement LPR, FAST-UAC 01BP 526. Professeur Jean CHABI OROU, Professeur Cossi Norbert AWANOU, Maître de conférence Basile KOUNOUHEWA, Dr Saliou Amoussa HOUNKPATIN et Isac MADOGNI pour avoir acceptés supporter financièrement ce travail.*

#### **Références**

- [1] - C. DE FALCO, J. W. JEROME and R. SACCO, Quantum corrected drift diffusion models: Solution fixed map and finite element approximation, J. Comp. Phys. 228 (2009) 1770-1789.
- [2] - C. W. TANG, Organic electroluminescent diodes, Appl. Phys. Lett, 51(1987) 913 – 915.
- [3] - M. A. GREEN, Y. H. K. EMERY, W. WARTA and E. D. DUNLOP, Solar Cell efficiency tables, Prog. Photovolt, 20 (2012)12-20.

- [4] - A. P. KULKARNI, K. M. NOONE, K. MUNECHIKA, S. R. GUYER and D. S. GINGER, Plasmon-enhanced charge carrier generation in organic photovoltaic films using silver nanoprisms, *Nano. Lett*, 10 (2010) 1501- 1505.
- [5] - M. XUE, L. LI, B. J. T. DE VILLERS, H. SHEN, J. ZHU, Z. YU, A. Z. STIEG, Q. PEI, B. J. SCHWARTZ and K. L. WANG, Charge-carrier dynamics in hybrid plasmonic organic solar cells with Ag nanoparticles, *Appl. Phys. Lett*, 98 (2011) 253302.
- [6] - D. H.WANG, D. Y. KIM, K.W. CHOI, J. H. SEO, S. H. IM, J. H. PARK, O. O. PARK and A. J. HEEGER, Enhancement of donor-acceptor polymer bulk heterojunction solar cell power conversion efficiencies by addition of Au nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed*, 50 (2011)5519.
- [7] - C. C. D.WANG,W. C. H. CHOY, C. DUAN, D. D. S. FUNG,W. E. I. Sha, F. X. XIE, F. HUANG and Y. CAO, Optical and Electrical Effects of Gold Nanoparticles in the active layer of Polymer Solar Cells, *J. Mater. Chem*, 22 (2012)1206-1211.
- [8] - V. KOCHERGIN, L. NEELY, C. JAO and H. D. ROBINSON, Aluminum plasmonic nanostructures for improved absorption in organic photovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett*, 98 (2011) 133305.
- [9] - N. LAGOS,M.M. SIGALAS and E. LIDORIKIS, Theory of plasmonic near-field enhanced absorption in solar cells, *Appl. Phys. Lett*, 90 (2011) 063304.
- [10] - W. E. I. SHA, W. C. H. CHOY, Y. P. CHEN and W. C. CHEW, Optical design of organic solar cell with hybrid plasmonic system, *Opt. Express*, 19 (2011) 15908-15918.
- [11] - W. E. I. SHA,W. C. H. CHOY, Y. G. LIU and W. C. CHEW, Near-Field Multiple Scattering Effects of Plasmonic Nanospheres Embedded into Thin Film Organic Solar Cells, *Appl. Phys.Lett*, 99 (2011) 113304.
- [12] - X. LI, W. C. H. CHOY, L. HUO, F. XIE, W. E. I. SHA, B. DING, X. GUO, Y. LI, J. HOU, J. YOU and Y. YANG, Dual Plasmonic Nanostructures for High Performance Inverted Organic Solar Cells, *Adv. Mater*, 24 (2012) 3046-3052.
- [13] - M. WOLF and H. RAUSCHENBACH, Series Resistance Effects on Solar cell measurement, *Adv. Energ. Convers*, 3 (1963) 455-479.
- [14] - 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, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 91 (2007) 405-410.
- [15] - J. Y. KIM, S. H. KIM, H. H. LEE, K. LEE, W. MA, X. GONG and A. J. HEEGER, New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer, *Adv. Mater*, 18 (2006) 572-576.
- [16] - S. H. PARK, A. ROY, S. BEAUPRÉ, S. CHO, N. COATES, J. S. MOON, D. MOSES, M. LECLERC, K. LEE and A. J. HEEGER, Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%, *Nat. Photon*, 3 (2009) 297-303.
- [17] - M. M. MANDOC, L. J. A. KOSTER and P. W. M. BLOM, Optimum charge carrier mobility in organic solar cells, *Appl. Phys. Lett*, 90 (2007) 133504.
- [18] - V. D. MIHAILETCHI, H. XIE, B. DE BOER, L. KOSTER and P. BLOM, Charge transport and photocurrent generation in poly (3-hexylthiophene): methanofullerene bulk-heterojunction solar cells, *Adv. Funct. Mater*, 16 (2006) 699-708.
- [19] - V. D. MIHAILETCHI, H. XIE, B. DE BOER, L. M. POPESCU,J. C.HUMMELEN, P. W. M. BLOM and L. J. A. KOSTER, Origin of the enhanced performance in poly (3-hexylthiophene): [6, 6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer, *Appl. Phys. Lett*, 89 (2006) 12107-12107.
- [20] - G. Li, V. SHROTRIYA, Y. YAO and Y. YANG, Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene), *J. Appl. Phys*, 98 (2005) 043704.
- [21] - B. E. PIETERS, H. STIEBIG, M. ZEMAN and R. A. C. M. M. VAN SWAAIJ, Determination of the mobility gap of intrinsic  $\mu\text{c-Si:H}$  in p-i-n solar cells, *J. Appl. Phys*, 105 (2009) 044502.

- [22] - M. BORN and E. WOLF, Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference, and Diffraction of Light 7th edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1999).
- [23] - E. D.PALIK, Handbook of Optical Constants of Solids, Academic, New-York, (1985).
- [24] - D. A. G. BRUGGEMAN, Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen, I-Dielektrizitatskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen, Ann. Phys. (Leipzig), 24 (1935) 636-679.
- [25] - J. ZHU, M. XUE, H. SHEN, Z. WU, S. KIM, J. HO, A. H. A. B. ZENG and K. L. WANG, Plasmonic effects for light concentration in organic photovoltaic thin films induced by hexagonal periodic metallic nanospheres, Appl. Phys. Lett, 98 (2011) 151110.
- [26] - H. A. ATWATER and A. POLMAN, Plasmonics for improved photovoltaic devices, Nat. Mater, 9 (2010) 205-213.
- [27] - A. MICCO, M. PISCO, A. RICCIARDI, L. V. MERCALDO, I. USATII, V. L. FERRARA, P. D. VENERI, A. CUTOLO and A. CUSANO, Plasmonic Light Trapping in Thin-Film Solar Cells Impact of Modeling on Performance Prediction, Materials, 8 (2015) 3648-3670.