

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT : ELECTRONIQUE
N° : ME



DOMAINE : SCIENCES ET
TECHNOLOGIE
FILIERE : ELECTRONIQUE
OPTION : MICRO-ELECTRONIQUE

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

**Par : Djerboua Nour el houda
Bettiche Hadjila**

Intitulé

**Amélioration de l'absorption d'une cellule
photovoltaïque par le biais de clusters
métalliques intégrés**

Soutenu devant le jury composé de:

HOCINI abdesselem.	Université de M'sila	Président
ZOUACHE tarek	Université de M'sila	Rapporteur
BOURAS mounir	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019 /2020

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu, car il nous a donné la force, le courage et la volonté qui nous ont permis de mener à bien cet humble travail. Je remercie les superviseurs de Dr. Tarek ZOUACHE pour son aide, son enthousiasme et ses efforts pour mener à bien ce modeste travail.

Mes remerciements iront également aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce modeste travail.

J'adresse également mes remerciements et ma gratitude à Tarek Tahiri, Imane Chergui et Makki Abd Alhak Qui ont tenu à nous soutenir et à nous aider tout au long de la période de travail.

Enfin, nous exprimons notre remerciement à tous qui ont contribués de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

DÉDICACES

Nous remercions Dieu, le Tout-Puissant, qui a réussi à mener à bien cette recherche scientifique et qui nous a inspiré santé, bien-être et détermination.

Dieu merci beaucoup

A tous ceux qui m'ont donné tout ce qu'il possède pour que je puisse réaliser ses espérances pour lui à mon père, " Mohammad " que Dieu le protège et prenne soin de lui, à la source de tendresse " Khadija ", qui a été mon soutien pendant l'adversité et sa revendication a été un succès pour moi, et pour mes chers frères, que Dieu les protège et prenne soin d'eux.

Je n'oublie pas mon ami proche et ceux qui ont participé avec moi à la réalisation de ce mémorandum, «Bettiche Hadjila», que Dieu illumine son chemin, si Dieu le veut.

En me dédiant en particulier à celui qui a eu le plus grand mérite de terminer ce travail à mon honorable superviseur et professeur, le Dr Tarek Zouache

Chaque professeur m'a soutenu et m'a appris de l'école primaire à l'université en général et au département microélectronique en particulier.

A tous ceux-là je donne mes salutations

Nour el houda

DÉDICACES

Mon parcours universitaire est arrivé à sa fin, et maintenant je termine vigoureusement mes recherches supérieures.

Je suis reconnaissant à tous ceux qui ont eu une faveur dans ma carrière et qui m'ont aidé, même avec facilité.

A ceux qui n'ont ménagé aucun effort pour toujours me plaire, "ma mère bien-aimée",
Et à mon cher père, qui m'a toujours poussé en avant pour réaliser ce que je voulais.

À mon professeur et mes superviseurs, le Dr Zouache Tarek, que Dieu le protège, qui a eu le mérite de terminer ce travail et qui m'a donné la confiance et le soutien nécessaires pour arriver ici.

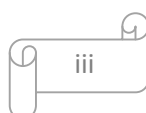
À mes chers frères, que Dieu les protège et prenne soin d'eux. À tous mes amis, et en particulier à ma très chère amie "Amrouche Melek", qui a été mon soutien à chaque étape de l'élaboration de ce mémoire.

Bien sûr, je n'oublie pas qui j'ai partagé avec moi et qui a participé à la réalisation de ce mémorandum, ma chère amie Nour El-Houda Djerboua, à qui je lui souhaite bonne chance.

À tous les professeurs du Collège de Technologie et à tous mes collègues du
Département de Microélectronique

Je vous dédie toutes mes recherches supérieures.

Bettiche Hadjila



Sommaire		iv
Résumé	viii
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xi
Introduction générale	1

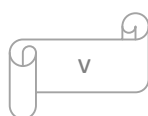
Chapitre 1 : Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques

I-1-	Introduction.....	5
I-2-	Définition.....	5
I-3-	Spectre solaire.....	5
I-4-	Les conditions standards d'illumination des cellules photovoltaïques.....	6
I-5-	Effet photovoltaïque.....	8
I-5-1-	Absorption des photons- Génération des excitons.....	9
I-5-2-	Diffusion des excitons.....	10
I-5-3-	Dissociation des excitons.....	10
I-5-3-1-	Cellule de type Schottky.....	10
I-5-3-2-	Jonction donneur/accepteur.....	11
I-5-4-	Transport et collection des charges vers les électrodes.....	12
I-6-	Coefficient d'absorption.....	13
I-7-	Topo sur les différentes technologies existantes.....	14
I-7-1-	Filières silicium.....	15
I-7-2-	Filières CIS et CdTe (les chalcogénures).....	15
I-7-3-	Cellules III-V multi jonctions.....	16
I-7-4-	Cellules solaires hybrides à colorants (ou cellules de Grätzel)...	16
I-7-5-	Filière organique : un saut technologique potentiel.....	17
I-8-	Mécanismes généraux dans les cellules photovoltaïques organiques.....	18
I-8-1-	Les polarons.....	18
I-8-2-	Les excitons.....	19

I-8-3-	Caractéristique courant-tension $I(V)$	20
I-8-3- 1 -	Courant de court-circuit J_{cc}	21
I-8-3- 2	Tension à circuit ouvert V_{co}	21
I-8-3- 3	Facteur de forme FF	21
I-8-3- 4	Rendement quantique externe EQE	22
I-8-3- 5	Rendement de conversion en puissance η	23
I-8-3-6	Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque organique	23
I-9-	Architecture d'une cellule solaire organique	24
I-9-1-	Structure monocouche.....	24
I-9-2-	Structures bicouches.....	24
I-9-3-	Structure à hétérojonction volumique.....	25
I-9-4-	Structure P-I-N.....	26
I-9-5-	Cellules tandems.....	27
I-10-	Conclusion.....	28

Chapitre II : Les plasmoniques pour la photovoltaïque

II-1-	Introduction.....	30
II-2-	Plasmonique dans le photovoltaïque.....	30
II-3-	Plasmons de surface propagatifs.....	30
II-4-	Plasmons de surface localisés.....	34
II-4-1-	Diffusion de la lumière.....	36
II-4-2-	Exaltation du champ proche.....	38
II-4-3-	Paramètres clés.....	39
a.	La nature des nanostructures.....	40
b.	La taille des nanostructures.....	41
c.	La forme des nanostructures.....	42
d.	La densité des nanostructures.....	43
e.	Le milieu environnant.....	44
II-5-	Effet de plasmon de surface.....	45
II-6-	Conclusions.....	48



**Chapitre III : Simulation des cellules solaires tandems
organiques avec clusters métalliques incorporés : résultats et
discussions**

III-1-	Introduction.....	50
III-2-	Préparation des électrodes de la cellule.....	50
III-2-1-	Cathode ITO/PEDOT : PSS.....	50
III-2-2-	Anode d'argent.....	50
III-3-	Structure étudiée.....	50
III-3-1-	Absorption de la cellule photovoltaïque originale sans clusters....	51
III-3-2-	Absorption de la cellule photovoltaïque munie de la couche intermédiaire de clusters d'argents.....	54
A-	Optimisation du rayon des clusters.....	54
A-1-	Considération du cas d'un seul cluster	54
A-2-	Optimisation en fonction de la distance entre clusters.....	58
A-3-	Spectre d'absorption de la cellule optimisée.....	60
III-4-	Résultats et discussions.....	61
III-5-	Conclusion.....	62
IV-	Conclusion générale.....	64
	Bibliographies.....	66

Résumé

L'énergie portée par la lumière du soleil représente sans conteste l'une des sources d'énergie les plus abondantes sur terre. Pourquoi alors ne pas l'utiliser pour la génération de l'énergie électrique nécessaire pour notre vie quotidienne, c'est le rôle des cellules solaires. Il existe deux catégories de cellules solaires : les cellules à base de semi-conducteurs inorganiques (cellules inorganiques) et les cellules à base de semi-conducteurs organiques (cellules organiques). Les cellules organiques pourraient alimenter les appareils nomades tels que les téléphones et les ordinateurs portables et de remplacer la technologie des traditionnelle des cellules photovoltaïques inorganiques coûteuse pour la fabrication des panneaux solaires destinés aux habitations notamment. L'une des alternatives utilisées pour augmenter l'absorption des photons dans les zones d'absorptions utiles des cellules photovoltaïques organiques consiste à utiliser l'exaltation du champ électromagnétique à l'interface entre un métal et la couche organique. Le principe est de faire résonner les électrons du métal à l'interface métal/diélectrique, par son excitation par un faisceau lumineux incident. Les applications qui en découlent sont regroupées sous le terme de plasmonique. Ce présent travail entre dans ce contexte.

Mots clés : Effet photovoltaïque, cellules photovoltaïque en tandem, cellules photovoltaïque organique, taux d'absorption, résonance plasmonique de surface (SPR).

Liste des figures :

- Figure I-1 :** le spectre solaire AM0, AM1.5G(Global) et AM1.5D(Direct),
Obtenus par le standard ASTM G173-03¹[10].....
- Figure I-2 :** Effet PV dans (a) une jonction p-n simple et (b) multi jonctions [9]....
- Figure I-3 :** Diagramme énergétique de l'interface donneur /accepteur [12].....
- Figure I-4:** Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour le silicium cristallin (c-Si) [39], le silicium amorphe type-n (a-Si(n)) [40], l'arséniure de gallium (GaAs) [41], le phosphore de gallium (GaP) [41] et le germanium (Ge) [41].....
- Figure I-5 :** rendements photovoltaïque records 2009 AM1.5 Spectrum (1000W/m²)
A 25°C (ICE 60904-3:2008, ASTMG-173-03-Global) [42].....
- Figure I-6 :** Chargeur solaire portatif (à gauche) et cellules solaires transparentes développées par la société Konarka Technologies [56].....
- Figure I-7 :** Bandes polaroniques dans le schéma de bandes.....
- Figure I-8 :** caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.....
- Figure I-9 :** schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.....
- Figure I-10:**Cellule solaire P-I-N. avec le record de 5,9% [73].....
- Figure I-11 :** première cellule organique en tandem réalisée par Hiramoto [76].....
- Figure II -1 :** Illustration de la propagation d'un plasmon de surface délocalisé à une interface entre un film métallique plan et un matériau diélectrique.....
- Figure II -2 :** Grandeurs caractéristiques de Plasmons de surface délocalisés se propageant à une interface Ag/Air, calculées à partir des indices optiques reportés par Johnson et Christy [79]. (a) Relation de dispersion. La ligne de lumière est représentée en noir, et la fréquence de résonance est indiquée. (b) Longueur de propagation des PSP. À partir de la longueur d'onde correspondant à la résonance, celle-ci augmente grandement. (c).....
- Figure II -3 :** Illustration de l'excitation d'un plasmon de surface localisé et de l'oscillation du gaz d'électron libre.....

Figure II -4 : Schématisation des processus de diffusion de la lumière incidente par des Plasmons de surfaces localisés lorsque les nano-objets les supportant sont situés (a) en face avant et (b) en face arrière d'une couche semi-conductrice. La rediffusion se fait préférentiellement vers le milieu de plus forte permittivité, et l'ajout un réflecteur en face arrière permet un passage multiple de l'onde dans la couche active.....

Figure II -5 : Schématisation de l'exaltation du champ proche par les Plasmons de surface localisés au voisinage de nanoparticules métalliques. Les particules métalliques sont ici représentées à la jonction p_n d'une couche semi-conductrice.....

Figure II -6: Sections efficaces normalisées d'une nanoparticule sphérique unique de 100 nm de diamètre t dans l'air. On considère ici deux métaux nobles : (a) Ag et (b) Au.....

Figure II -7: Sections efficace de diffusion, d'absorption et d'extinction normalisées (Respectivement Q_{diff} , Q_{abs} et Q_{ext}), calculées via l'application de la théorie de Mie, pour une nanoparticule d'Ag de (a) 20 nm et de (b) 100 nm de diamètre placée dans l'air. (c) Section efficace d'extinction normalisée d'une même nanoparticule d'Ag dans l'air pour différents diamètres.....

Figure II -8 : Spectres d'absorption expérimentaux de solutions colloïdales de nano cylindres d'or. Plusieurs facteurs de forme (F/F) pour les nano cylindres sont considérés (de 1.8 à 5.2), et le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de nanoparticules sphériques d'or est aussi représenté à titre de comparaison. Pour tous les cylindres deux modes de résonance sont observés : le mode transverse (noté T) qui apparaît aux plus faibles longueurs d'onde et le mode longitudinal (noté L) pour les plus grandes. Le mode transverse est aligné avec la résonance de la sphère. Les données sont extraites de la Réf. [105].....

Figure II -9: Section efficace d'extinction normalisée Q_{ext} d'une nanoparticule sphérique d'Ag placée dans différents milieux environnants.....

Figure II -10 : Schéma de la localisation des charges et du champ électromagnétique générée par des Plasmon de surface se propageant sur une interface ϵ_1/ϵ_2 pour une onde polarisée TM. La dépendance exponentielle de la composante du champ E_z est représentée à droite [110].....

Figure II -11 : Description du processus plasmonique : "l'écartement" entre le nuage électronique et les cœurs ioniques sont engendrés par le champ électromagnétique incident.....

Figure III-1 : Structure de la cellule photovoltaïque en tandem étudiée.....

Figure III-2 : Emplacement du moniteur de mesure d'absorption.....

Figure III-3: -a)- Taux d'absorption des cellules relevés au niveau du moniteur M_1 pour les cas d'études précédents sans clusters. b)- Représentation détaillés des taux d'absorption des cellules sans clusters.....

Figure III-4 : Représentation de la couche introduite de clusters d'argent.....

Figure III-5: Représentation de la couche introduite avec un seul cluster d'argent.....

Figure III-6: Le tau d'absorption en fonction du rayon des clusters pour la cellule 1 correspondante à la structure 1.....

Figure III-7:représentation plus détaillée de la figure III-6.....

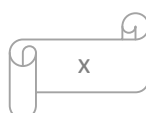
Figure III-8: spectre d'absorption de la structure 1 pour $R = 0.002625$

Figure III-9:Les taux d'absorptions des quartes structures précédentes pour le rayon $R = 0.002625$ ($2R=0.00525$).....

Figure III-10: Représentation de la couche introduite avec un seul cluster d'argent...

Figure III-11: Optimisation du rayon de cluster pour la structure 1, pour un pas di de 0.55.....

Figure III-12: -a, b : Les taux d'absorptions des quartes structures précédentes pour le rayon $R = 0.00225$ ($2R=0.0045$).....



Liste des tableaux :

Tableau III-1 : Absorption de la cellule sans clusters d'Argent pour les quarts cas considérés.....

Tableau III-2 : Les Taux d'absorption des quarts structures en présence d'un seul cluster.....

Tableau III-3: Les taux d'absorptions des structures contenant une chaine de 7 clusters optimisé.....

Tableau III-4: Les résultats de la comparaison des taux d'absorptions pour différentes structures avant et après les améliorations.....

Introduction générale

Introduction générale

L'énergie portée par la lumière du soleil représente sans conteste l'une des sources d'énergie les plus abondantes sur terre. Face aux défis majeurs que doivent relever nos sociétés - amenuisement des ressources naturelles et émissions excessives de gaz à effet de serre -, exploiter cette énergie constitue une solution attrayante. Or, pour s'en servir, l'homme a besoin de la convertir sous une forme qui lui est utile, comme l'électricité. La découverte de l'effet photovoltaïque date de 1839 [1,2] et son explication par Albert Einstein, dans le cadre de l'effet photoélectrique, de 1905 [3]. Mais ce n'est qu'en 1954 et grâce à la mise au point de la jonction PN que la première cellule photovoltaïque moderne apparaît [4]. Après cette découverte il est maintenant intéressant de mettre au point des panneaux photovoltaïques économiques.

Il existe deux catégories de cellules solaires : les cellules à base de semi-conducteurs inorganiques (cellules inorganiques) et les cellules à base de semi-conducteurs organiques (cellules organiques). Les cellules inorganiques possèdent de bons rendements de conversion en énergie mais elles sont coûteuses à cause des procédés employés pour leurs réalisations. Les cellules organiques possèdent de nombreux avantages tels que la possibilité de réaliser des cellules semi-transparentes et le poids (matière plastique en couche mince). En contre partie, elles présentent de faibles rendements. On trouve les semi-conducteurs organiques également dans les OLED (technologie qui remplacera sûrement un jour la technologie classique des téléviseurs) et dans les transistors organiques. Les semi-conducteurs organiques, de part leurs propriétés (électroluminescence, poids,...) permettront sûrement de voir apparaître une électronique ultralégère de forte autonomie : ordinateur portable avec écran OLED, panneau solaire organique et batterie en polymères ! [5]

Les cellules organiques pourraient alimenter les appareils nomades tels que les téléphones et les ordinateurs portables comme évoqué dans le précédent paragraphe ainsi que remplacer la traditionnelle technologie des cellules photovoltaïques inorganiques onéreuse pour la fabrication des panneaux solaires destinés aux habitations notamment. Actuellement, le marché des cellules photovoltaïques propose uniquement des cellules photovoltaïques inorganiques, les rendements sont de 10 % pour les cellules photovoltaïques à silicium amorphe et de 16 % pour les cellules à base de silicium cristallin notamment. Aujourd'hui, de nombreux laboratoires tentent d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques organiques. Ces dispositifs devraient permettre à brève échéance d'obtenir des cellules solaires à faibles coûts du fait que les

procédés utilisés sont à basses températures. Parmi les améliorations à apporter à celles-ci, on peut citer l'augmentation de leurs durées de vie et de leurs rendements. [5]

L'optimisation des épaisseurs des couches des cellules photovoltaïques est une méthode efficace pour augmenter l'absorption optique dans la couche photo active. D'autres méthodes peuvent être utilisées comme le guidage ou le piégeage de la lumière dans les couches photo actives. Ainsi, la nano structuration dans le plan des couches de la cellule photovoltaïque peut permettre dans certaines conditions d'obtenir du guidage de la lumière dans les couches photo actives [6, 7,8]. Une autre alternative pour augmenter l'absorption des photons dans la zone d'absorption utiles des cellules photovoltaïques organiques consiste à utiliser l'exaltation du champ électromagnétique à l'interface entre un métal et la couche organique. Le principe de cette exaltation repose sur la résonance des électrons du métal à l'interface métal/diélectrique, cette résonance peut être excitée par un faisceau lumineux incident. Les applications qui en découlent sont regroupées sous le terme de plasmonique Aujourd'hui le développement des nanotechnologies a rendu possible l'intégration de l'effet plasmon dans des applications technologiques variées telles que les circuits photoniques ou les détecteurs chimiques par exemple [6]...

Dans ce manuscrit, la première partie comprend une étude bibliographique des technologies photovoltaïques organiques couvrant le fonctionnement de cette technologie et les concepts d'architectures en cellules simples et tandem.

Dans le but d'augmenter l'efficacité d'absorption des photons dans les cellules photovoltaïques organiques, nous détaillerons dans le deuxième chapitre les principes de l'excitation des plasmons de surface et son effet sur leurs rendements d'absorption photoniques.

Finalement et en troisième et dernier chapitre nous allons simuler une cellule tandem ITO/CuPc/PTCBI/CuPc/PTCBI/Ag grâce au logiciel RSoft-Fullwave, pour monter l'efficacité des plasmon de surface issue de cluster métalliques d'argent, intégrés aux seins cette cellules tandem, sur les taux d'absorption de ses couches actives.

Chapitre I : Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques

I-1- Introduction

Les cellules solaires ont pour rôle de convertir directement le rayonnement lumineux (rayonnement électromagnétique provenant du soleil ou autre) en électricité. Elles s'appuient pour cela sur le phénomène photovoltaïque. On peut décomposer ce phénomène en trois catégories : l'absorption de la lumière dans le matériau, le transfert d'énergie des photons aux charges électriques et la collecte des charges.

Dans ce chapitre, on va faire une présentation des cellules et matériaux photovoltaïques. Nous montreront aussi au cours de ce chapitre leurs principe de fonctionnement, les conditions standards d'illumination des cellules photovoltaïque, effet photovoltaïque ainsi les différentes filières photovoltaïques. Et on fin se focalisera sur l'étude des cellules photovoltaïque à semi-conducteurs organique.

I-2- Définition

Une cellule photovoltaïque convertit une partie de l'énergie solaire en énergie électrique. Une cellule photovoltaïque est donc un transducteur qui, dans la majorité des cas, utilise le rayonnement solaire. Il semble par conséquent intéressant de s'intéresser tout d'abord au générateur de ce rayonnement : le Soleil. Les normes utilisées par l'industrie photovoltaïque seront ensuite introduites et seront suivis par la présentation du fonctionnement des dispositifs. Nous détaillerons ensuite les mécanismes conduisant à la génération d'un courant par une cellule photovoltaïque organique. Le circuit équivalent couramment utilisé pour modéliser ce type de cellule sera présenté ainsi que les paramètres utilisés pour caractériser une cellule solaire. Il existe différentes structures de ces composants organiques. Les structures les plus remarquables seront présentées avant d'aborder un état de l'art sur ce type de cellules solaires [5].

I-3- Spectre solaire

Jusqu'au début du XXe siècle, la lumière était considérée seulement comme une onde électromagnétique. Mais certains phénomènes n'ont pas été expliqués dans le cadre de cette théorie ondulatoire, comme l'effet photoélectrique par exemple. En 1900 Planck a

propose une nouvelle approche attestant que la lumière est composée des paquets d'énergie, appelés ultérieurement photons par Einstein, ou chaque paquet d'énergie est lié à une longueur d'onde par la relation

$$E_{\text{photon}} = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (\text{I}_1)$$

Où h est la constante de Planck ($6.626.10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$), c est la vitesse de la lumière ($2.998.10^8 \text{m/s}$), et λ est la longueur d'onde [m]. Ensuite, De Broglie a introduit la notion conciliante de la dualité de la lumière ou elle peut être considérée à la fois comme des corpuscules (paquets d'énergie) et comme une onde électromagnétique, ou les deux aspects sont liés par :

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{I}_2)$$

Où p est la quantité du mouvement d'un corpuscule. Dans le domaine du PV, on s'intéresse au deuxième aspect, qui atteste que la lumière se propage sous forme de paquets d'énergie appelés photons. La Figure I-1 montre l'intensité de la lumière émise par le soleil en fonction de la longueur d'onde, que l'on appelle l'irradiante du spectre solaire [9].

I-4-Les conditions standards d'illumination des cellules photovoltaïques

L'industrie photovoltaïque a développé deux, et seulement deux, distributions spectrales solaires standards avec l'organisation américaine American « Society for Testing and Matériels (ASTM) », la recherche gouvernementale et différents laboratoires [2]. Ces deux distributions définissent un spectre du rayonnement incident de façon normale au capteur et un spectre du rayonnement provenant de l'hémisphère situé devant le capteur. Ces deux définitions sont référencées dans le document ASTM G-173-03. Les mesures qui ont permis d'établir ces normes ont été réalisées aux Etats-Unis, l'angle entre le rayonnement et la normale à la Terre était de $48,19^\circ$. Le rayonnement incident parcourt une certaine distance dans l'atmosphère conduisant à des pertes plus ou moins importantes suivant l'angle d'incidence. Une appellation a été introduite afin de distinguer les rayonnements selon leur incidence. Cette appellation est notée AM m (AM signifie Air Mass) et m vaut 1,5 dans le cas des normes citées ci-dessus. On parle alors de rayonnements AM 1.5 et AM

1.5G (G pour global) quand on veut caractériser les cellules dans les conditions standards de l'industrie. Le rayonnement AM1.5 est le rayonnement incident de façon normale au capteur, il est mesuré en utilisant un cylindre. Le rayonnement AM1.5G est le rayonnement provenant de l'hémisphère situé devant le capteur [5].

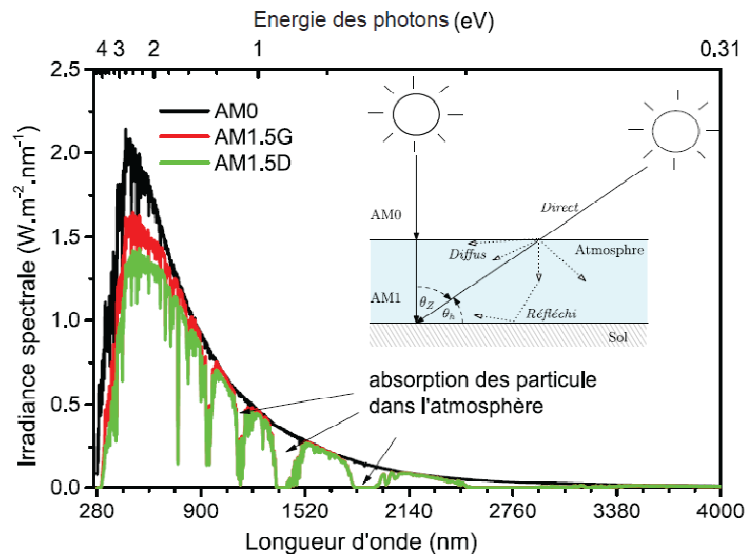


Figure I-1 : le spectre solaire AM0, AM1.5G(Global) et AM1.5D(Direct),
Obtenus par le standard ASTM G173-03¹[10]

Dans son parcours au cours de la journée et au cours de l'année, les rayons du soleil traversent plusieurs couches de l'atmosphère, ce qui modifie l'irradiance spectrale solaire suivant la position dans le globe. Ceci est estimé par la masse d'air traversée, AM (Air Mass en anglais), qui est calculée par [5]:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta_z)} = \frac{1}{\sin(\theta_h)} \quad (I_3)$$

Où θ_z et θ_h sont les angles d'incidence par rapport au zénith et par rapport à l'horizon, respectivement. La Figure I -1, montre le spectre AM1.5, qui correspond à un angle $\theta_z = 48, 2^\circ$, a été choisi comme le spectre solaire standard pour les tests des cellules solaires et la mesure des rendements est basée sur ce spectre. Les lettres G et D désignent le faisceau lumineux global et le faisceau lumineux direct, respectivement. Le faisceau global prend en compte les faisceaux lumineux réfléchis par le sol ou diffusés par les nuages ou autres particules dans l'air, alors que le faisceau direct est celui qui arrive directement au travers l'atmosphère. AM1.5D est utilisé pour les tests des cellules solaires sous concentration.

AM0 signifie que la masse d'air est nulle, c'est-à-dire le spectre solaire en dehors de l'atmosphère [5]

I -5- Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque (ou photoélectrique) a été découvert pour la première fois en 1839 par Becquerel en observant le passage du courant électrique entre deux électrodes quand on les expose à la lumière. Le passage d'un courant n'était qu'à partir d'un seuil de fréquence indépendamment de l'intensité de la lumière. Ce phénomène n'a été compris qu'en 1905 quand Einstein et Planck ont présenté le principe du photon. L'effet PV est la transformation de l'énergie de la lumière en énergie électrique.

Pour les semi-conducteurs, quand un photon arrive sur un matériau, deux possibilités s'imposent : s'il a une énergie plus faible que l'énergie de gap (E_g), dans ce cas le matériau est transparent pour ce photon, mais s'il a une énergie équivalente ou supérieure à E_g , il sera absorbé et une paire électron-trou sera créée. Si l'on arrive à séparer cette paire électron-trou et collecter les porteurs avant qu'ils ne se recombinent, on obtient un courant électrique. En général, la séparation d'une paire électron-trou est faite grâce à une jonction p-n qui crée un champ électrique séparant les porteurs libres. La Figure I-2(a) montre une image expliquant l'effet PV dans les semi-conducteurs. Les photons ayant une énergie très supérieure au E_g donnent lieu à un excès d'énergie pour les électrons. Cette énergie excessive sera perdue sous forme de chaleur, ce qu'on appelle la thermalisation. C'est-à-dire que l'énergie du photon absorbé n'a pas été totalement convertie en énergie électrique. Pour cette raison, un concept d'empiler plusieurs jonctions p-n avec différents E_g (multi jonctions) peut surmonter cette problématique et convertir le maximum d'énergie optique en énergie électrique, comme montre dans la Figure I-2 (b) [9].

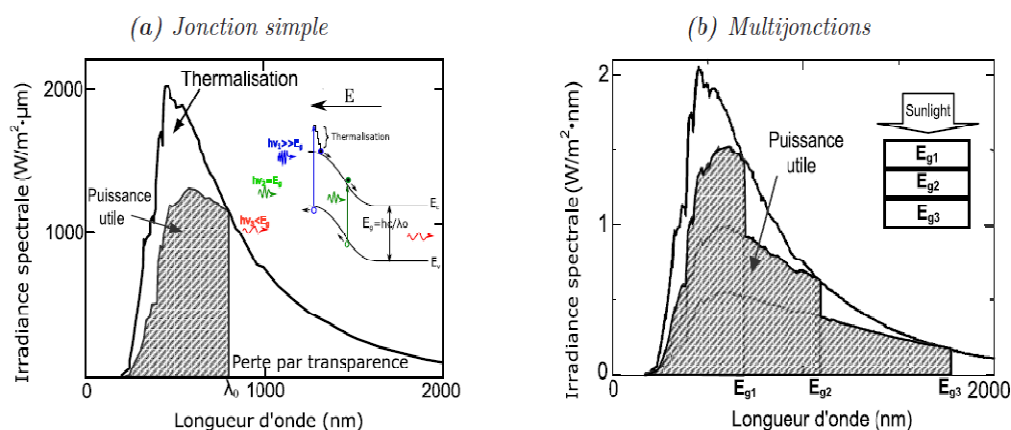


Figure I-2 : Effet PV dans (a) une jonction p-n simple et (b) multi jonctions [9]

I -5-1-Absorption des photons- Génération des excitons

La création d'excitons consécutive à l'absorption de photons est une étape fondamentale dans l'opération d'une cellule solaire. L'absorption de photons dans un semi-conducteur organique se traduit par la transition d'un électron de la HOMO vers le niveau LUMO qui entraîne l'apparition d'un trou (dans la HOMO) qui reste lié à l'électron (dans la LUMO) par une attraction coulombienne. Le couple électron-trou, électriquement neutre, est appelé exciton. Cela signifie que l'excitation induite par l'absorption de la lumière ne conduit pas directement à la création de porteurs de charges électriques libres. Il existe deux type de excitons : les excitons de type Fränkel et les excitons de type Mott Wannier. Le premier, proposé par J. Fränkel, consiste à un couple électron-trou confiné dans la même unité moléculaire 64. Dans le cas où le couple électron-trou peut être séparé par une distance plus grande que la distance moléculaire, nous parlerons alors d'exciton de type Mott-Wannier 65. Il est à noter que dans les matériaux organiques, les excitons sont le plus souvent considérés comme étant de type Fränkel 66,67. Pour 40 les polymères semi-conducteurs, il existe aussi l'exciton intra-chaîne et l'exciton inter-chaîne. Le premier terme indique que la charge (paire électron-trou) se localise sur une même chaîne de polymère alors que le dernier indique que la charge se trouve sur différentes chaînes de polymère 68-70.

L'exciton étant par essence électriquement neutre, il ne transporte pas de courant et son déplacement n'est pas fonction du champ électrique. Pour produire du courant dans le cas de cellules solaires, il faudra donc trouver un moyen pour dissocier les excitons créés par

l'absorption de la lumière solaire. Cette séparation nécessite une énergie supérieure à l'énergie de liaison de la paire électron-trou. Dans les semi-conducteurs organiques, cette énergie de liaison est fonction du matériau et peut varier de 0,1 eV à 1,4 eV [71-80]. De fait, à température ambiante, aucune dissociation thermique n'est envisageable contrairement aux semi-conducteurs inorganiques dont l'énergie de liaison des excitons n'est que de quelques MeV [11].

I -5-2- Diffusion des excitons

Nous venons de voir que pour produire du courant à partir des semi-conducteurs, il est impératif de dissocier les excitons avant qu'ils ne s'annihilent (recombinaison de la paire électron-trou). Idéalement, tous les excitons doivent atteindre un site de dissociation. La distance maximale des sites de dissociation des lieux de création des excitons ne doit donc pas excéder leur longueur de diffusion LD . LD est fonction de la vitesse de déplacement des excitons et de leur durée de vie. Cette grandeur varie en fonction des matériaux et dans les matériaux organiques répertoriés dans la littérature on relève des valeurs de l'ordre de 5 à 20 nm [66,81-89]. Dans certains cas, les phthalocyanines et les pérylènes, les excitons peuvent avoir une longueur de diffusion supérieure de l'ordre de 30 à 100 nm [85,90-92]. Pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation, il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure ou égale à LD de ce site [11].

I -5-3- Dissociation des excitons

I -5-3-1- Cellule de type Schottky

La zone de charge d'espace ou zone de déplétion à l'interface métal/semi-conducteur, dans laquelle règne un fort champ électrique peut dans certains cas être utilisée pour dissocier les excitons. Cependant, dans le cas des cellules organiques, ce phénomène est trop peu efficace pour permettre d'obtenir des cellules solaires avec un rendement de plusieurs pourcents [11].

I -5-3-2- Jonction donneur/accepteur

Les conditions de dissociation peuvent être exprimées à partir du diagramme énergétique des matériaux mis en œuvre dans les cellules photovoltaïques.

La Figure I-3 représente une jonction de type donneur/accepteur. Les semi-conducteurs organiques sont caractérisés par un constant diélectrique faible. Typiquement ϵ_r est comprise entre 2 et 4 [13,14]. Par conséquent, la liaison coulombienne est très forte et rend plus difficile la dissociation des excitons. Une méthode efficace pour les dissocier dans les semi-conducteurs organiques est de mettre en œuvre une interface entre un matériau de faible affinité électronique (donneur d'électrons) et un autre de forte affinité électronique (accepteur d'électrons) comme nous le montrons Figure I-3. Si un exciton est créé dans le matériau donneur d'électrons et atteint l'interface D/A, l'électron sera transféré à l'accepteur tandis que le trou restera dans le matériau donneur. A l'opposé, si un exciton est formé dans l'accepteur; le trou sera transféré vers le donneur à l'interface D/A et l'électron demeurera dans le semi-conducteur accepteur d'électrons. Ce processus aura effectivement lieu si la force d'attraction de l'électron (ou du trou) dans le matériau accepteur (ou donneur) est suffisante. En d'autres termes, il faut que les différences des affinités électroniques (EA) et des potentiels d'ionisations (IP) soient suffisantes [11].

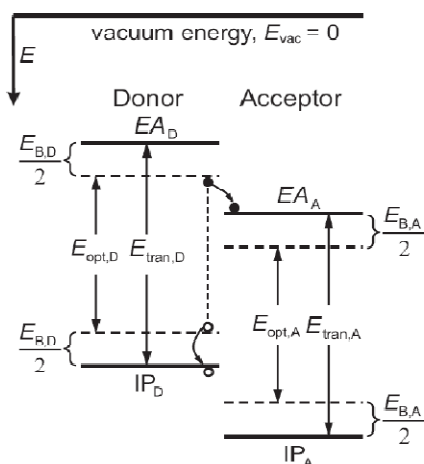


Figure I-3 : Diagramme énergétique de l'interface donneur /accepteur [12]

I -5-4- Transport et collection des charges vers les électrodes

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges libres vers les électrodes. Les porteurs de charges ainsi créés doivent ensuite être transportés dans le matériau organique pour être collectés aux électrodes. Le transport des charges libres est affecté par les recombinaisons sur le trajet vers l'électrode. C'est particulièrement le cas des cellules de type Schottky où le même matériau transporte aussi bien des électrons que des trous.

Le choix des électrodes métalliques et des matériaux organiques influencera fortement les performances de conversion photovoltaïques des cellules. Pour les dispositifs organiques, le travail de sortie des électrodes métalliques doit permettre de former des contacts ohmiques pour collecter les électrons et les trous dans les matériaux accepteurs et donneurs respectivement. Parallèlement, ces contacts doivent être bloquants pour les porteurs de signe opposés (trous et électrons dans les matériaux accepteurs et donneurs respectivement). Sur le tableau périodique des éléments nous pouvons choisir les matériaux pour les électrodes en fonction de leur travail de sortie. Pour la collection des électrons, il est préférable de choisir des métaux dont le travail de sortie est faible comme Al, Ca, Ag. Quant aux métaux à fort travail de sortie, comme Au ou Pt, ils pourront être utilisés pour collecter les trous. Cependant, pour les cellules solaires, une des deux électrodes devra impérativement être transparente pour laisser passer la lumière.

Actuellement, la cathode la plus utilisée dans les cellules solaires organiques est l'oxyde d'indium et d'étain ITO (Indium Tin Oxyde - oxyde d'indium et d'étain) dont la largeur de la bande interdite est de 3,7 eV et dont le travail de sortie ($E_F - E_0$) est compris entre 4,5 et 4,9 eV. L'ITO peut être également déposé sur les substrats flexibles comme Polyéthylène téréphtalate (PET) [15-17]. Principalement pour des raisons de coût et de techniques de dépôts, de nombreux travaux tentent de trouver des substituts à l'ITO. Malgré tout, cette électrode demeure largement utilisée pour la fabrication de diodes électroluminescentes organiques [18-23]. Cette électrode est relativement transparente à toute radiation dont la longueur d'onde est supérieure à 350 nm. Outre l'ITO, des polymères comme **poly aniline** (PANI) [24-27] ou **poly (3,4-ethylenedioxythiophene) : poly (4-styrenesulfonate)** (PEDOT : PSS) [28-34] et des systèmes à base de nanotubes de carbone [35-38], sont également utilisés comme électrodes pour les cellules solaires [11].

I-6- Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption (α) d'un matériau est un paramètre qui permet de savoir à quelle profondeur la lumière peut se propager dans le matériau avant qu'elle ne soit totalement absorbée. Le flux lumineux à une certaine profondeur est donné par la loi de Bêér-Lambert :

$$\varphi(x) = \varphi_0 \exp(-\alpha \cdot x) \quad (I - 4)$$

Où φ_0 est le flux lumineux à la surface et α est le coefficient d'absorption [cm^{-1}]. x est la distance parcourue par la lumière dans le matériau. La Figure I-4 montre le coefficient d'absorption pour quelques semi-conducteurs en fonction de la longueur d'onde.

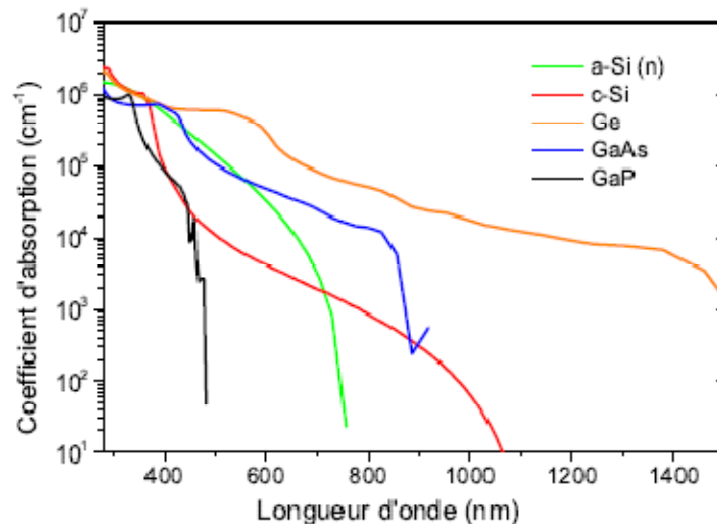


Figure I-4 : Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour le silicium cristallin (c-Si) [39], le silicium amorphe type-n (a-Si(n)) [40], l'arséniure de gallium (GaAs) [41], le phosphore de gallium (GaP) [41] et le germanium (Ge) [41].

Pour les longueurs d'onde supérieures à λ_g ($\lambda_g = hc/E_g$), le coefficient d'absorption est nul et le matériau est transparent pour cette longueur d'onde. Pour les longueurs d'onde inférieures à λ_g , le coefficient d'absorption est dépendant de la longueur d'onde. Plus la longueur d'onde n'est petite, plus le coefficient d'absorption est élevé. Cela veut dire que les photons ayant une énergie très élevée, sont absorbés proche de la surface, selon la loi Bêér-Lambert. Les semi-conducteurs à bande interdite indirecte (e.g Si), généralement ont un coefficient d'absorption relativement faible pour les longueurs d'onde proche de λ_g .

Cela est dû au fait que les photons ont une quantité de mouvement (p) très faible et que la transition de la bande de valence à la bande de conduction nécessite de faire intervenir une autre particule dite phonon.

I-7- Topo sur les différentes technologies existantes

Ce paragraphe montre l'état d'art des différentes filières actuelles. Les matériaux actuellement utilisés ou étudiés sont passés en revue en commençant par le silicium massif/monocristallin puis en décrivant le vaste secteur des couches minces : silicium amorphe, composés poly cristallines, ... Les développements attendus dans chacune de filière sont présentés ainsi que les recherches en cours sur d'autres types de matériaux et de structure.

La Figure I-5 rassemble les rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles. On y trouve les cellules au silicium monocristallin, poly cristallin et amorphe, les cellules au di séléniure de cuivre et d'indium (CIS), au tellure de cadmium (CdTe), mais aussi les cellules à base de composés III-V.

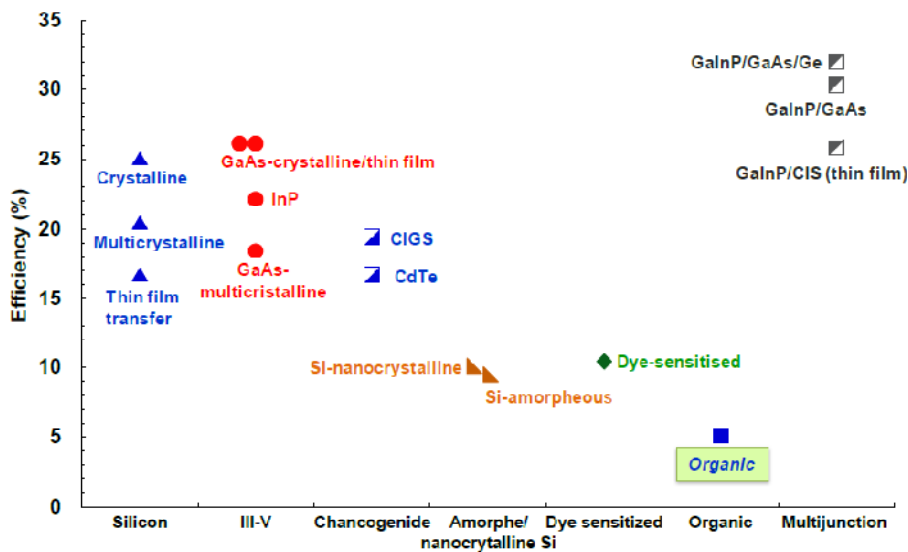


Figure I-5 : rendements photovoltaïques records 2009 AM1.5 Spectrum ($1000\text{W}/\text{m}^2$)
 A 25°C (ICE 60904-3 :2008, ASTM G-173-03-Global) [42]

I -7-1- Filières silicium

Les cellules au silicium (Si) sont à la base actuellement de près de 98% de la production photovoltaïque. Les cellules peuvent être faites à partir de plaquette de silicium cristallisé (c-Si) dans deux catégories distinctes : le silicium monocristallin et le silicium polycristallin, dont le gap est de 1,1 eV. Le silicium monocristallin est plus cher que le polycristallin mais permet de rendements plus élevés, avec près de 25 % contre 20,4 % [42] de rendements record sur les cellules en laboratoire. Ces deux filières dominent actuellement largement le marché (91%). Afin de réduire les coûts de production importante liée entre autre aux pertes de matière lors de la découpe des plaquettes, se développent des technologies qui utilisent directement le tirage de rubans de Si à partir de bains fondus. Ces nouvelles techniques sont encore cependant très en retrait par rapport aux technologies classiques à l'heure actuelle (2,9%). L'évolution de cette filière est donc spectaculaire et associe une croissance industrielle à une innovation permanente en matière de méthodes de fabrication afin d'augmenter les rendements et diminuer les coûts. Une autre forme structurale du silicium peut exister, le silicium amorphe, noté a-Si, qui possède un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé dans le visible (d'un facteur d'environ 100) que le silicium cristallin, du fait de processus d'absorption des photons plus efficaces, dits directs. Cela permet envisager la fabrication de cellules à l'aide de couche mince, de l'ordre du micron d'épaisseur, qui permet de réduire significativement les coûts de production. Malgré des rendements des modules plus faibles que le silicium cristallin 9,5 % [42] cette filière tend à se développer dans un contexte de forte demande, et se positionne après les filières au silicium mono et poly cristallin (4%). L'intérêt majeure des modules à base d'a-Si est de fonctionner sous de faibles éclaircissement, ainsi ces dispositifs sont intégrés dans les applications « en intérieur » (*in-door*) par exemple, où les autres cellules sont incultivables. La découverte récente d'autres formes structurales de silicium entre l'amorphe et le cristallin (polymorphe, micro et nanocristallin) et susceptibles d'améliorer les rendements des modules autour de 10,1 % [42] constitue une nouvelle base de développement d'une nouvelle filière couche mince appelé « Silicium on glass » [11].

I -7-2- Filières CIS et CdTe (les chalcogénures)

Les recherches se sont aussi portées vers d'autres matériaux que les siliciums, mieux adaptés à une utilisation en couches minces tout en délivrant de hauts rendements. Deux filières se sont imposées progressivement, l'une base de tellure de cadmium (CdTe), et

l'autre sur les alliages Cu (In, Ga) Se₂ (Cuivre indium/gallium sélénium noté CIGS) appelée filière CIS. Des rendements records de 16,7 % pour CdTe et de près de 19,4 % [42] pour CIS ont été obtenus. Ces matériaux sont dotés d'une absorbance optique plus élevée que celle du Silicium cristallin, ce qui permet leur utilisation sous une faible épaisseur (de 1 à 2 μm) [11].

I -7-3- Cellules III-V multi jonctions

Des améliorations peuvent être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. Il s'agit d'absorber la plus grande partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par thermalisation pour dépasser la limite de Shockley-Queuser [43]. Ainsi, la filière des dispositifs multi-jonctions, dite de « troisième génération » permet d'accéder aux rendements records dans le domaine de l'énergie photovoltaïque, mais se cantonne encore principalement aux applications spatiales. Cette technologie repose sur l'utilisation de plusieurs cellules de bandes interdites différentes, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire. Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec des structures basées sur des empilements de composés III-V en épitaxie.

Des chercheurs de l'institut Fraunhofer des systèmes énergétique solaires (*ISE*) ont réussi pour la première fois à transformer la lumière du soleil en électricité avec un rendement de 41,1 %. La nouvelle cellule photovoltaïque à multijonction de 5mm² de surface et constitué de trois semi-conducteur de type III-V (GaInP/GaInAs/Ge) est en mesure de convertir en électricité 41,1 % d'une lumière concentrée 454 fois [44].

I -7-4- Cellules solaires hybrides à colorants (ou cellules de Grätzel)

Inspirée par la photosynthèse, l'équipe de Michael Grätzel à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) a développé au début des années 90 des cellules solaires qui se composent d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semi-conducteur inorganique. Le meilleur rendement certifié reporté est de 10,4 % pour une cellule de 1 cm² réalisée par la société Sharp [42].

I -7-5- Filière organique : un saut technologique potentiel

Alors que l'on utilise de plus en plus des matériaux organiques semi-conducteurs dans le domaine de l'optoélectronique et celui de l'éclairage à l'aide des diodes électroluminescentes organiques [45-47], et dans le développement de transistors pour des circuits électroniques organiques [46,48-49], le domaine du photovoltaïque n'est pas en reste [45,50-55].

Les cellules solaires organiques présentent des avantages énormes sur « leur grandes sœurs »-les cellules en silicium ou multi-jonction semi-conductrice. Cette nouvelle technologie permet la production des cellules solaires organiques légères, fines, flexibles, sur de grandes surfaces, pour des coûts de productions très bas grâce aux techniques d'impression grande-surface bien connues.



Figure I-6 : Chargeur solaire portable (à gauche) et cellules solaires transparentes développées par la société Konarka Technologies [56]

La société Konarak Technologies basée dans le Massachusetts, leader industriel de cette technologie, espère rendre l'utilisation de l'énergie solaire plus accessible et plus simple d'emploi grâce par exemple à son nouveau chargeur solaire portable [56] (Figure I-6). Pliable en forme de rouleau, le produit n'en est encore qu'au stade de la pré-production. Par ailleurs, Konarak a annoncé la mise au point de cellules solaires transparentes, ce qui rendrait le solaire intégré aux bâtiments plus attrayant aux yeux du grand public. Konarak estime que ces cellules solaires souples pourront servir à d'autres applications comme par

exemples servir à alimenter en énergies les tentes des militaires, les appareils mobiles, ainsi que divers capteurs. Cependant, ces matériaux flexibles ont deux points faibles : la durée de vie et le rendement. Ils ne devraient pas durer aussi longtemps que les modules photovoltaïques traditionnels (inorganiques) qui possèdent une longévité souvent supérieure à 20 ans. Par ailleurs, Konarak a déclaré qu'ils avaient obtenu un rendement de 6%, contre 15% à 20% pour les cellules solaires en silicium. De tels rendements sont obtenus en laboratoire, on peut donc en déduire que les produits dévoilés ici doivent avoir un rendement nettement inférieur. Néanmoins ces premiers produits montrent l'intérêt de la technologie photovoltaïque à base de polymères et la nécessité d'augmenter les efforts de recherche dans ce domaine.

I-8- Mécanismes généraux dans les cellules photovoltaïques organiques

Les molécules des matériaux organiques utilisés possèdent des liaisons π - π^* . Les états des électrons situés dans ces liaisons constituent une structure de bandes (la structure de bandes qui caractérise les semi-conducteurs inorganiques est constituée des états des électrons des atomes). La structure de bandes est caractérisée par le niveau d'énergie de l'HOMO (High est Occupied Molecular Orbital) et le niveau d'énergie de la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces niveaux d'énergies correspondent au niveau maximum de la bande de valence et au niveau minimum de la bande de conduction respectivement. Les électrons possédant des états dans la bande π^* (bande de conduction) sont à l'origine de la conductibilité de ces matériaux [55].

I -8-1- Les polarons

Contrairement au cas des semi-conducteurs inorganiques, il existe de fortes interactions entre les électrons et les atomes du réseau dans les semi-conducteurs organiques [57]. Ces interactions conduisant à l'attraction ou à la répulsion d'atomes résultent en la formation de quasi-particules appelées polarons. Un polaron est une charge mobile (électron ou trou) qui a déformé le réseau localement. La déformation résultante conduit à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur. Ces niveaux d'énergies 33 résultent du rapprochement des niveaux HOMO et LUMO des molécules suite à leur déformation. Les bandes platoniques dans le schéma de bandes sont présentées en Figure I-6. On peut créer des états platoniques par plusieurs procédés :

- Injection des charges par des électrodes, c'est le cas des OLEDs,
- Injection de charges par effet de champ, comme dans le cas des transistors organiques,
- En dopant le matériau. Le dopage peut s'effectuer soit en ajoutant des atomes accepteurs (iode,...) ou donneurs (césium,...) d'électrons comme dans le cas du dopage des semi-conducteurs inorganiques, comme cela a été réalisé au laboratoire [58], soit en ajoutant des molécules [59]. Les électrons ou les trous apportés par le dopage interagissent avec le réseau conduisant à la création de polarons.

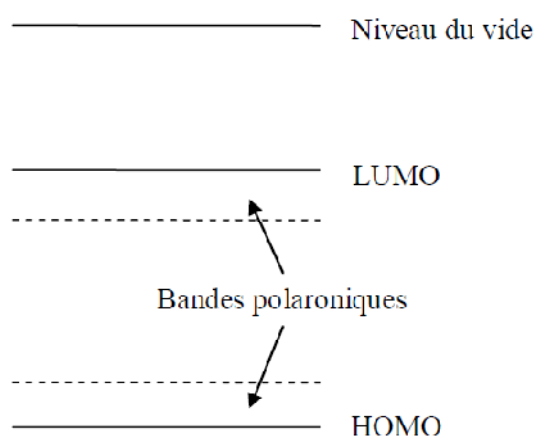


Figure I-7 : Bandes polaroniques dans le schéma de bandes

I -8-2- Les excitons

Lorsqu'un photon absorbé par un matériau organique possède une énergie supérieure ou égale au gap ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$), une paire électron-trou appelée exciton est créée. Contrairement au cas des cellules solaires inorganiques dans lesquelles l'énergie thermique suffit pour dissocier ces charges, les excitons sont fortement liés dans les matériaux organiques (l'énergie thermique ne suffit pas pour les dissocier) [60]. Cette propriété provient du fait que les matériaux organiques possèdent des constants diélectriques faibles (≈ 2 ou 3) par rapport aux matériaux inorganiques (≈ 10). Les énergies nécessaires pour séparer les paires électrons-trous conditionnent les structures des cellules photovoltaïques organiques. Les états des excitons se trouvent dans la bande interdite comme ceux des polarons. L'énergie de liaison d'un exciton varie de $0,2$ eV à 1 eV dans le cas des semi-conducteurs organiques [61]. Le champ électrique nécessaire pour séparer les excitons est

estimé à 106 V/cm [61]. Pour des valeurs inférieures, la probabilité de dissociation des excitons est faible. Le champ électrique n'atteint pas cette valeur loin des interfaces. C'est pourquoi les rendements sont faibles lorsqu'on utilise une structure avec une seule couche d'un matériau organique entre deux électrodes de natures différentes ($\eta \approx 0,01 \%$). Une autre structure a été développée en 1986 [62] et est couramment utilisée, il s'agit d'une jonction de deux matériaux organiques différents. A l'interface formée par ces deux matériaux règne un champ électrique élevé conduisant à une probabilité de dissociation des excitons importante. A cette époque, ce nouveau genre de structure a permis d'obtenir un rendement de 0,95 %.

I-8-3- Caractéristique courant-tension I(V)

La Figure I-8 représente les caractéristiques courant-tension I(V) mesurées dans le noir et sous illumination typique d'une cellule photovoltaïque organique. Le tracé de ces courbes permet de dresser les paramètres physiques caractéristiques du composant. Les premiers paramètres qui apparaissent sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont le courant de court-circuit (J_{cc}), la tension à circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de forme (FF) du composant [11].

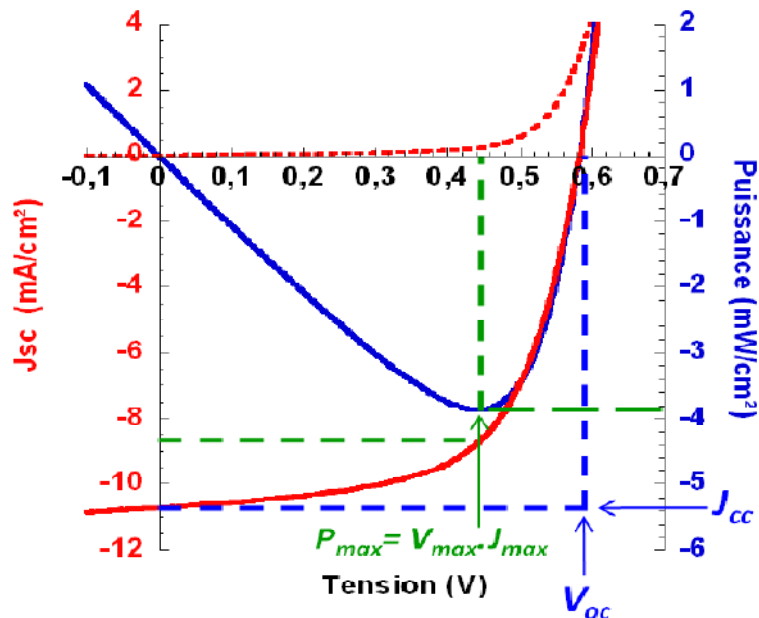


Figure I-8 : caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

I -8-3- 1 - Courant de court-circuit J_{cc}

Il s'agit du courant obtenu avec une différence de potentiels nulle aux bornes de la cellule ($V = 0$ V). Il s'agit du courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il croît avec l'intensité d'illumination et dépend de la surface de la cellule, du spectre d'excitation, de la mobilité des porteurs et de la température [11].

I -8-3- 2 - Tension à circuit ouvert V_{co}

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Dans le cas de cellules solaires organiques, la V_{co} est majoritairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau donneur et le niveau de la LUMO du matériau accepteur [11]. L'équipe de Brabec [63-64] a établie la relation entre V_{co} et le niveau HOMO de polymère (thiophène, fluorène, phénylène vinylène..). Les auteurs ont trouvé une relation linéaire entre V_{co} et le potentiel d'oxydation du polymère (HOMO). La différence entre LUMO du PCBM et la valeur la plus petite de l'HOMO de polymère représente l'énergie perdue pendant la photo-génération de charge

$$V_{co} = |E_{HOMO}^{Donneur}| - |E_{LUMO}^{PCBM}| - 0.3V \quad (I - 4)$$

I -8-3- 3 - Facteur de forme FF

Le facteur de forme FF est un indicateur de la qualité de la diode et résulte des résistances séries et parallèles. Il est déterminé par l'équation suivante

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc}V_{co}} = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{cc}V_{co}} \quad (I - 5)$$

Où I_{max} et V_{max} représentent respectivement le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule (Figure I-8). Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique $I(V)$ ressemble à celle d'une source idéale de courant I_{cc} tant que $V < V_{co}$ et à une source idéale de tension pour $I > I_{cc}$ [11].

I -8-3- 4 -Rendement quantique externe *EQE*

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion et ceux qui sont transmis (absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette valeur s'appelle le rendement quantique interne, *IQE* (Internal Quantum Efficiency). Dans le cas contraire, le rendement quantique externe, *EQE* (External Quantum Efficiency) et se définit comme suit [11] :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (I - 6)$$

Où J_{cc} est la densité de courant de court-circuit, φ le flux lumineux incident, e la charge de l'électron et E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph} = hc/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde). Le rapport $J_{cc}(\lambda) / \varphi(\lambda)$ est appelée « réponse spectral » de la cellule, elle est noté $SR(\lambda)$. Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. On peut donc redéfinir le rendement quantique externe comme suit [11]:

$$EQE = SR(\lambda) \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (I - 7)$$

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, du potentiel d'ionisation, et de l'efficacité de la collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Un rendement de 100%, dans le cas idéal, correspond à une collecte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident

La différence entre *EQE* et *EQI* est due principalement à la réflexion d'une partie de la lumière en face avant. Cette réflexion est due à la différence de l'indice de réfraction entre l'air et le matériau. Cette différence peut être atténuée par le rajout d'une ou plusieurs couches antireflet (ARC) qui accorderont l'indice de réfraction entre l'air et les matériaux. En outre, une surface rugueuse (texturée) permet de diminuer la réflexion [9].

I -8-3- 5 -Rendement de conversion en puissance η

Le rendement de conversion photovoltaïque en puissance η des cellules photovoltaïques se définit comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} [11].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{co}}{P_{in}} \quad (I - 8)$$

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'illumination standard la plus communément utilisée correspond au standard AM1.5G [11].

I -8-3- 6 - Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque organique

Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur-accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Son schéma équivalent Figure I-9 est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant [11].

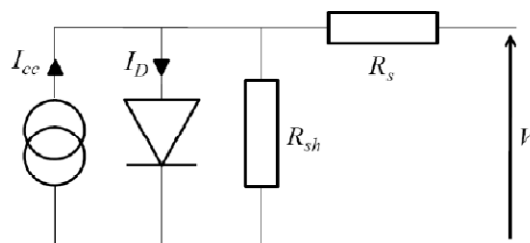


Figure I-9 : schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

R_s est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe $I(V)$ au point V_{co} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$). R_{sh} est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe $I(V)$ au point I_{cc} représente l'inverse de la résistance shunt ($1/R_{sh}$). En général, la valeur de R_{sh} est plus grande que celle de R_s d'au moins un ordre de grandeur. Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} (Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale à l'infini et R_s égale à zéro).

I -9- Architecture d'une cellule solaire organique

Ce paragraphe présente les différentes architectures de cellules développées à ce jour. Ces dernières dépendent essentiellement de la composition de la couche active.

I -9-1-Structure monocouche

A l'origine, les cellules solaires organiques ont été tout simplement élaborées en mettant une couche photo activé en sandwich entre deux électrodes. C'est la structure la plus simple. Porphyrines et phthanocyanines ont été les premières familles utilisées comme la couche activée dans les cellules solaires. En 1958, Kearns et Calvin ont démontré l'effet photovoltaïque 'une cellule à base de MgPh [65]. Une étude intensive sur l'effet photovoltaïque de *Chlorophyll-a* (Chl-a) a été menée par Tang et Albrecht en 1975 [66-67]. Dans ce travail, ils ont exploité une gamme de différentes électrodes et obtenu un rendement de 0,01% pour la cellule Cr/Chl-a/Hg, sous illumination monochromatique à 745 nm. Au début des années 90, l'intérêt s'est orienté vers le poly (p-phénylène vinylène) [68]. En effet, le PPV est utilisé en premier comme la couche active par Karg *et al.* [69]. La structure ITO/PPV/Al présente alors un rendement de 0,1% sous la lumière blanche.

L'avantage de ce type structural consiste dans la simplicité de fabrication. Pourtant, les rendements de ces architectures monocouches demeurent faibles. Comme l'énergie de liaison et la longueur de diffusion des excitons est petite, seuls les excitons générés près de la zone de déplétion peuvent participer à la conversion photovoltaïque. Les rendements mesurés sont très faibles car de par la valeur de L_D le volume utile est très mince, et comme le trou et l'électron se déplacent au sein de même matériau, la probabilité de recombinaison est très élevée [11].

I -9-2- Structures bicouches

La structure bicouche est formée par l'empilement de deux matériaux différents : l'un donneur et l'autre accepteur d'électrons. Les excitons photogénèses diffusent vers l'interface D/A où ils se dissocient en électrons et trous. Les électrons sont transportés au sein de l'accepteur tandis que les trous se déplacent au travers du matériau donneur afin d'être collectés aux électrodes correspondantes. Avec cette géométrie, les charges de signes opposés se déplacent dans des matériaux distincts ce qui limite la probabilité de recombinaison. Le principal inconvénient de cette structure vient que la zone de photo génération se situe à l'interface D/A et ne s'étend que sur une dizaine de nanomètres à

cause de la longueur de diffusion des excitons qui est de l'ordre de 5-20 nm (excepté pour les cas de CuPc, ZnPc et C60). Par conséquent, les excitons créés loin de l'interface sont inopérants dans le processus de conversion photovoltaïque. Les rendements obtenus avec ce type d'architecture dépendent de l'épaisseur des couches, de leur morphologie et bien évidemment de la nature des matériaux utilisés. L'amélioration des performances peut provenir de l'augmentation de la longueur de diffusion des excitons (pour étendre la zone active), de l'amélioration de la mobilité des charges et de l'optimisation des spectres d'absorption [11]. Le concept structural bicouche a permis d'obtenir de très bons résultats par l'utilisation de structures PIN. Cependant, il est difficilement envisageable de penser à un développement industriel bas coût et grande surface avec des structures PIN évaporées. La seule possibilité reste la réalisation de telles structures par voies humides (utilisation de polymères dopés).

I -9-3-Structure à hétérojonction volumique

Nous avons vu que la dissociation des excitons est efficace seulement proche de l'interface D/A. Cette structure a pour objectif de pallier le principal inconvénient de la structure bicouche en démultipliant la surface de contact entre les matériaux donneurs et accepteurs d'électrons. Il s'agit de réaliser deux réseaux continus interpénétrés avec les deux types de matériaux (D et A). D'un point de vue technique, ce type de structure peut être réalisé soit par dépôt à la tournette soit par évaporation sous vide.

Idéalement, dans une telle structure, les excitons photo-générés diffusent vers l'interface D/A où ils se séparent en électrons et trous. L'électron est transféré vers des domaines accepteurs et transporté jusqu'à l'électrode. Les trous sont quant à eux piégés dans les domaines donneurs et transportés dans la direction opposée pour être collecté à l'autre électrode. Afin que la dissociation des excitons soit efficace, les excitons doivent atteindre l'interface D/A pendant leur durée de vie. Puisque la longueur de diffusion dans les matériaux organique, surtout les polymères, n'est que de l'ordre de 5-10 nm, la séparation de phase doit être réalisée sur une échelle d'environ 10 nm. Pour assurer une collection de charge efficace aux électrodes, les domaines doivent être continus de manière à limiter les mécanismes de recombinaisons et de percolation. Autrement dit, les donneurs et les accepteurs doivent s'organiser en un réseau non seulement interpénétré mais aussi bi-continu.

En 1991, Hir moto a Co-sublimé de la phthanocyanines de type p (métal-free phthanocyanines) et du phénylène [70] de type n (phénylène tetracarboxylic dérivative (Me-PTC) afin d'obtenir un mélange donneur : accepteur. L'auteur a démontré que le rendement photovoltaïque est amélioré grâce à la multiplication des contacts D/A. Avec cette structure, une efficacité de 0,7% sous illumination 100 mW/cm² a été obtenue. Ensuite, de nombreux travaux se sont portés sur les mélanges à base de polymère et de fullerène. Et plus récemment, Zhu *et al.* [71] ont obtenu un rendement de 5,24% sous illumination 100 mW/cm² (certifié par NREL) avec les cellules à base de PCPDT-PT : PCBM

Les structures à hétérojonctions en volume ont l'avantage d'être élaborées facilement en mélangeant deux produits dans une même solution, en tenant compte de la miscibilité des deux composées particulièrement pour les polymères. Malgré tout, le contrôle de la séparation de phase et de sa stabilité dans le temps demeure des facteurs limitant [11].

I -9-4- Structure P-I-N

Un des problèmes associés aux cellules bulk-hétérojonctions (ou réseaux interpénétré) est qu'il est difficile de contrôler la façon dont le donneur et l'accepteur s'organisent. Une solution consiste à associer les avantages de la structure bicouche à l'hétérojonction volumique en jouant à la fois sur la dissociation des excitons et le transport des charges aux électrodes tout limitant les mécanismes de recombinaisons. Une solution consiste donc à utiliser les techniques développées dans le cadre des OLEDs et des semi-conducteurs inorganiques à savoir l'architecture PIN. Une zone active non dopée (I) est prise en sandwich entre deux zones dopées qui assurent un transport des charges vers les électrodes de façon sélective et avec très peu de pertes ohmiques dues aux fortes conductivités des zones P et N [11].

Récemment, les trois partenaires de l'alliance, Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université technique de Dresde ont développé une cellule solaire P-I-N avec un rendement homologué de 5,9 % (figure I-10) sur une surface active de 2 cm²: un nouveau record mondial [72].

Ce type de structure bénéficie des avantages de la structure bicouche et de la structure interpénétrée. L'interface D/A multipliée dans la couche intrinsèque, et le transport de charge n'est pas interrompue par des charges opposées.

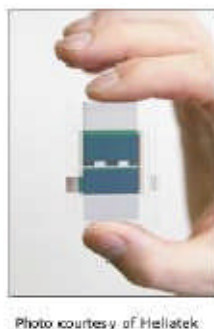


Figure I-10 : Cellule solaire P-I-N. avec le record de 5,9% [73]

I -9-5- Cellules tandems

Des améliorations peuvent encore être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. L'objectif étant d'absorber la plus grande partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par thermalisation pour dépasser la limite de Shockley-Queisser. Ce concept, largement employé, a permis d'atteindre des rendements de plus de 40 % dans le domaine du photovoltaïque inorganique et 6,7 % pour les cellules solaires organiques [74]. Dans ce dernier cas la marge de progression est encore importante et l'on peut espérer raisonnablement des rendements proches de 15 % [75].

Pour réaliser une cellule tandem, le plus simple consiste à empiler deux cellules réalisées sur deux substrats différents. Cependant, pour des raisons de coûts évidentes, cette solution n'est pas viable. Il faut donc envisager de réaliser ces cellules de façon monolithique.

Rappelons que les cellules solaires sont des diodes fonctionnant en inverse. De fait, d'un point de vue électrique, le courant global de la cellule tandem sera déterminé par la sous-cellule délivrant le photo-courant le plus faible. Pour la réalisation de cellules tandem, il faudra donc impérativement tenir compte de ce point crucial. Par ailleurs, la mise en série de deux sous-cellules nécessite une zone inter faciale de recombinaisons électrons-trous pour assurer la continuité du circuit électrique, le plus simple consistant à déposer une fine couche métallique à l'interface des deux sous-cellules [11].

La première structure «tandem » monolithique dans le domaine photovoltaïque organique a été développée par Hir moto *et al.* En 1990 [76]. Il s'agit d'une structure qui

consiste en empilement de deux cellules (sub-cellules) espacé par une couche métallique (Au). Chaque cellule est une bicouche jonction composée de 50 nm de H₂Pc (Phthyanocyanines) et 70 nm d'un dérivé de phénylène tetracarboxylic (Me-PTC)

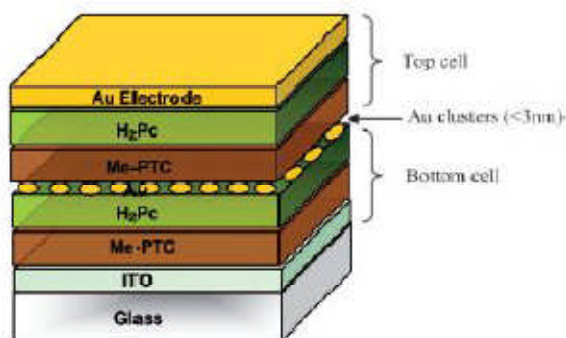


Figure I-11 : première cellule organique en tandem réalisée par Hiramoto [76],

En 2007, Kim *et al.* [74] ont obtenu, avec une structure composée d'une cellule P3HT : PCBM et d'une cellule PCPDTBT : PCBM séparées par une couche d'oxyde de titane sol-gel (TiO_x), une cellule présentant un rendement de conversion énergétique de 6,5 % sous éclairement de 100 mW/cm², ce qui constitue à l'heure actuel un record absolu pour une cellule organique.

I -10- Conclusion

Le premier chapitre avait pour but de présenter des généralités sur les cellules photovoltaïques, nous avons vu les différentes filières technologiques des cellules photovoltaïques, nous avons décrit aussi la structure et les caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques et nous avons explicité le mécanisme mis en jeu dans la conversion photovoltaïque dans ce type de cellule solaire.

Chapitre II : Les plasmoniques pour la photovoltaïque

II -1- Introduction

La plasmonique est un domaine particulier de la photonique qui se focalise sur les effets optiques liés à une interaction entre photons et matériaux conducteurs comme les métaux ou les oxydes conducteurs qui possèdent un nuage d'électrons libres.

En physique, un plasmon est une quasi-particule qui résulte de la quantification des oscillations du plasma, tout comme les photons et phonons résultant respectivement de la quantification de la lumière et des vibrations mécaniques (sachant qu'un photon est une particule élémentaire et non une quasi-particule), c'est-à-dire que les Plasmons représentent les oscillations collectives de la densité de gaz d'électrons Libre (fréquences optiques par exemple).

II-2- Plasmonique dans le photovoltaïque

L'application de la plasmonique au photovoltaïque constitue, on vient de le voir, l'un des axes de recherche envisagés vers la mise au point de cellules de troisième génération.

Après une brève introduction historique, nous verrons dans cette section comment les effets plasmonique peuvent modifier le comportement de la lumière, et améliorer ainsi l'absorption de cellules solaires en couches minces.

II-3- Plasmons de surface propagatifs

Les Plasmons de surfaces propagatifs (PSP) sont des modes propres qui sont le fruit d'un couplage entre les oscillations collectives des électrons de conduction d'un métal et une onde électromagnétique incidente, similairement aux Plasmons de volume. Cependant, ceux-ci se manifestent à l'interface entre un milieu possédant une permittivité négative (Un métal) et un milieu de permittivité positive (une couche semi-conductrice absorbante dans notre cas), et ils sont capables de se mouvoir parallèlement à celle-ci (voir Figure II -1).

La propagation des modes PSP se fait suivant le vecteur d'onde k_{\parallel} , parallèle à l'interface donc. La fréquence ω des oscillations cohérentes du gaz d'électron est reliée à k_{\parallel} par la relation de dispersion $\omega(k_{\parallel})$. Le vecteur d'onde dans la direction parallèle est déterminé à partir de la résolution des équations de Maxwell, en tenant compte des équations de continuité à l'interface (voir [77 ,78] pour la démonstration), et nous avons donc :

$$K_{\parallel(\omega)} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d(\omega) \times \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d(\omega) + \epsilon_m(\omega)}} \quad (\text{II} - 1)$$

Sur la Figure II -2 (a) est reportée la relation de dispersion de modes PSP se propageant

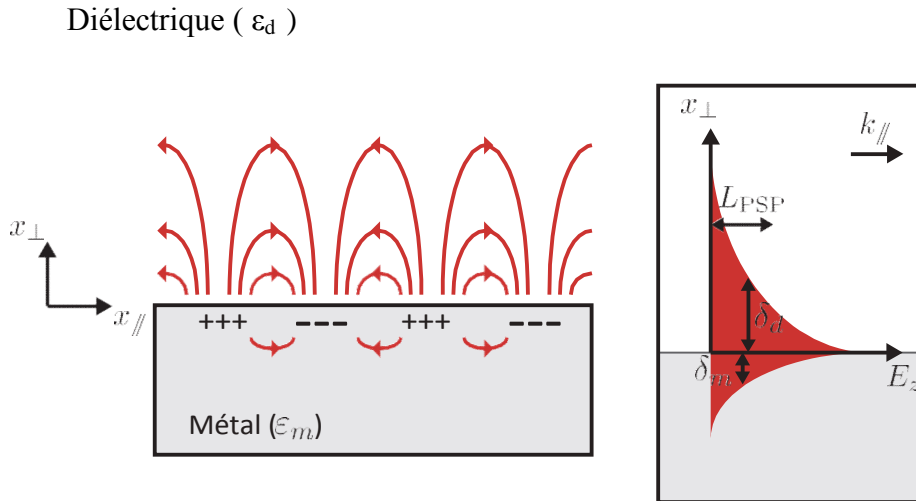


Figure II -1 : Illustration de la propagation d'un plasmon de surface délocalisé à une interface entre un film métallique plan et un matériau diélectrique.

Les lignes du champ qui se propage sont représentées en rouge et le caractère évanescent de l'onde qui se propage est représenté sur la droite. À une interface Ag/Air, calculée grâce à l'Eq II -1. La ligne de lumière, qui décrit la propagation de la lumière dans le milieu diélectrique (l'air ici) est aussi représentée sur la figure (avec $k_{\parallel} = \omega/c \times \sqrt{\epsilon_d}$). La permittivité diélectrique complexe de l'Ag utilisée pour les calculs a été déterminée à partir des indices optiques expérimentaux mesurés par Johnson et Christy [79]. À la fréquence ω_{psp} la résonance est atteinte (qui correspond à une longueur d'onde de résonance λ_{psp} égale à 341 nm), et le vecteur d'onde k_{\parallel} atteint son maximum ($k_{\parallel} = 31 \text{ 1}/\mu\text{m}$ ici).

La propagation le long de l'interface ne se fait cependant pas sans pertes. En effet, l'absorption parasite dans la couche métallique (pertes ohmiques) conduit à une décroissance exponentielle de l'intensité des Plasmons de surface au cours de leur propagation.

Cet amortissement peut être caractérisé par la longueur de propagation L_{PSP} qui quantifie la distance que parcourra le plasmon avant que son intensité initiale ne soit

réduite d'un facteur $1/e$. L_{PSP} est définie à partir du terme d'amortissement du vecteur d'onde complexe k_{\parallel} suivant la relation [77]

$$L_{PSP} = \frac{1}{2 \times \Im[K_{\parallel}]} \quad (\text{II} - 2)$$

En l'absence d'absorption dans la couche diélectrique, cette longueur peut atteindre, pour des longueurs d'onde dans le visible, des valeurs typiques comprises entre 10 et 100 μm . Dans la pratique, les applications pour le solaire utilisent plutôt des couches semi-conductrices. Dès lors, une fraction de l'onde longitudinale se propageant le long de l'interface sera absorbée, réduisant ainsi la longueur de propagation. Pour une interface Ag/Air, telle que nous l'avons considéré précédemment, la longueur de propagation en fonction de la longueur d'onde est représentée sur la Figure II -2 (b). À la résonance cette longueur de propagation est minimale.

Concernant la direction normale à la surface, l'intensité du PSP est maximale au niveau de l'interface et décroît exponentiellement lorsqu'on s'en éloigne. La grandeur qui caractérise ce comportement évanescent est la longueur (ou profondeur) de pénétration δ_i qui indique la longueur à partir de laquelle l'intensité est diminuée d'un facteur $1/e$ par rapport à sa valeur initiale. Celle-ci est calculée à partir de la réciproque de la composante perpendiculaire à l'interface du vecteur d'onde [77] :

$$K_{\perp, i} = \sqrt{\epsilon_i \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - K_{\parallel}^2} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_i^2}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (\text{II} - 3)$$

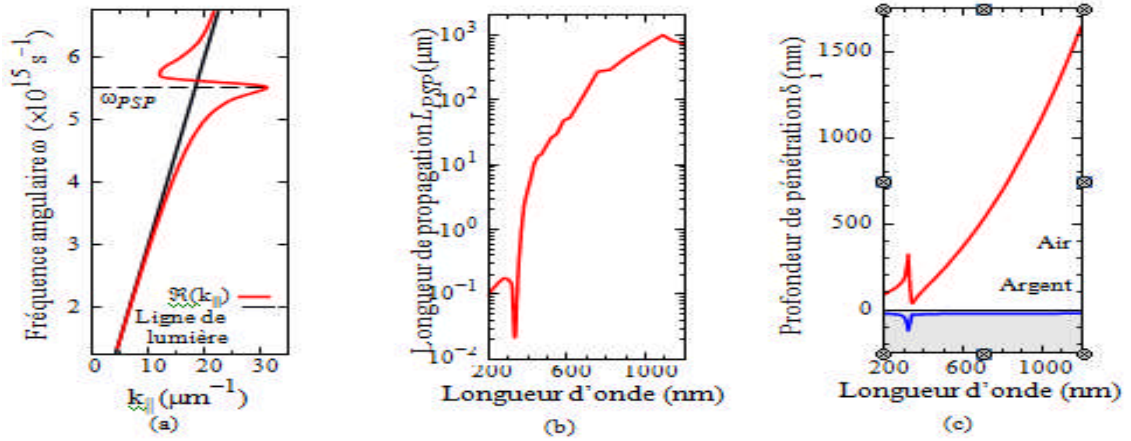


Figure II -2 : Grandeurs caractéristiques de Plasmons de surface délocalisés se propageant à une interface Ag/Air, calculées à partir des indices optiques reportés par Johnson et Christy [79]. (a) Relation de dispersion. La ligne de lumière est représentée en noir, et la fréquence de résonance est indiquée. (b) Longueur de propagation des PSP. À partir de la longueur d'onde correspondant à la résonance, celle-ci augmente grandement. (c)

Profondeur de pénétration δ_i des PSP dans chacune des couches composant l'interface. Dans le métal celle-ci est représentée négativement. Le confinement maximum dans les deux matériaux est atteint à la résonance.

$$\delta_i = \frac{1}{|K_{\perp, i}|} \quad (\text{II} - 4)$$

Avec $i = m$ ou d suivant le milieu considéré. Le calcul de cette profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans les différents matériaux permet de mettre en évidence le confinement des modes PSP le long de l'interface, comme illustré sur la Figure II -2 (c) pour notre exemple d'interface Ag/Air. Comme on peut le relever, le confinement est maximal à la résonance et l'onde qui se propage longitudinalement pénètre majoritairement dans le diélectrique.

Longueur de propagation et profondeur de pénétration étant intimement liées, l'obtention d'un large confinement des Plasmons à l'interface se fera au détriment d'une longue distance de propagation. De même, la position de la résonance étant dépendante

$$\alpha = 4\pi\mathcal{R}^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \quad (\text{II} - 5)$$

Des Propriétés optiques des matériaux considérés, le choix des matériaux et de la géométrie du système sont de première importance afin d'obtenir un confinement optique qui soit efficace pour les applications visées. En effet, les Plasmons de surface délocalisés ne pouvant pas être excités pour des interfaces parfaitement planes, des centres de diffusion doivent être mis en place afin de permettre le couplage. Cela est généralement réalisé en structurant intelligemment l'électrode en face arrière [80 ,81]. Concernant les travaux présentés dans cette thèse, nous avons choisi de nous concentrer sur un autre type de Plasmons de surface qui fait l'objet de la section suivante : les Plasmons de surface localisés.

II-4- Plasmons de surface localisés

Les Plasmons de surface localisés (PSL) décrivent les oscillations résonantes des électrons libres de nanostructures métalliques qui oscillent en phase avec un champ électromagnétique excitateur. Contrairement au cas précédent, ceux-ci ne se propagent pas le long de l'interface, mais restent confinés au sein des nanostructures les supportant.

Considérons le cas simple d'une nanoparticule métallique soumise à une onde électromagnétique, et dont le rayon est largement inférieur à la longueur d'onde ($R \ll \lambda$). Sous ces conditions on peut considérer, en première approximation, la constance du champ oscillant dans le volume de la particule. Un tel régime quasi statique néglige les effets de retard et l'influence des modes de résonance d'ordres supérieurs. À la résonance, le nuage électronique se retrouve décalé par rapport à sa position d'équilibre, provoquant l'apparition de zones pour lesquelles la densité de charge devient positive. L'attraction coulombienne qui se crée alors induit une force de rappel s'exerçant sur le nuage électronique, conduisant finalement celui-ci à osciller autour du noyau. L'apparition d'un tel dipôle oscillant, comme schématisé plus tôt sur la Figure II -3 (voir p. 20), conduit à une exaltation du champ proche localisé à l'interface métal/diélectrique de la nanostructure, ainsi qu'à une augmentation des efficacités de diffusion et d'absorption.

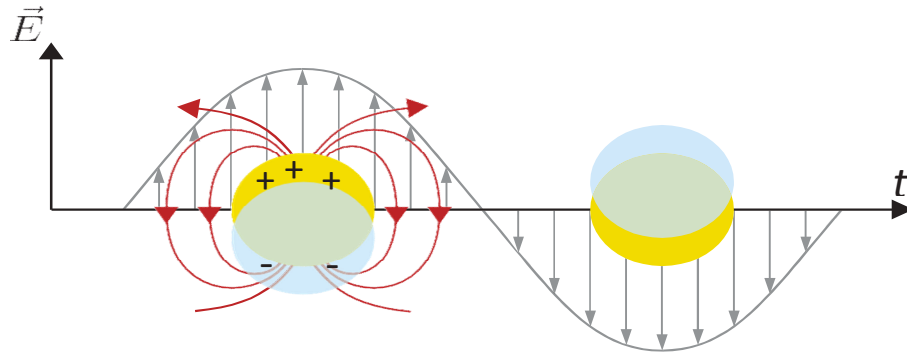


Figure II -3 : Illustration de l'excitation d'un plasmon de surface localisé et de l'oscillation du gaz d'électron libre.

Dans l'approche quasi-statique considérée pour notre nanoparticule métallique, les sections efficaces de diffusion et d'absorption, respectivement notées σ_{diff} et σ_{abs} , sont données par [82] :

$$\sigma_{diff} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2 \quad (\text{II - 6})$$

$$\sigma_{abs} = \frac{2\pi}{\lambda} \times \Im[\alpha] \quad (\text{II - 7})$$

Ces deux quantités dépendent de la polarisabilité α quantifiant la facilité que possède la nanoparticule à se polariser, et celle-ci est donnée par [82]

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \quad (\text{II - 8})$$

Avec R le rayon de la particule considérée et ϵ_m et ϵ_d les permittivités respectives du métal et du milieu environnant. Lorsque la condition de Fröhlich $\epsilon_m = -2\epsilon_d$ est satisfaite, la résonance intervient et la polarisabilité de la particule devient grande. Dès lors il est possible que les sections efficaces précédemment déterminées deviennent plus larges que la section géométrique réelle de la nanoparticule (jusqu'à 10 fois plus importante pour σ_{diff} [83]). Ces relations permettent également de mettre en évidence la forte dépendance des sections efficaces par rapport à la taille des nanoparticules, avec σ_{diff} qui évolue en R^6 et σ_{abs} en R^3

Le rapport de ces deux quantités est proportionnel à pour un environnement identique.

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{abs}} \propto \left(\frac{\mathcal{R}}{\lambda}\right)^3 \quad (\text{II - 8})$$

On déduit alors aisément de ce rapport que lorsque la taille des particules devient très petite, c'est à dire lorsque $(R/\lambda)^3 \ll 1$, l'absorption domine largement la diffusion (et on aura donc $\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$).

Au moins deux façons permettent de mettre en œuvre ces mécanismes en vue d'améliorer le piégeage optique de la lumière dans les cellules solaires. Nous abordons dans la section suivante les deux stratégies que l'on retrouve majoritairement dans la littérature scientifique. Cependant, la plupart du temps, la mise à profit des Plasmons de surface pour le photovoltaïque implique une combinaison des deux mécanismes que nous allons présenter, plutôt que l'un ou l'autre pris isolément.

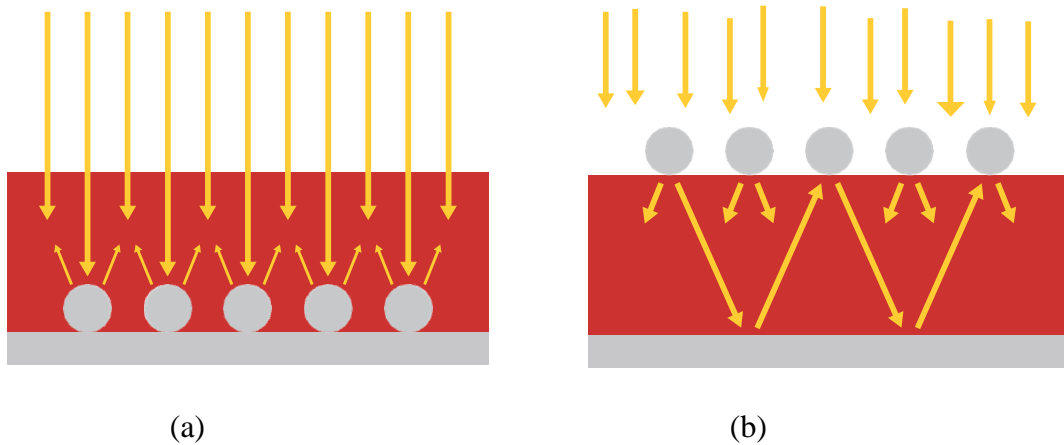


Figure II -4 : Schématisation des processus de diffusion de la lumière incidente par des Plasmons de surfaces localisés lorsque les nano-objets les supportant sont situés (a) en face avant et (b) en face arrière d'une couche semi-conductrice. La rediffusion se fait préférentiellement vers le milieu de plus forte permittivité, et l'ajout un réflecteur en face arrière permet un passage multiple de l'onde dans la couche active.

II-4 -1- Diffusion de la lumière

En tirant profit de l'augmentation de la section efficace de diffusion qui intervient à la résonance plasmonique, les nanostructures métalliques peuvent être utilisées en guise de centres de diffusion sub-nanométriques [84, 83, 85].

Dans un milieu homogène, la diffusion de la lumière incidente par ces nanostructures est isotrope. En revanche, lorsque celles-ci sont placées à l'interface entre deux matériaux, la diffusion est préférentiellement dirigée vers le milieu de plus forte permittivité. L'angle de propagation qu'acquiert l'onde diffusée dans le matériau permet

une augmentation du chemin optique (Figure II -4(a)). De plus, au-delà d'un angle critique de propagation, l'onde incidente se retrouve piégée au sein de la couche active. En présence d'un réflecteur en face arrière les longueurs d'onde faiblement absorbées sont réfléchies et réémises vers les nanostructures, qui pourront alors diffuser à nouveau celles-ci dans la couche absorbante suivant un mécanisme identique, assurant ainsi un passage multiple de la lumière dans l'épaisseur de la cellule. De telles géométries avec des nanoparticules situées en face avant sont largement utilisées pour le photovoltaïque [86–87]. Cependant, l'absorption parasite par les nanostructures métalliques lorsqu'elles sont placées en face avant conduit à l'apparition de pertes ohmiques (qui plus est lorsque celles-ci voient leur taille diminuer, comme le suggèrent les Eq. (II -6) à (II -5)). De même, en dessous de la résonance, il a été constaté que des interférences destructives entre les ondes diffusées et les ondes transmises pouvaient conduire à des réductions de courante photo générée [88] pour les faibles longueurs d'onde.

La délocalisation des nano-objets diffusifs à l'arrière de la cellule (voir Figure II -4 (b)) permet de réduire ces effets d'absorption parasite et d'interférences destructives. En effet, cette seconde configuration permet aux longueurs d'onde les plus faibles, en dessous de la résonance, d'être absorbées lors du premier passage de la lumière dans la couche semi-conductrice, et ce avant d'atteindre les centres diffusifs métalliques. Les longueurs d'onde dans le rouge et l'infrarouge, qui sont faiblement absorbées après un passage unique de la lumière, sont rediffusées vers l'épaisseur de la cellule une fois les nanostructures métalliques atteintes (d'autant plus, en présence d'un miroir en face arrière). De telles configurations ont prouvé leur efficacité pour des cellules à base de c-Si [89,90, 91, 92], mais aussi pour des cellules en couches minces [93,94] pour lesquelles l'intégration des nanostructures aux contacts arrière est plus simple par les méthodes de fabrication.

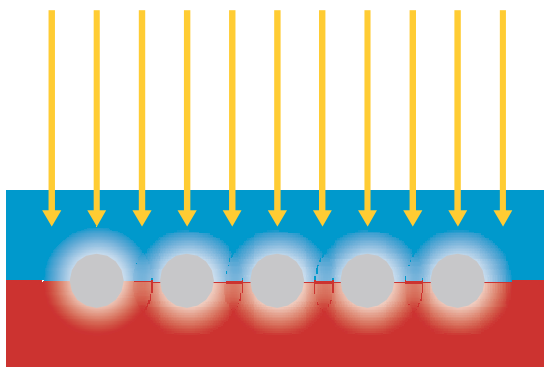


Figure II -5 : Schématisation de l'exaltation du champ proche par les Plasmons de surface localisés au voisinage de nanoparticules métalliques. Les particules métalliques sont ici représentées à la jonction PN d'une couche semi-conductrice.

II -4-2- Exaltation du champ proche

Une autre stratégie impliquant les effets des Plasmons de surface localisés consiste à tirer profit l'augmentation de la section efficace d'absorption des nano-objets. Les nanostructures métalliques agissent alors pareillement à des nano-antennes, capables de piéger le champ incident dans des dimensions nanométriques. Le champ proche au voisinage des nanostructures métalliques se retrouve alors exalté, améliorant dès lors l'absorption dans ces zones (Figure II -5). Il est donc possible de contrôler la zone de photo génération des porteurs en jouant sur la localisation des nanostructures (près d'une jonction pn qui facilitera la séparation par exemple). Ce type de mécanisme est particulièrement efficace dans le cas de particules de petites tailles (de 5 à 20 nm de diamètre), pour lesquelles la section efficace d'absorption est très grande à la résonance. En revanche, si l'absorption dans la couche est moins rapide que la décroissance du plasmon, toute l'énergie piégée se retrouvera dissipée dans le métal.

Les procédés de fabrication des cellules solaires organiques permettent aisément l'intégration de nanoparticules métalliques dans les couches actives. De ce fait, de nombreux travaux se sont attachés à étudier les bienfaits de cette exaltation de champ proche en vue d'améliorer l'absorption dans ce type de cellules [95,96]. Cependant des applications pour des cellules solaires non organiques peuvent aussi être trouvées dans la littérature [97,98].

II -4-3- Paramètres clés

On l'a vu plus tôt, lorsque la taille d'une nanoparticule est très petite devant la longueur d'onde le champ est constant dans le volume de celle-ci. Une approche quasi-statique peut alors être utilisée pour décrire correctement son comportement optique par celui d'un dipôle électrique. En revanche lorsque le diamètre de la particule augmente, le champ électrique n'est plus constant sur son volume, un effet de retard de champ apparaît, et la densité de charges sur la surface métallique prend alors une forme plus complexe. L'approche quasi-statique ne peut plus être utilisée, et on se référera alors au formalisme développé par Mie [99] pour décrire le comportement de nanoparticules de toutes tailles. Contrairement à l'approche quasi-statique, la théorie de Mie prend en compte les effets de retard de champ et permet de mettre en avant le caractère multipolaire de la résonance. Le formalisme n'est pas présenté ici, mais ce dernier peut être retrouvé par ailleurs [100, 101]. Les calculs effectués dans la suite de ce chapitre sont basés sur le code développé par Craig F. Bohren et Donald R. Huffman [102]. Ceux-ci nous permettent de dégager des indices sur l'influence de paramètres clés sur la résonance. Nous calculons les sections efficaces

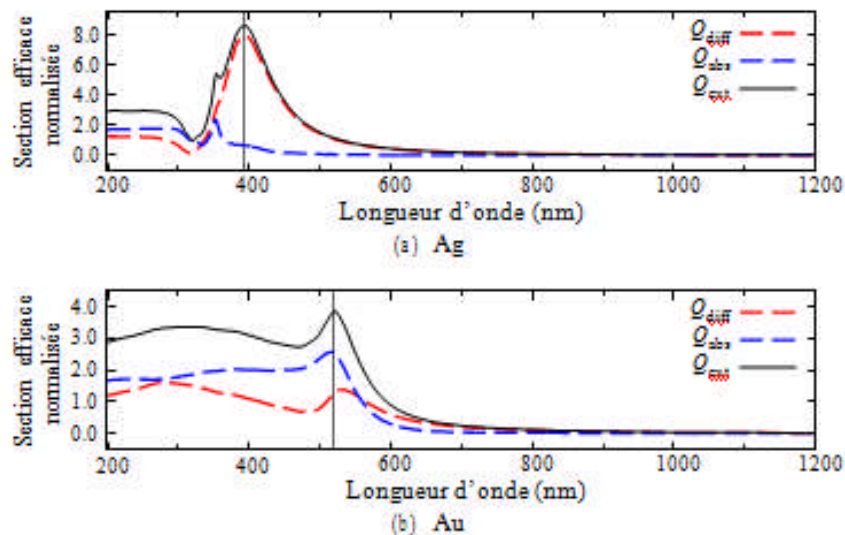


Figure II -6: Sections efficaces normalisées d'une nanoparticule sphérique unique de 100 nm de diamètre t dans l'air. On considère ici deux métaux nobles : (a) Ag et (b) Au.

Ces spectres ont été déterminés à partir du code développé par Bohren et Huffman [102] et en utilisant les indices optiques de Ag et Au déterminés par Johnson et Christy

[79]. D'absorption, de diffusion et d'extinction (respectivement notées σ_{abs} , σ_{diff} et σ_{ext}) d'une nanoparticule unique pour des systèmes variables. Ces quantités sont normalisées par la section géométrique réelle de la particule sphérique ($\sigma_{\text{geo}} = \pi R^2$, avec R le rayon de la particule) pour en déduire les sections efficaces normalisées (Q_{abs} , Q_{diff} et Q_{ext}), quantités sans dimension. La modification de ces paramètres clés, nous allons le voir, permet de modifier la position spectrale, l'amplitude et la largeur de la résonance des Plasmons de surface localisés. Dès lors, il est possible d'ajuster la résonance plasmonique en fonction des applications visées.

a- La nature des nanostructures

Le calcul de Q_{diff} , Q_{sca} et Q_{ext} dans le cas d'une nanoparticule sphérique unique est donné sur la Figure II -6 On considère dans cet exemple le cas de particules constituées de deux métaux nobles différents, Ag et Au, pour lesquels la résonance plasmonique intervient dans le domaine du visible. Le diamètre ($D = 100 \text{ nm}$) et le milieu ambiant (Air) sont invariants dans chacun des cas présentés. Nous pouvons tout d'abord constater que la modification de la nature du métal entre les deux cas considérés conduit à un décalage de la position spectrale de la résonance (respectivement $\lambda = 400 \text{ nm}$ et $\lambda = 520 \text{ nm}$ pour Ag et Au). De même, l'amplitude de la résonance est très différente suivant le métal considéré. En effet, pour la nanoparticule d'Ag, le pic d'extinction est plus de deux fois plus grand que celui de l'Au, avec une contribution de la diffusion presque totale pour ce diamètre (alors que dans le cas de l'Au, c'est l'absorption qui contribue majoritairement au pic d'extinction). Pour des applications basées sur la photovoltaïque, on cherchera à obtenir une section efficace de diffusion bien supérieure à celle d'absorption. De ce fait, l'utilisation de l'Ag, qui est plus efficace en termes de diffusion [103], sera privilégiée dans nos travaux.

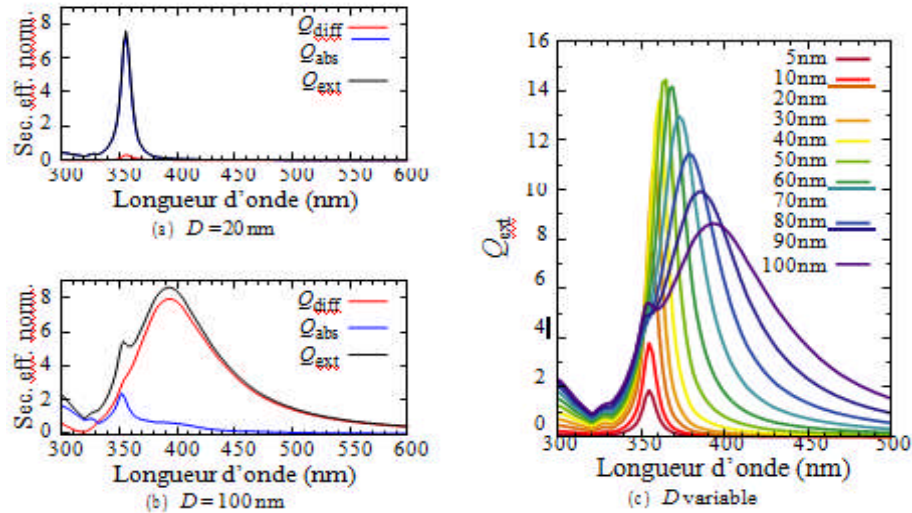


Figure II -7: Sections efficace de diffusion, d’absorption et d’extinction normalisées (Respectivement Q_{diff} , Q_{abs} et Q_{ext}), calculées via l’application de la théorie de Mie, pour une nanoparticule d’Ag de (a) 20 nm et de (b) 100 nm de diamètre placée dans l’air. (c) Section efficace d’extinction normalisée d’une même nanoparticule d’Ag dans l’air pour différents diamètres.

b- La taille des nanostructures

Les propriétés de la résonance plasmonique sont également dépendantes de la taille des Nano structures métalliques les supportant. Nous avons déjà pu évoquer dans la section précédente, grâce à l’approximation quasi-statique, la dépendance des sections efficace de diffusion et d’absorption vis-à-vis de la taille des nanoparticules. Nous utilisons cette fois-ci le formalisme de Mie pour calculer les sections efficaces normalisées de nanoparticules d’Ag uniques de différentes tailles, chacune d’entre elles étant entourée d’air. On confirme que pour des particules de petite taille, l’extinction est dominée par l’absorption (Figure II -7 (a)) contrairement aux particules plus larges pour lesquelles la contribution de la diffusion est majoritaire, cette dernière augmentant avec le diamètre (Figure II -7 (b)). Sur la Figure II -7 (c) on peut également noter l’apparition progressive, aux côtés de la résonance dipolaire, d’un mode de résonance du second ordre (résonance quadripolaire) lorsque le diamètre augmente. Dans le cas d’une augmentation encore plus importante du diamètre, des modes d’ordres encore supérieurs apparaissent (résonance octupolaire pour le troisième ordre).

L’excitation de ces modes d’ordres supérieurs provient de l’impossibilité pour le champ électromagnétique incident de polariser de façon homogène la particule lorsque

la taille de celle-ci devient importante. La conséquence de cette inhomogénéité de polarisation est que des effets de retard de champ apparaissent au sein de la particule, et ces derniers conduisent à un élargissement de la résonance [100]. Le décalage de sa position spectrale vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque le diamètre des nanoparticules augmente peut lui s'expliquer par la distance que doivent parcourir les électrons lors de l'oscillation dipolaire. Celle-ci étant plus longue pour les particules de grande taille, il en résulte une fréquence d'oscillation réduite, et la résonance est décalée vers le rouge [104].

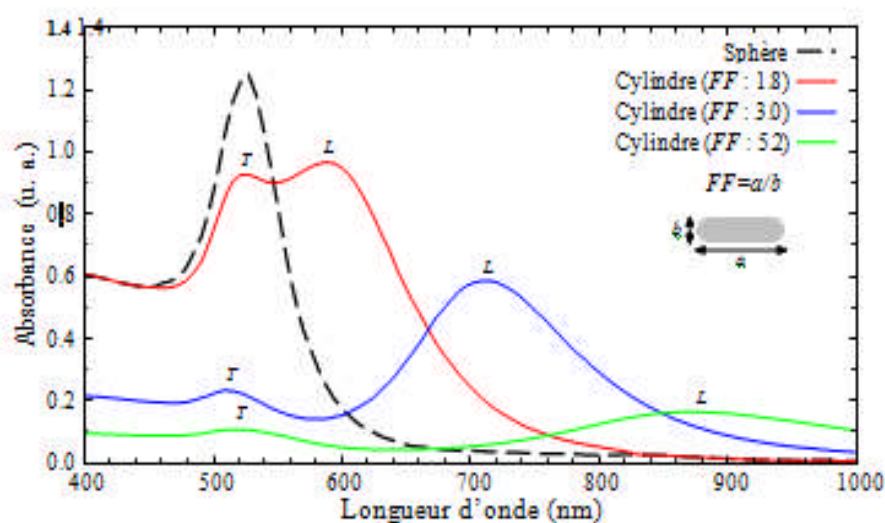


Figure II -8 : Spectres d'absorption expérimentaux de solutions colloïdales de nano cylindres d'or. Plusieurs facteurs de forme (FF) pour les nano cylindres sont considérés (de 1.8 à 5.2), et le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de nanoparticules sphériques d'or est aussi représenté à titre de comparaison. Pour tous les cylindres deux modes de résonance sont observés : le mode transverse (noté T) qui apparaît aux plus faibles longueurs d'onde et le mode longitudinal (noté L) pour les plus grandes. Le mode transverse est aligné avec la résonance de la sphère. Les données sont extraites de la Réf. [105].

c- La forme des nanostructures

L'oscillation du gaz d'électrons de conduction est dépendante de la forme de la nanostructure métallique, d'où la forte sensibilité de la résonance plasmonique par rapport à cette dernière. La modification de forme induit des variations dans la résonance plasmonique plus considérables que la modification de la taille. De nombreux

travaux ont trait à l'étude de cette dépendance. On pourra notamment citer ceux de J. J. Mock et al. [106], dans lesquels les propriétés plasmoniques de nanoparticules d'Ag sphériques, pentagonales et triangulaires de différentes tailles sont rapportées. De manière générale, plus la forme d'une nanostructure s'éloigne de la géométrie sphérique d'une nanoparticule, plus son spectre d'extinction devient complexe [107].

Considérons le cas d'une nanostructure métallique de forme allongée (un nano cylindre par exemple). En comparaison avec une nano sphère, ce type de structure présente une certaine asymétrie. Cette asymétrie permet une oscillation des électrons dans deux directions distinctes : l'une parallèle à l'axe majeur du cylindre, et l'autre perpendiculaire à ce même axe. Deux résonances plasmoniques, l'une longitudinale et l'autre transversale, sont alors être observées et chacune d'entre elles intervient à une position spectrale différente, ces dernières pouvant être très éloignées [105]. La résonance transversale est typiquement observée pour la même longueur d'onde qu'une nanoparticule sphérique de même dimension, alors que la résonance longitudinale quant à elle, est décalée vers le rouge (voir Figure II -8). En modifiant le facteur de forme de la nanostructure métallique, il est possible de modifier grandement la résonance.

d- La densité des nanostructures

Jusqu'à présent nous n'avons abordé que le cas de nanostructures métalliques isolées, plus simples pour les calculs. Pour des systèmes comprenant plusieurs d'entre elles, l'approximation de la nanostructure unique n'est valable que si celles-ci sont suffisamment éloignées, de sorte qu'il n'y ait pas d'interaction. Si deux ou plusieurs nanostructures métalliques sont proches, leurs champs électriques induits par leurs Plasmons de surface

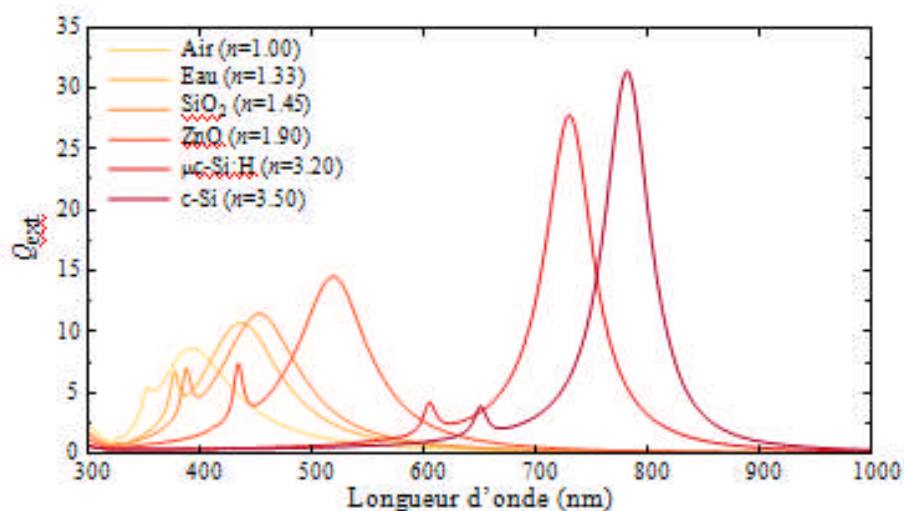


Figure II -9: Section efficace d'extinction normalisée Q_{ext} d'une nanoparticule sphérique d'Ag placée dans différents milieux environnants.

Peuvent se coupler, conduisant dès lors à une modification de la résonance totale. On peut ainsi observer un décalage spectral de la résonance ou l'apparition de nouvelles résonances, similairement à ce qui est observé dans le cas des nano cylindres précédemment abordé.

De plus, le couplage entre les résonances plasmoniques de plusieurs nanostructures métalliques peut conduire à des augmentations de champ excessivement grandes, désignées sous le terme de "points chauds" (ou hot-spots). L'absorption au sein de ces points chauds se retrouve très fortement améliorée.

e- Le milieu environnant

Outre les paramètres associés aux nanostructures métalliques en elles même, la résonance des Plasmons de surface est également très sensible vis-à-vis du milieu environnant qui les entoure. Sur la Figure II -9 la section efficace d'extinction normalisée d'une nanoparticule sphérique de 100 nm est calculée pour différents milieux entourant la particule.

L'augmentation de l'indice de réfraction du milieu environnant provoque un décalage vers le rouge de la longueur d'onde de résonance. Ce décalage du pic de résonance est prédit par la théorie de Mie comme étant linéaire, ce qui a bien été vérifié expérimentalement par ailleurs [108]. Le décalage spectral du pic de résonance peut s'expliquer de la façon suivante. À la résonance, la forte exaltation du champ électrique qui prend place au voisinage de la particule induit une polarisation du milieu

environnant dans ces mêmes régions. Cette dernière va venir compenser la polarisation de la nanoparticule métallique supportant la résonance, avec pour conséquence une décroissance de la densité de charges à la surface de celle-ci. Dès lors, la force de rappel qui s'exerce est moindre, et ceci se traduit par un décalage de la fréquence de résonance vers le rouge [100].

II -5-Effet de plasmon de surface

L'effet plasmon est l'interaction résonante d'une onde électromagnétique incidente avec les électrons de conduction des atomes métalliques. La théorie de Maxwell [109] montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface métal/diélectrique et entraîner une excitation collective des électrons à partir des ondes électromagnétiques existant à la surface du métal. Celle-ci est dépendante de tous les paramètres opto-géométriques pouvant exister autour de cette structure (forme, taille, indice optique de la structure et du milieu environnant, etc.).

Le plasmon de surface est donc une oscillation du plasma électronique des 2 côtés d'une interface métal/diélectrique. Un tel mode d'oscillation, quantifié, est appelée un plasmon. C'est une quasi-particule. Ce plasma électronique est composé d'électrons non localisés dans le matériau, c'est-à-dire d'électrons pouvant se mouvoir dans l'ensemble du matériau et n'étant pas liés fortement à un atome en particulier. Ce sont les électrons de conduction, ou électrons libres du métal. Ces électrons se déplacent dans le métal avec un mouvement aléatoire et, sous l'effet d'un champ électrique peuvent s'orienter avec lui (Force de Lorentz). La distance qu'ils vont parcourir ne sera pas très ($\approx 10^{-13}$ m) comparée à la taille d'un atome ($\approx 10^{-10}$ m), mais ils seront décalés par rapport à leur position initiale, car on considérera que les cœurs ioniques, beaucoup plus lourds, ne se déplacent pas. Il y a alors une délocalisation des barycentres de charge menant à un excès de charges positives d'un côté et négatives de l'autre. Une force d'attraction va s'exercer entre les 2 excès de charge, ramenant les électrons de conduction à leurs positions initiales. Si l'énergie mécanique ne se dissipe pas, le plasma électronique s'éloignera de nouveau et effectuera alors des oscillations. L'excitation de ce plasmon de surface va induire une amplification du champ électromagnétique au niveau de l'interface. La Figure II -10 schématise un plasmon de surface au niveau d'une interface ϵ_1/ϵ_2 pour une onde polarisée en TM [110]. Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-

diélectrique. Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant des directions perpendiculaires à l'interface. Ces ondes évanescentes sont une caractéristique des ondes de surface.

Ce confinement du champ à l'interface est utilisé pour améliorer l'absorption d'un matériau, car cette absorption dépend du champ électrique au carré (l'éq II -9). Cependant, certaines conditions existent pour exciter un plasmon de surface (elles seront expliquées dans le chapitre II).

$$Q(Z, \lambda) = \alpha(\lambda) \frac{n_i |E(Z)|^2}{n_0 |E_0|^2} \quad (\text{II} - 9)$$

Généralement, pour exalter le champ optique en excitant des Plasmons dans une cellule solaire, il est possible de structurer une surface métallique ou d'intégrer des nanoparticules métalliques (rôle de réseau de diffraction).

On peut distinguer 2 types de Plasmons de surface :

* les Plasmons de surface délocalisés qui sont des Plasmons de surface se propageant le long d'une surface plane

*les Plasmons de surface localisés qui sont des excitations localisées du nuage d'électrons à l'intérieur de petites structures d'une taille de quelques dizaines de nanomètres (c'est le cas qui nous concernera dans cette thèse).

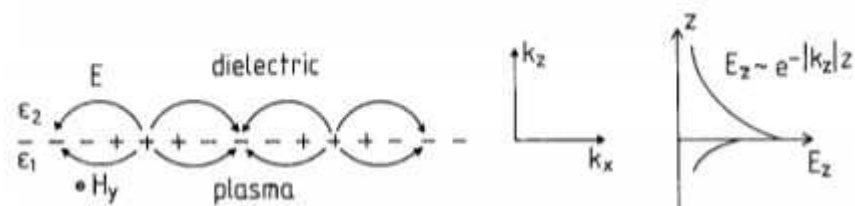


Figure II -10 : Schéma de la localisation des charges et du champ électromagnétique générée par des Plasmon de surface se propageant sur une interface ϵ_1/ϵ_2 pour une onde polarisée TM. La dépendance exponentielle de la composante du champ E_z est représentée à droite [110].

L'intérêt d'utiliser l'effet plasmon dans une cellule photovoltaïque est la possibilité de générer un champ électromagnétique très intense et de tenter de le localiser dans les zones d'utilité, c'est-à-dire photo actives. Un objet métallique peut, sous certaines conditions, être excité par un champ électromagnétique incident (comme le soleil par exemple). En considérant les électrons d'un métal comme des particules classiques ponctuelles confinées à l'intérieur du volume défini par l'ensemble des atomes de l'échantillon (modèle de Drude), l'apport d'énergie aux électrons de la bande de conduction du métal va avoir pour conséquence d'éloigner les électrons des atomes créant ainsi une délocalisation des charges électroniques. Cette délocalisation va créer un dipôle qui générera une zone de champ électromagnétique (Figure II -11) variant en fonction du champ électromagnétique de l'onde incidente.

Des études préliminaires ont déjà montré des augmentations de l'absorption, du courant de court-circuit et du rendement de cellule solaire organique intégrant des structures plasmoniques.

Le potentiel de cette stratégie sera exploité dans le cadre de cette thèse.

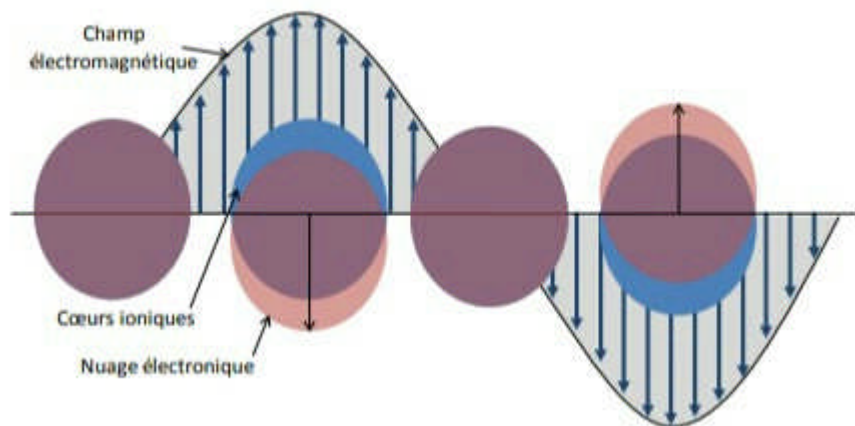


Figure II -11 : Description du processus plasmonique : "l'écartement" entre le nuage électronique et les cœurs ioniques sont engendrés par le champ électromagnétique incident.

II-6- Conclusions

Ce chapitre nous a permis d'aborder les bases utiles à l'étude de l'effet des plasmons de surface sur l'absorption dans les régions actives des cellules photovoltaïques organiques.

Confiner une onde lumineuse à des dimensions nanométriques, Cela est dû à des effets physiques qui apparaissent au voisinage de nanostructures métalliques (notamment avec les métaux nobles), il devient possible de confiner une onde lumineuse dans des dimensions nanométriques. En intégrant ces nanostructures à une couche de silicium, ces effets plasmoniques peuvent ainsi conduire à une amélioration du piégeage optique de la lumière, et donc à une meilleure absorption de la cellule. Aussi, l'intégration de nanostructures métalliques peut mener à une recombinaison des charges avant leurs collectes, ou à une modification de la distribution des charges dans les matériaux englobant les particules (pouvant mener à des changements morphologiques locaux).

**Chapitre III : Simulation des cellules solaires tandems
organiques avec clusters métalliques
incorporés : Résultats et discussions**

III-1- Introduction

Dans ce chapitre nous allons montrer l'influence d'une couche de clusters d'argent incorporée à l'interface entre les deux jonctions actives d'une cellule photovoltaïque du type tandem réalisé par l'empilement, ITO/CuPc/PTCBI/CuPc/PTCBI/Ag [111-113], sur le tau d'absorption de cette cellule. Nous allons montrer dans ce contexte l'effet de la SPR induite par cette couche sur les propriétés d'absorptions de cette cellule. Pour bien cerner cette étude, quatre cas de cellules photovoltaïque distincte seront simulés dans ce chapitre. Toutes les simulations seront réalisées par le module FulWave du logiciel RSoft.

III-2- Préparation des électrodes de la cellule

III-2-1- Cathode ITO/PEDOT : PSS

L'oxyde de d'indium et d'étain (ITO) est l'un des matériaux les plus utilisés comme électrode pour la réalisation de cellules photovoltaïques et de diodes électroluminescentes organiques car c'est un matériau qui présente à la fois une bonne conductivité électrique et la propriété d'être transparent dans le domaine du visible [11, 111,112].

III-2-2- Anode d'argent

Par analogie avec les OLEDs, cette électrode est souvent appelée « cathode ». Dans une cellule solaire, cette électrode étant chargée de collecter les électrons, nous la nommerons donc « anode ». Pour cette étude, nous avons utilisé une électrode d'argent comme électrode supérieure sur nos dispositifs. Ce métal a été choisi à cause de son travail de sortie plus faible que celui de l'ITO et du PEDOT : PSS de façon à asymétriser la structure [11, 111,112].

III-3- Structure étudiée

La cellule photovoltaïque organique étudiée est constituée d'un empilement de couche ITO/CuPc/PTCBI/CuPc/PTCBI/Ag. Les dimensions de ces couches sont montrées en figure III-1, suivante. La hauteur globale de la cellule est de 110nm. Les couches actives sont formées par les successions des empilements CuPc/PTCBI/CuPc/PTCBI des semi-conducteurs organiques de dopages respectivement Donneurs-Accepteurs / Donneurs-Accepteurs [11, 114,116].

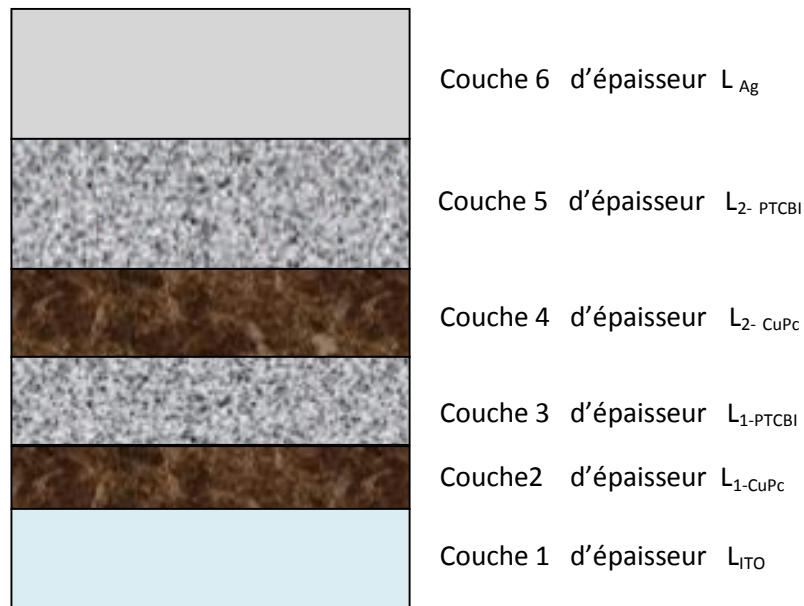


Figure III-1 : Structure de la cellule photovoltaïque en tandem étudiée.

III-3-1- Absorption de la cellule photovoltaïque originale sans clusters

Pour déterminer le taux d'absorption de la structure on utilisera une lumière de longueur d'onde de $0.9 \mu m$. la mesure se fera par le biais d'un moniteur M_1 placé comme montré en figure III-2

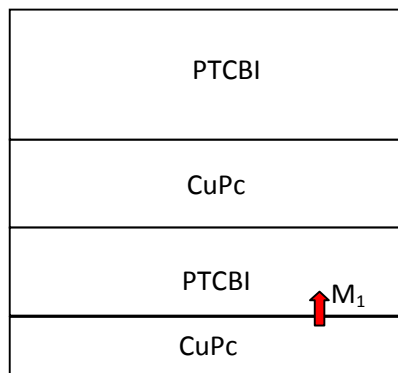
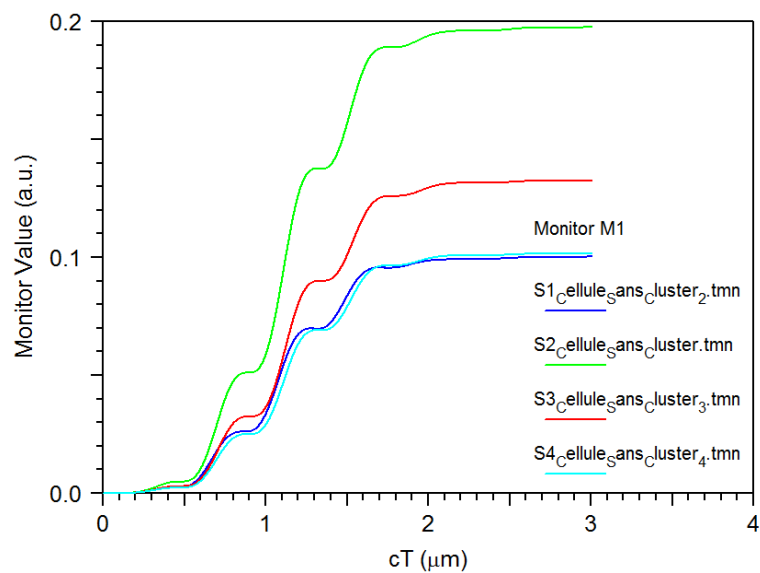


Figure III-2: Emplacement du moniteur de mesure d'absorption.

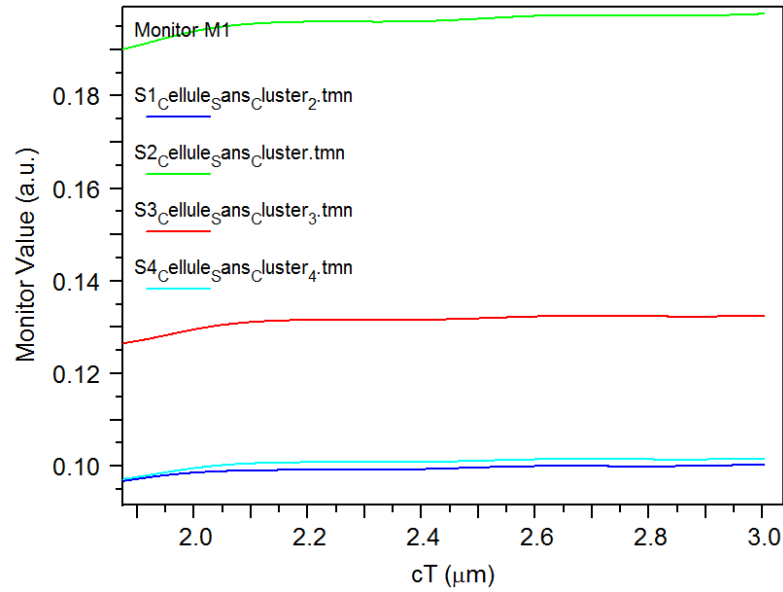
Le tau d'absorptions en absence de la couche de cluster d'argents est calculé puis tracé pour les quartes cas d'études suivants.

- **Structure 1** : $L_{1-CuPC} = 10\text{nm}$, $L_{1-PTCBI} = 13\text{nm}$, $L_{2-CuPC} = 13\text{nm}$, $L_{2-PTCBI} = 30\text{nm}$.
- **Structure 2** : $L_{1-CuPC} = 10\text{nm}$, $L_{1-PTCBI} = 30\text{nm}$, $L_{2-CuPC} = 13\text{nm}$, $L_{2-PTCBI} = 30\text{nm}$ [113].
- **Structure 3** : $L_{1-CuPC} = 13\text{nm}$, $L_{1-PTCBI} = 13\text{nm}$, $L_{2-CuPC} = 30\text{nm}$, $L_{2-PTCBI} = 30\text{nm}$.
- **Structure 4** : $L_{1-CuPC} = 10\text{nm}$, $L_{1-PTCBI} = 10\text{nm}$, $L_{2-CuPC} = 30\text{nm}$, $L_{2-PTCBI} = 30\text{nm}$.

Les résultats sont représentés en figure III-3-a et b. Pour ce qui de l'épaisseur de la couche de L_{ITO} et de la couche d'argent L_{Ag} , elle sont conservés fixe pour tout les cas précédent et on les valeurs respectives 15nm et 30nm.



-a-



-b-

Figure III-3 : -a)- Taux d'absorption des cellules relevés au niveau du moniteur M_1 pour les cas d'études précédents sans clusters. b)- Représentation détaillés des taux d'absorption des cellules sans clusters.

De cette figure on remarque que l'absorption est plus importante pour les structures 3 et 1 que pour les deux autres structures. En effet le tableau suivant donne les taux d'absorption obtenus pour chaque structure.

Structure	Taux d'absorption
Structure 1	0.099
Structure 2	0.197
Structure 3	0.133
Structure 4	0.101

Tableau III-1: Absorption de la cellule sans clusters d'Argent pour les quatres cas considérés

Pour tenter d'améliorer l'absorption de la cellule nous allons introduire des clusters d'argent au niveau de l'interface entre les deux jonctions, une techniques déjà connue en littérature du domaine.

III-3-2- Absorption de la cellule photovoltaïque munie de la couche intermédiaire de clusters d'argents

Dans ce type de cellule en tandem, la couche de cluster jouera le rôle d'électrode flottante intermédiaire. La figure III-4 suivante, montre la couche de cluster d'argent incorporé dans la cellule originale. Mais pour assurer le bon de cette technique, nous allons tout d'abord tenter d'optimiser les paramètres de la couches de cluster d'argent et cela dans le bus d'améliorer le taux d'absorption de la cellule photovoltaïque. Le processus d'optimisation portera sur le rayon de cluster puis sur la distance entre ces clusters supposés de forme circulaire.

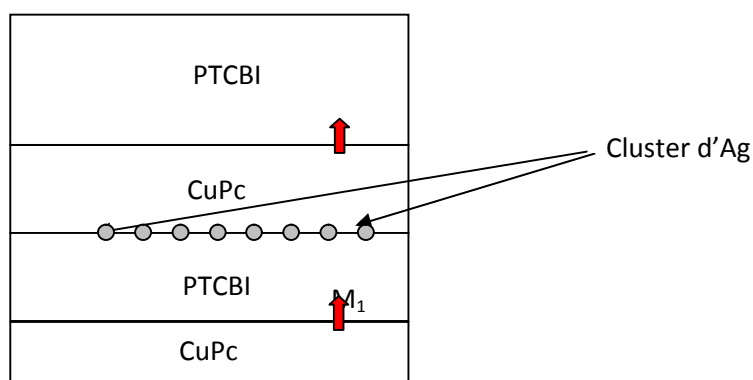


Figure III-4 : Représentation de la couche introduite de clusters d'argent.

A- Optimisation du rayon des clusters

A-1- Considération du cas d'un seul cluster

Avant de considérer de cas d'une chaîne de clusters incorporés, on considérera tous d'abord le cas d'un seul cluster central comme on peut voir sur la figure III-5 suivante

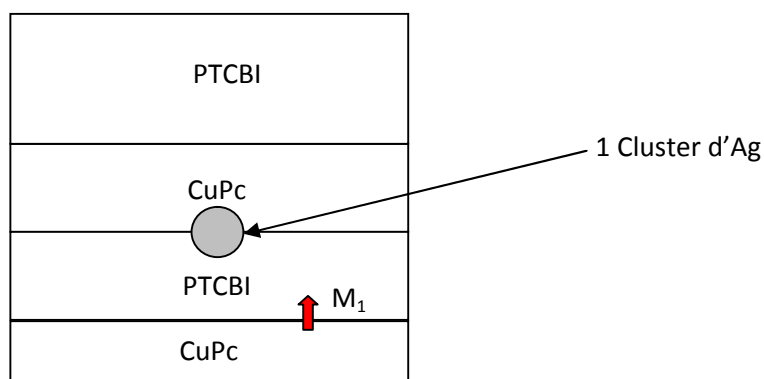


Figure III-5 : Représentation de la couche introduite avec un seul cluster d'argent.

Les premières simulations que nous avons effectués ont montrés que les meilleurs valeurs de R, des rayons clusters sont celles supérieures on égale à 0.0025. Pour cette raison, nous allons tenter de trouver la valeur optimale du rayon R pour une variation située entre 0.0025 et 0.0027. La figure III-6 suivante donne les taux d'absorptions de la première jonction en fonction du rayon des clusters pour la cellule 1 correspondante à la structure 1.

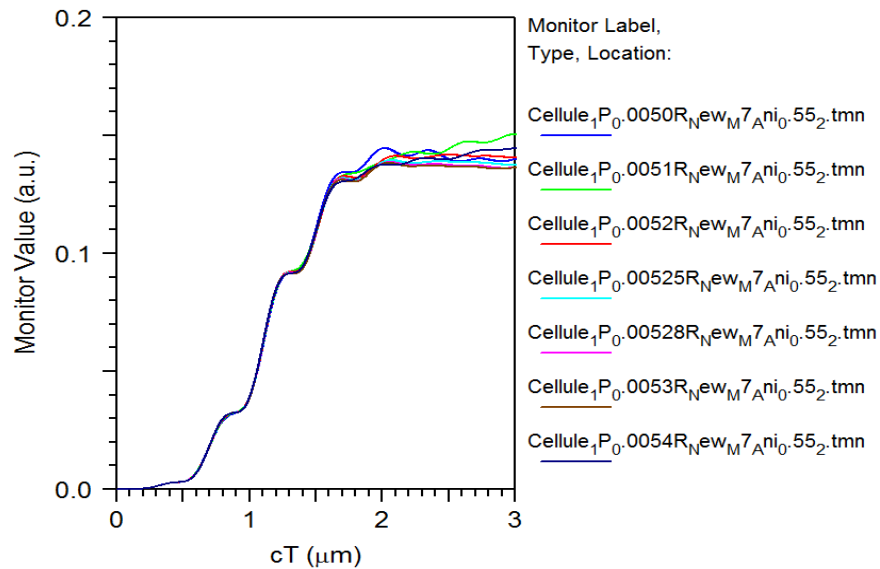


Figure III-6: Le tau d'absorption en fonction du rayon des clusters pour la cellule 1 correspondante à la structure 1

Si on zoom cette figure sur les courbes correspondantes au rayon supérieur ou égale à 0.0025, on trouve la figure III-7 suivante. De cette figure on peut remarquer que $2R = 0.00525$ peut être considérée comme la valeur recherchée. Car elle présente un régime transitoire moins oscillant et plus convergent vers son régime permanent.

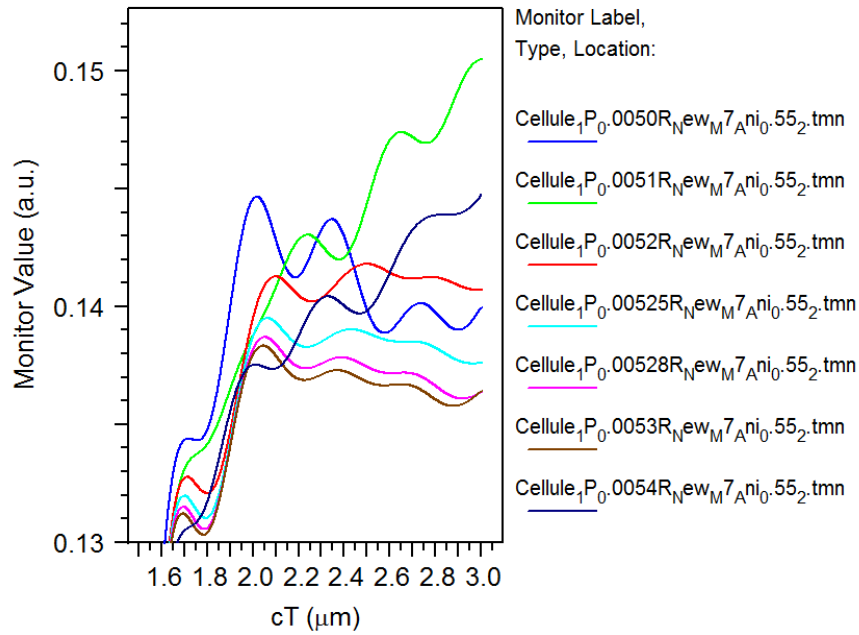


Figure III-7 : représentation plus détaillée de la figure III-6

Grace à la figure III-7 on peut voir que les courbes correspondantes à cette valeur de R montrent une saturation du spectre d'absorption proche de 0.14.

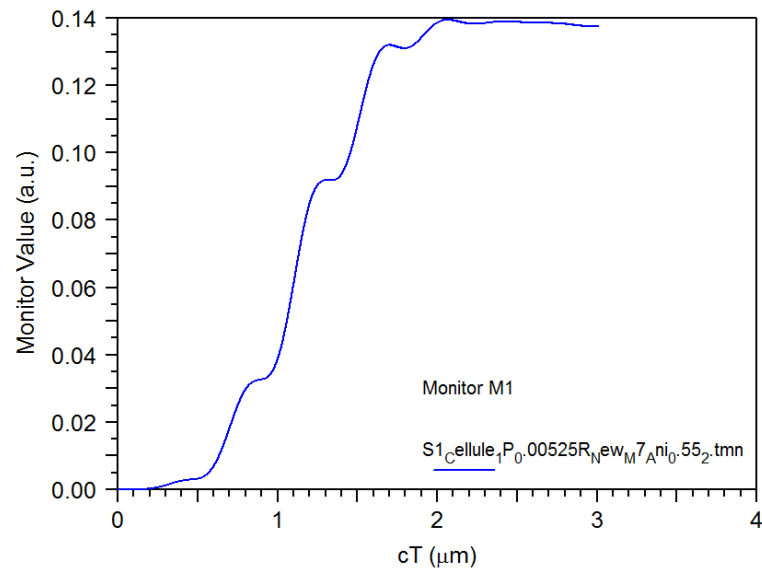
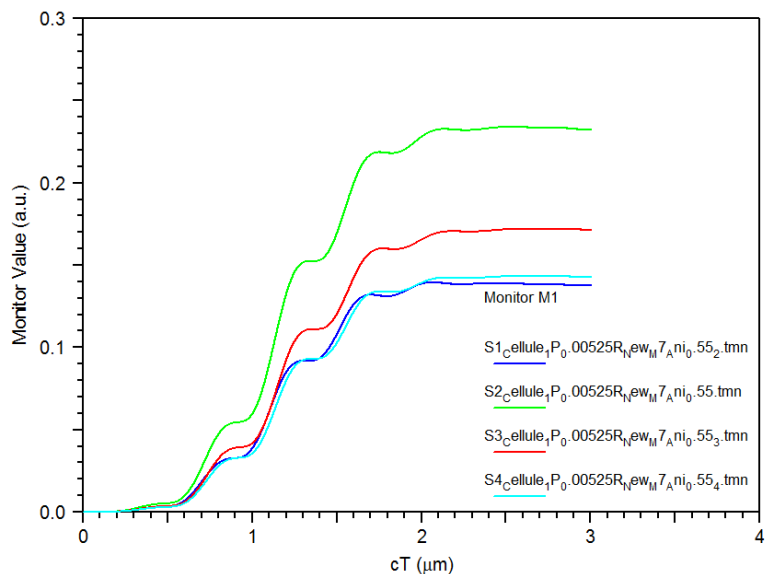
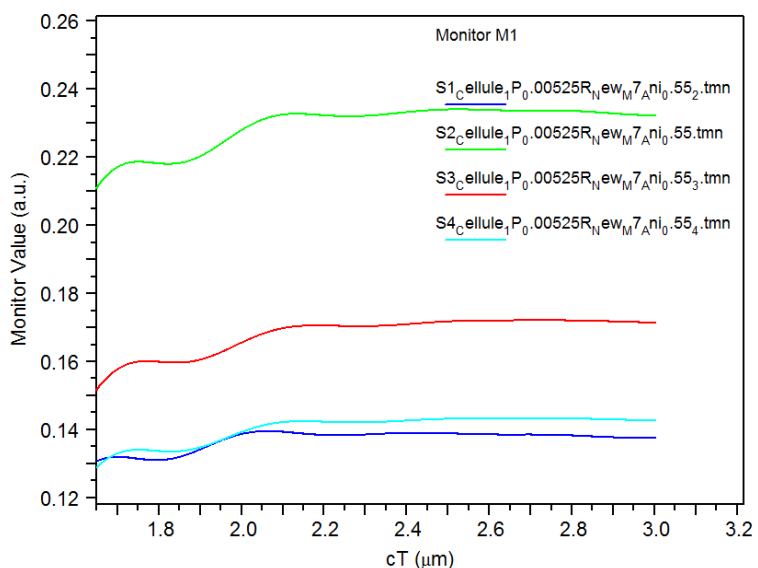


Figure III-8 : spectre d'absorption de la structure 1 pour $R = 0.002625$

Maintenant en traçant les taux d'absorption des quarts structures précédentes pour le rayon $R = 0.002625$ ($2R=0.00525$), on aura l'ensemble des courbes représentées en figure III-9-a et b



-a-



-b-

Figure III-9 : Les taux d'absorptions des quarts structures précédentes pour le rayon $R = 0.002625$ ($2R=0.00525$),

En présence d'un seul cluster central, on tire les nouveaux taux d'absorption correspondants aux quarts structures précédente à partir de la figure III-9 b, les résultats sont représentés en tableau III-2.

Structure	Taux d'absorption
Structure 1	0.138
Structure 2	0.234
Structure 3	0.172
Structure 4	0.1433

Tableau III-2 : Les Taux d'absorption des quarts structures en présence d'un seul cluster

On remarque à partir de ce tableau que les taux d'absorption ont augmenté grâce à la présence du cluster central. Pour bien connaître l'effet de ces cluster sur l'absorption de la cellule nous allons augmenter le nombre de cluster jusqu'à former une couche incorporée. Le nombre maximal de cluster dans notre cas de structure est de 7 clusters comme montré dans ce qui suivra.

A-2- Optimisation en fonction de la distance entre clusters.

Dans cette partie nous allons considérer le cas de sept clusters (figure III-10) pour déterminer la distance optimale entre eux. Le calcul de la distance entre cluster est fait de la manière suivante.

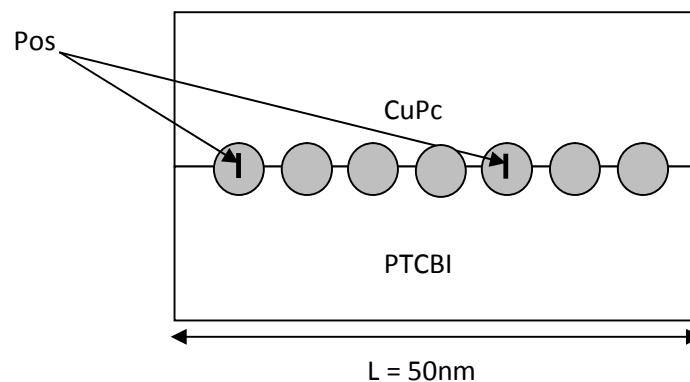


Figure III-10 : Représentation de la couche introduite avec un seul cluster d'argent.

La variable Pos désigne la position du cluster par rapport à celui du milieu. La distance totale en dehors des clusters est de D de part et d'autre de l'axe XOY est :

$$D = \frac{L}{2} - 3 * R$$

On désigne le pas de variation ' d ' du processus d'optimisation tel que, $d = d_i * D$ ou, ou d_i vari entre 0 et 1 par pas de 0.1 (ou peut être même différents de 0.1). La simulation que nous avons fait pour $2R = 0.00525$ a donné de très mauvais résultats, ce qui nous a mené à ré-optimiser le rayon R des clusters. La nouvelle optimisation s'effectuera en prenant les positions de chaque cluster comme multiples du pas initial de la position $Pos = 0.0127\mu\text{m}$ ($d_i = 0.45$, résultat obtenus après plusieurs test) ; valeurs de la distance du premier cluster juste à coté de celui du centre. Puis différentes opérations de ré-optimisation sont effectuées en jouant sur les paramètres d_i et R jusqu'à l'obtention de la valeur $d_i = 55$ qui correspond à $Pos = 0.0145 \mu\text{m}$ comme valeurs quasi-optimale de la distance. L'étape finale de l'optimisation est effectuée en variant une dernière fois le rayon des clusters. Les résultats obtenus sont représentés en figures III-11.

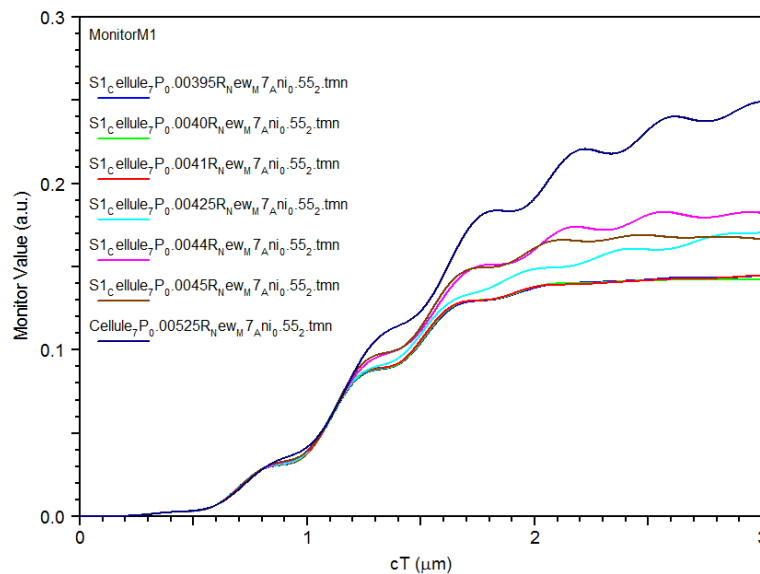
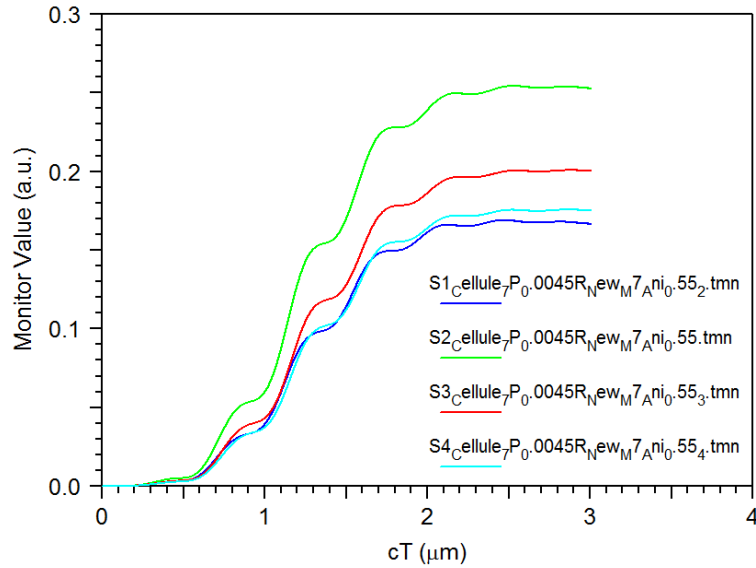


Figure III-11 : Optimisation du rayon de cluster pour la structure 1, pour un pas d_i de 0.55

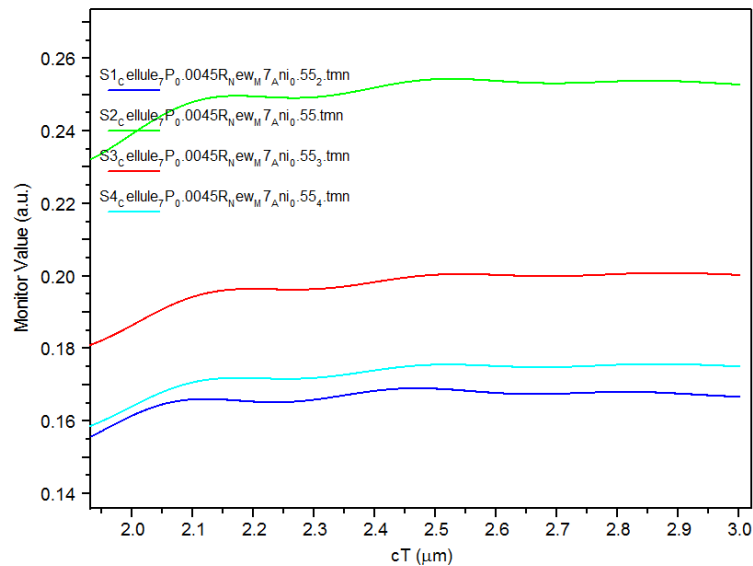
De cette figure on peut confirmer le choix de $R=0.00225$ ($2R=0.0045$) comme valeur optimale du rayon R parce qu'il présente à la fois une bonne mesure et stabilité. Cette valeur de R sera prise par la suite pour optimiser la distance entre clusters. La figure III-12- a et b Donne les spectres d'absorptions de la cellule pour $2R=0.045$ pour les quartes cas d'études précédents.

A-3- Spectre d'absorption de la cellule optimisée

Finalement les spectres d'absorptions de la cellule ayant comme valeurs optimale $2R = 0.0045$, $Pos = 0.0145\mu\text{m}$ sont tracés dans la figures III-12-a et b.



-a-



-b-

Figure III-12 : a, b : Les taux d'absorptions des quarts structures précédentes pour le rayon $R = 0.00225$ ($2R=0.0045$),

Pour cette dernière structure, les nouveaux taux d'absorptions correspondants aux quartes structures précédentes sont tirés à partir de la figure III-12- b, et finalement, ils sont regroupés en Tableau III-3 (valeurs prélevés à la position 0.26 sur la figure précédente).

Structure	Taux d'absorption
Structure 1	0.167
Structure 2	0.253
Structure 3	0.200
Structure 4	0.175

Tableau III-3 : Les taux d'absorptions des structures contenant une chaine de 7 clusters optimisé

III-4- Résultats et discussions

Une comparaison des taux d'absorptions des différentes structures étudiées avant et après leurs améliorations par l'introduction de clusters d'argent de forme circulaires à l'interface entre les deux jonctions actives est fournies dans le tableau 4 suivant.

Structure	Taux d'absorption de la cellule originale	Taux d'absorption de la cellule finale améliorée	Gains d'absorption de la structure
Structure 1	0.099	0.167	1.68
Structure 2	0.197	0.253	1.28
Structure 3	0.133	0.200	1.5
Structure 4	0.101	0.175	1.73

Tableau III-4: Les résultats de la comparaison des taux d'absorptions pour différentes structures avant et après les améliorations

Les résultats présentés en tableau III-4 montrent bien que le procédé d'introduire une couche de cluster d'argent intermédiaire entre les deux jonctions de la cellule photovoltaïque organique précédemment étudiée, conduit à l'amélioration très significative des taux d'absorptions pour les différentes cellules considérées. Les gains d'absorption obtenus sont tous supérieurs à 1 et on atteint un maximum de 1.73 pour le cas de la structure 4. Cette amélioration considérable de l'absorption est liée intimement à l'amélioration du champ optique près des clusters d'Ag par le plasmon de résonance de surface (PSR) et la diffusion des photons aussi été soutenus par ces clusters [113-116]. Cette amélioration du champ optique incident persiste dans la couche organique, permettant une absorption renforcée dans le film organique mince près des clusters Ag

III-5- Conclusion

Les résultats que nous avons obtenus grâce à notre simulation montrent bien que l'introduction d'une couche de clusters d'argent intermédiaire dans la cellule photovoltaïque organique, conduit à l'amélioration très significative de son taux d'absorption. Les gains d'absorption que nous avons obtenus sont tous supérieurs à 1 et on atteint un maximum de 1.73 pour le cas de la structure 4. Il est finalement important à noter que cette amélioration considérable est due au plasmon de résonance de surface (PSR), qui améliore le champ optique près des clusters d'Ag et la diffusion des photons. Cette amélioration du champ optique incident persiste dans la couche organique, ce qui mène à une augmentation de l'absorption dans le film organique mince près des clusters



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le but d'augmenter l'efficacité d'absorption des photons dans les cellules photovoltaïques organiques, nous avons dans la première partie de ce manuscrit, fait le tour d'horizon des technologies photovoltaïques organiques et les concepts d'architectures en cellules simples et tandem, ces dernières du type ITO/CuPc/PTCBI/CuPc/PTCBI/Ag étant les cellules sujet de notre courante études.

Puis nous avons en second lieu, nous avons montré que l'architecture de ces cellules combinées à l'effet des plasmons de surface issus de l'introduction de clusters métalliques (généralement des métaux nobles tel que l'argent) a donné un effet spectaculaire sur les taux d'absorptions photonique de leurs couches actives.

En effet, les simulations que nous avons effectuées montrent bien que la présence d'une couche de clusters d'argent intermédiaire dans la cellule photovoltaïque organique, conduit à l'amélioration très significative de son taux d'absorption de lumière. Dans ce contexte nous avons eue grâce à nos simulations des gains d'absorption supérieure à 1 et atténuants même un maximum de 1.73.

Les gains que nous avons obtenus étant considérables pour ce type de domaine de recherche et incite bien les étudiants des promotions à venir à poursuivre notre travail, cela dans le but d'améliorer de plus en plus nos résultats et ainsi d'enrichir les recherches sur les cellules photovoltaïque organiques.

Bibliographies

Références

- [1] Pierre Balthazar Lechêne. “Conception, caractérisation et durée de vie de cellules photovoltaïques organiques tandems à base de PCDTBT“. Thèse doctorat, Université de Grenoble, 2013. Français.
- [2] Edmond Becquerel. “Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires“. *Comptes Rendus*, 9:561–567, 1839.
- [3] Albert Einstein. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichts betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322:132–148, 1905.
- [4] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson. “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power“. *Journal of Applied Physics*, 25(5) :676–677, 1954.
- [5] Emilien PARBAILE, “Contribution à l’optimisation des techniques de dépôts sous vide de cellules solaires organiques “. Thèse de Doctorat de l’Université de Limoges. **2009**
- [6] Florent Monestier. “ Amélioration de l’absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques “. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2008. Français.
- [7] C. Cocoyer, L. Rocha, L. Sicot, B. Ge_roy, R. de Bettignies, C. Sentein, C. Fiorini-Debuisschert, and P. Raimond. “Implementation of submicrometric periodic surface structures toward improvement of organic-solar-cell performances“. *Appl. Phys. Lett.*, 88:133108, 2006.
- [8] N. Seok-In, Seok-Soon K., Soon-Shin K., Jang J., Juhwan K., Takhee L., and Dong-Yu K. “Surface relief gratings on poly(3-hexylthiophene) and fullerene blends for efficient organic solar cells“. *Appl. Phys. Lett.*, 91:173509, 2007.
- [9] Walid EL-HUNI, “ Modélisation de cellules solaires multi-tandem bas cout et très haut rendement à base de nitrures des éléments de III-V “. Thèse de doctorat de l’Université Paris-Saclay. 2016.
- [10] “NREL : Référence Solar Spectrum Irradiance.” <http://redc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. Accessed : 2016-01-01.
- [11] Dang minh trung, “ Elaboration de cellules solaires photovoltaïques A base de polymeres conjugués, Etudes des systemes reticulables “. Thèse de doctat de l’université bordeaux 1. 2009
- [12] Rand, B. P., Genoe, J., Heremans, P. & Poortmans, J. “Solar cells utilizing small molecular weight organic semi-conducteurs“. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **15**, 659-676 (2007).
- [13] Gregg, B. A. & Hanna, M. C. “Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation“. *Journal of Applied Physics* **93**, 3605-3614 (2003). 177
- [14] Gregg, B. A., Chen, S.-G. & Branz, H. M. “On the superlinear increase in conductivity with dopant concentration in excitonic semiconductors“. *Applied Physics Letters* **84**, 1707-1709 (2004).
- [15] Choi, K. H. *et al.* “Characteristics of flexible indium tin oxide electrode grown by continuous roll-to-roll sputtering process for flexible organic solar cells“. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1248-1255 (2009).
- [16] Steim, R., Schilinsky, P., Choulis, S. A. & Brabec, C. J. “Flexible polymer photovoltaic modules with incorporated organic bypass diodes to address module shading effects“. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2009).

- [17] Kim, H.-K., Jeong, J.-A., Choi, K.-H., Jeong, S.-w. & Kang, J.-W. "Characteristics of Flexible ITO Electrodes grown by Continuous facing target Roll-to-Roll Sputtering for flexible organic solar cells". *Electrochemical and Solid-State Letters* **12**, H169-H172 (2009).
- [18] Gautier, E. *et al.* "Electrode interface effects on indium--tin--oxide polymer/metal light emitting diodes". *Applied Physics Letters* **69**, 1071-1073 (1996).
- [19] Wu, C. C., Wu, C. I., Sturm, J. C. & Kahn, A. Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices. *Applied Physics Letters* **70**, 1348-1350 (1997).
- [20] Kim, J. S. *et al.* Indium--tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *Journal of Applied Physics* **84**, 6859-6870 (1998).
- [21] Mason, M. G. *et al.* Characterization of treated indium--tin--oxide surfaces used in electroluminescent devices. *Journal of Applied Physics* **86**, 1688-1692 (1999).
- [22] Wantz, G. *et al.* Correlation between the Indium Tin Oxide morphology and the performances of polymer light-emitting diodes. *Thin Solid Films* **485**, 247-251 (2005).
- [23] Nüesch, F., Forsythe, E. W., Le, Q. T., Gao, Y. & Rothberg, L. J. Importance of indium tin oxide surface acido basicity for charge injection into organic materials based light emitting diodes. *Journal of Applied Physics* **87**, 7973-7980 (2000).
- [24] Tan, S. *et al.* Property Influence of Polyanilines on Photovoltaic Behaviors of Dye-Sensitized Solar Cells. *Langmuir* **20**, 2934-2937, doi:doi:10.1021/la036260m (2004).
- [25] Tan, S. X., Zhai, J., Wan, M. X., Jiang, L. & Zhu, D. B. Polyaniline as Hole Transport Material
- [26] Valaski, R. *et al.* Sulfonated polyaniline/poly(3-methylthiophene)-based photovoltaic devices. *Journal of Solid State Electrochemistry* **10**, 24-27 (2006).
- [27] Bejbouji, H. *et al.* Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **in Press, Corrected Proof** (2009).
- [28] Kirchmeyer, S. & Reuter, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Material Chemistry* **15**, 2077-2088 (2005).
- [29] Ameri, T. *et al.* Realization, characterization, and optical modeling of inverted bulk-heterojunction organic solar cells. *Journal of Applied Physics* **103**, 084506-084506 (2008).
- [30] Zhang, F., Johansson, M., Andersson, M. R., Hummelen, J. C. & Inganäs, O. Polymer Ph3128] Na, S. I. *et al.* Efficient polymer solar cells with surface relief gratings fabricated by simple soft lithography. *Advanced Functional Materials* **18**, 3956-3963 (2008).
- [32] Chang, Y. M., Wang, L. & Su, W. F. Polymer solar cells with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as transparent anode. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **9**, 968-973 (2008).
- [33] Tej Mallajosyula, A., Srivastava, N., Sundar Kumar Iyer, S. & Mazhari, B. Characterization of matrix and isolated organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **in Press, Corrected Proof** (2008). 178

- [34] Colsmann, A., Stenzel, F., Balthasar, G., Do, H. & Lemmer, U. Plasma patterning of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) anodes for efficient polymer solar cells. *Thin Solid Films* **517**, 1750-1752 (2009).
- [35] 116 Pasquier, A. D., Unalan, H. E., Kanwal, A., Miller, S. & Chhowalla, M. Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells. *Applied Physics Letters* **87**, 1-3 (2005).
- [36] 117 Miller, A. J., Hatton, R. A. & Silva, S. R. P. Interpenetrating multiwall carbon nanotube electrodes for organic solar cells. *Applied Physics Letters* **89**, 133117-133113 (2006).
- [37] 118 Vaezzadeh, M., Saeedi, M. R., Barghi, T. & Sadeghi, M. R. The necessary length of carbon nanotubes required to optimize solar cells. *Chemistry Central Journal* **1** (2007).
- [38] 119 Feng, Y. *et al.* Organic solar cells using few-walled carbon nanotubes electrode controlled by the balance between sheet resistance and the transparency. *Applied Physics Letters* **94**, 123302 (2009).
- [39] M. A. Green, "Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, pp. 1305-1310, nov 2008.
- [40] Z. C. Holman, A. Descoeur, L. Barraud, F. Z. Fernandez, J. P. Seif, S. De Wolf, and C. Ballif, "Current Losses at the Front of Silicon Heterojunction Solar Cells," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 2, pp. 7-15, jan 2012.
- [41] D. E. Aspnes and A. A. Studna, "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV," *Phys. Rev. B*, vol. 27, pp. 985-1009, Jan 1983.
- [42] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y. & Warta, W. Short Communication Solar cell efficiency tables (version 33). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **17**, 85-94 (2009).
- [43] Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **32**, 510-519 (1961).
- [44] <http://clean-auto.com>.
- [45] Yu, G., Zhang, C. & Heeger, A. J. Dual-function semiconducting polymer devices: Light-emitting and photodetecting diodes. *Applied Physics Letters* **64**, 1540-1542 (1994).
- [46] Jang, J. Displays develop a new flexibility. *Materials Today* **9**, 46-52 (2006).
- [47] Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters* **51**, 913-915 (1987).
- [48] Facchetti, A. Semiconductors for organic transistors. *Materials Today* **10**, 28-37 (2007).
- [49] Dimitrakopoulos, C. D. & Malenfant, P. R. L. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Advanced Materials* **14**, 99-117 (2002).
- [50] Nunzi, J.-M. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique* **3**, 523-542 (2002).
- [51] Schauer, F. Possibilities and Perspective of Photovoltaic Conversion in Organic Materials. *Czechoslovak Journal of Physics* **53**, 1245-1255 (2003).
- [52] Brabec, C. J., Sariciftci, N. S. & Hummelen, J. C. Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **11**, 15-26 (2001).
- [53] Hoppe, H. & Sariciftci, N. S. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research* **19**, 1924-1945 (2004).

- [54] Spanggaard, H. & Krebs, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **83**, 125-146 (2004).
- [55] Bernède, J. C. Organic photovoltaic cells: History, principle and techniques. *Journal of the Chilean Chemical Society* **53**, 1549-1564 (2008).
- [56] <http://www.enerzine.com/603/7630+un-chargeur-solaire-en-rouleau-par-konarka+.html>.
- [57] Frank Ortmann, Friedhelm Bechstedt et Karsten Hannewald. *Theory of charge transport in organic crystals: Beyond Holstein's small-polaron model*. *Phys. Rev. B* **79**, 235206 (2009).
- [58] B. Ratier. *Contribution à l'étude des propriétés électriques et optiques des polymères électroactifs implantés*. Diplôme d'habilitation à diriger des recherches soutenus le 21/12/00.
- [59] Y. Zhou [et al.]. *On the doping of zinc phthalocyanine with 2,2-difluoro-1,3,2 dioxaborines derived from halo-substituted quinizarines*. *Mater. Chem. and Phys* **112**, 2008 pp. 577-579.
- [60] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest. *Small molecular weight organic thin film photodetectors and solar cells*. *Journal of Applied Physics*, **93** (2003), 6393.
- [61] Barry P. Rand [et al.]. *Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors*. *Progress in photovoltaics : research and applications* 2007;15:659-676.
- [62] C.W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*, *Appl. Phys. Lett.* **48**, (1986), 183-185.
- [63] Scharber, M. C. *et al.* Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials* **18**, 789-794 (2006).
- [64] Zhu, Z. *et al.* in *Springer Series in Optical Sciences* Vol. 140 (eds V. Petrova-Koch, R. Hezel, & A. Goetzberger) 195-222 (2009).
- [65] Kearns, D. & Calvin, M. Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems. *The Journal of Chemical Physics* **29**, 950-951 (1958).
- [66] Tang, C. W. & Albrecht, A. C. Transient photovoltaic effects in metal--chlorophyll-a--metal sandwich cells. *The Journal of Chemical Physics* **63**, 953-961 (1975).
- [67] Tang, C. W. & Albrecht, A. C. "Photovoltaic effects of metal--chlorophyll-a--metal sandwich cells". *The Journal of Chemical Physics* **62**, 2139-2149 (1975).
- [68] Marks, R. N., Halls, J. J. M., Bradley, D. D. C., Friend, R. H. & Holmes, A. B. "The photovoltaic response in poly(p-phenylene vinylene) thin-film devices". *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, 1379 (1994).
- [69] Karg, S., Riess, W., Dyakonov, V. & Schwoerer, M. "Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes". *Synthetic Metals* **54**, 427-433 (1993).
- [70] Hiramoto, M., Fujiwara, H. & Yokoyama, M. "Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments". *Applied Physics Letters* **58**, 1062-1064 (1991).
- [71] Zhu, Z. *et al.* in *Springer Series in Optical Sciences* Vol. 140 (eds V. Petrova-Koch, R. Hezel, & A. Goetzberger) 195-222 (2009).
- [72] http://www.novaled.com/news/2009_06_19_pr.html.
- [73] www.heliatek.com.

- [74] Kim, J. Y. *et al.* “Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing“. *Science* **317**, 222-225, doi:10.1126/science.1141711 (2007).
- [75] Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C. & Brabec, C. J. “Organic tandem solar cells: A review“. *Energy and Environmental Sciences* **2**, 347-363 (2009).
- [76] Hiramoto, M., Suezaki, M. & Yokoyama, M. “Effect of Thin Gold Interstitial-layer on the Photovoltaic Properties of Tandem Organic Solar Cell“. *Chemistry Letters*, 327-330 (1990).
- [77] H. Raether. Surface plasmons on smooth surfaces. In, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Tracts in Modern Physics, partie 2, pages 4–39. Springer Berlin Heidelberg, 1988.
- [78] S. A. Maier. Surface Plasmon Polaritons at Metal / Insulator Interfaces. In, *Plasmonics : Fundamentals and Applications*, partie 2, pages 21–37. Springer US, Boston, MA, 2007. isbn : 978-0-387-33150-8.
- [79] P. B. Johnson et R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, 1972.
- [80] V. E. Ferry, L. A. Sweatlock, D. Pacifici et H. A. Atwater. Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling in solar cells. *Nano letters*, 8(12) :4391–2008.
- [81] M.-G. Kang, T. Xu, H. J. Park, X. Luo et L. J. Guo. Efficiency enhancement of organic solar cells using transparent plasmonic Ag nanowire electrodes. *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.), 22(39) :4378–83, 2010.
- [82] C. F. Bohren et D. R. Huffman. Particles Small Compared with the Wavelength. In, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, partie 5, pages 130–157. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1998.
- [83] K. R. Catchpole et A. Polman. Plasmonic solar cells. *Optics Express*, 16(26) :21793, 2008.
- [84] H. A. Atwater et A. Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature materials*, 9(3) :205–13, mar. 2010.
- [85] K. R. Catchpole et A. Polman. Design principles for plasmon enhanced solar cells. *Applied Physics Letters*, 93(19) :191113, 2008.
- [86] D. Derkacs, S. H. Lim, P. Matheu, W. Mar et E. T. Yu. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface Plasmon Polaritons in near-by metallic nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 89(9):093103, 2006.
- [87] F. O. Lenzmann, M. C. v. Lare, J. Salpakari, P. Spinelli, J. B. Notta, M. Dörenkämper, N. J. Bakker, A. W. Weeber et A. Polman. Plasmonic light-Trapping in a-Si: H solar cells by front-side Ag nano particle arrays: A benchmarking study. *Physica Status Solidi (a)*, 210(8) :1571–1574, août 2013.
- [88] S. H. Lim, W. Mar, P. Matheu, D. Derkacs et E. T. Yu. Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from

- surface PlasmonPolaritons in gold nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 101(10):104309, 2007.
- [89] F. J. Beck, S. Mokkaapati, A. Polman et K. R. Catchpole. Light Trapping For Solar Cells Using Localised Surface Plasmons in Self-Assembled Ag Nanoparticles. In 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, numéro September, pages 232–235, Hamburg, Germany, 2009.
- [90] F. J. Beck, S. Mokkaapati, A. Polman et K. R. Catchpole. Asymmetry in Photocurrent enhancement by plasmonic nanoparticles arrays located on the front or on the rear of solar cells. *Applied Physics Letters*, 96(3):033113, 2010.
- [91] F. J. Beck, S. Mokkaapati ET K. R. Catchpole. Plasmonic light-trapping for Si solar cells using self-assembled Ag nanoparticles. *Progress in Photovoltaic: Research and Applications*, 18(7):500–504, juil. 2010.
- [92] S. Jain, V. DePauw, V. D. Miljkovic, A. Dmitriev, C. Trompoukis, I. Gordon, P. v. Dorpe et O. E. Daif. Broadband absorption enhancement in ultrathin crystalline Si solar cells by incorporating metallic and dielectric nanostructures in the back reflector. *Progress in Photovoltaic: Research and Applications*: 18, juin 2013.
- [93] V. E. Ferry, M. A. Verschuuren, H. B. T. Li, E. Verhagen, R. J. Walters, R. E. I. Schropp, H. A. Atwater et A. Polman. Light trapping in ultrathin Plasmonic solar cells. *Optics express*, 18 Suppl. 2(May) :A237–45, juin 2010.
- [94] H. Tan, L. Sivec, B. Yan, R. Santbergen, M. Zeman et A. H. M. Smets. Improved light trapping in microcrystalline silicon solar cells by plasmonic back Reflector with broad angular scattering and low parasitic absorption. *Applied Physics Letters*, 102(15):153902, 2013.
- [95] B. P. Rand, P. Peumans et S. R. Forrest. Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, 96(12):7519, 2004.
- [96] E. Stratakis et E. Kymakis. Nanoparticles base plasmonic organic photovoltaic devices. *Materials Today*, 16(4):133–146, avr. 2013.
- [97] C. Hägglund, M. Zäch, G. Peter's son ET B. Kasemo. Electromagnetic coupling of light into a silicon solar cells by nano disk plasmons. *Applied Physics Letters*, 92(5) :053110, 2008.
- [98] R. B. Konda, R. Mundle, H. Mustafa, O. Bamiduro, A. K. Pradhan, U. N. Roy, Y. Cui et A. Burger. Surface plasmon excitation via Au nanoparticles in n-CdSe/p-Si heterojunction diodes. *Applied Physics Letters*, 91(19):191111, 2007.
- [99] G. Mie. Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal Solutions (translation). *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, 1908. doi : 10.1002/andp.19083300302 (pages 11).
- [100] U. Kreibig et M. Vollmer. Theoretical Considerations. In, *Optical Properties of Metal Clusters*. Tome 25, Springer Series in Materials Science, partie 2, pages 13–202. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1re édition, 1995.

- [101] C. F. Bohren et D. R. Huffman. Absorption and Scattering by a Sphere. In, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, partie 4, pages 82–129. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1998.
- [102] C. F. Bohren et D. R. Huffman. Appendix A: Homogeneous Sphere. In, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, partie Appendix A, pages 477–482. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1998.
- [103] V. N. Pustovit et T. V. Shahbazyan. Finite-size effects in surface-enhanced Raman scattering in noble-metal nanoparticles : a semiclassical approach. *Journal of the Optical Society of America A*, 23(6) :1369, 2006.
- [104] R. J. Newhouse et J. Z. Zhang. Optical Properties and Applications of Shape-Controlled Metal Nanostructures. In C. D. Geddes, éditeur, *Reviews in Plasmonics 2010*. Tome 2010, *Reviews in Plasmonics*, partie 8, pages 205–238. SpringerNew York, New York, NY, 2012.
- [105] Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee et C. R. C. Wang. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(34) :6661–6664, 1997.
- [106] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz et S. Schultz. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 116(15) :6755, 2002.
- [107] I. O. Sosa, C. Noguez et R. G. Barrera. Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(26) :6269–6275, juil. 2003.
- [108] J. J. Mock, D. R. Smith et S. Schultz. Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles. *Nano Letters*, 3(4) :485–491, 2003.
- [109] E.L. Maxwell, *A Quasi-Physical Model for Converting Hourly Global Horizontal to Direct Normal Insolation*, SERI (Solar Energy Research Institute), 1987.
- [110] Raether, H., "Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings", Springer-Verlag (1986)
- [111] Kuwat TRIYANA, Takeshi YASUDA, Katsuhiko FUJITA and Tetsuo TSUTSUI, "Effects of Different Materials Used for Internal Floating Electrode on the Photovoltaic Properties of Tandem Type Organic Solar Cell". *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 43, No. 4B, 2004, pp. 2352–2356 #2004. The Japan Society of Applied Physics.
- [112] Kuwat Triyanaa, b, Takeshi Yasudaa, Katsuhiko Fujitaa, Tetsuo Tsutsuia, "Tandem-type organic solar cells by stacking different heterojunction materials". *Thin Solid Films* 477 (2005) 198–202
- [113] Cellule photovoltaïque, RSoft tutorial.

- [114] Barry P. Rand, Peter Peumans,^{a)} and Stephen R. Forrest^{b)}, “Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters”. *Journal of applied physics* volume 96, number 12 15. December 2004.
- [115] Yongbo Yuan, Jinsong Huang and Gang Li, “Intermediate Layers in Tandem Organic Solar Cells”. Copyright © 2011 De Gruyter, Green, Vol. 1 (2011), pp. 65–80.
- [116] Megha Grover, Monika Nehra and Deepak Kedia. “Simulative Parametric Study on Heterojunction Thin Film Solar Cells Incorporating Interfacial Nanoclusters Layer”. *Energy Harvesting and Systems* 2019; 6(1-2): 23–28.

ملخص

يمكن القول إن الطاقة التي يحملها ضوء الشمس هي واحدة من أكثر مصادر الطاقة وفرة على وجه الأرض. فلماذا إذن لا نستخدمه لتوليد الطاقة الكهربائية اللازمة لحياتنا اليومية ، هذا هو دور الخلايا الشمسية. هناك فئتان من الخلايا الشمسية: الخلايا القائمة على أشباه الموصلات غير العضوية (الخلايا غير العضوية) والخلايا القائمة على أشباه الموصلات العضوية (الخلايا العضوية). يمكن للخلايا العضوية تشغيل الأجهزة البدوية مثل الهواتف وأجهزة الكمبيوتر المحمولة واستبدال تكنولوجيا الخلايا الكهروضوئية التقليدية غير العضوية المكلفة لتصنيع الألواح الشمسية للمنازل على وجه الخصوص. أحد البدائل المستخدمة لزيادة امتصاص الفوتونات في مناطق الامتصاص المفيدة للخلايا الكهروضوئية العضوية هو استخدام تعزيز المجال الكهرومغناطيسي عند السطح البيني بين المعدن والطبقة العضوية. المبدأ هو جعل إلكترونات المعدن يتردد صداها عند السطح البيني المعدني / العازل ، عن طريق إثارة شعاع الضوء الساقط. يتم تجميع التطبيقات الناتجة معًا تحت مصطلح Plasmonics. هذا العمل الحالي يناسب هذا السياق.

الكلمات المفتاحية : التأثير الكهروضوئي ، الخلايا الكهروضوئية الترادفية ، الخلايا الكهروضوئية العضوية ، معدل الامتصاص ، رنين البلازمون السطحي (SPR)

Summary

The energy carried by sunlight is arguably one of the most abundant sources of energy on earth. Why then not use it for the generation of electrical energy necessary for our daily life, this is the role of solar cells. There are two categories of solar cells: cells based on inorganic semiconductors (inorganic cells) and cells based on organic semiconductors (organic cells). Organic cells could power nomadic devices such as phones and laptops and replace costly traditional inorganic photovoltaic cell technology for manufacturing solar panels for homes in particular. One of the alternatives used to increase the absorption of photons in the useful absorption zones of organic photovoltaic cells is to use the enhancement of the electromagnetic field at the interface between a metal and the organic layer. The principle is to make the electrons of the metal resonate at the metal / dielectric interface, by its excitation by an incident light beam. The resulting applications are grouped together under the term Plasmonics. This present work fits into this context.

Keywords: Photovoltaic effect, tandem photovoltaic cells, organic photovoltaic cells, absorption rate, surface plasmon resonance (SPR).

Summary

The energy carried by sunlight is arguably one of the most abundant sources of energy on earth. Why then not use it for the generation of electrical energy necessary for our daily life, this is the role of solar cells. There are two categories of solar cells: cells based on inorganic semiconductors (inorganic cells) and cells based on organic semiconductors (organic cells). Organic cells could power nomadic devices such as phones and laptops and replace costly traditional inorganic photovoltaic cell technology for manufacturing solar panels for homes in particular. One of the alternatives used to increase the absorption of photons in the useful absorption zones of organic photovoltaic cells is to use the enhancement of the electromagnetic field at the interface between a metal and the organic layer. The principle is to make the electrons of the metal resonate at the metal / dielectric interface, by its excitation by an incident light beam. The resulting applications are grouped together under the term Plasmonics. This present work fits into this context.

Keywords: Photovoltaic effect, tandem photovoltaic cells, organic photovoltaic cells, absorption rate, surface plasmon resonance (SPR).

ملخص

يمكن القول إن الطاقة التي يحملها ضوء الشمس هي واحدة من أكثر مصادر الطاقة وفرة على وجه الأرض. فلماذا إذن لا نستخدمه لتوليد الطاقة الكهربائية اللازمة لحياتنا اليومية ، هذا هو دور الخلايا الشمسية. هناك فئتان من الخلايا الشمسية: الخلايا القائمة على أشباه الموصلات غير العضوية (الخلايا غير العضوية) والخلايا القائمة على أشباه الموصلات العضوية (الخلايا العضوية). يمكن للخلايا العضوية تشغيل الأجهزة البدوية مثل الهواتف وأجهزة الكمبيوتر المحمولة واستبدال تكنولوجيا الخلايا الكهروضوئية التقليدية غير العضوية المكلفة لتصنيع الألواح الشمسية للمنازل على وجه الخصوص. أحد البدائل المستخدمة لزيادة امتصاص الفوتونات في مناطق الامتصاص المفيدة للخلايا الكهروضوئية العضوية هو استخدام تعزيز المجال الكهرومغناطيسي عند السطح البيني بين المعدن والطبقة العضوية. المبدأ هو جعل إلكترونات المعدن يتردد صداها عند السطح البيني المعدني / العازل ، عن طريق إثارة شعاع الضوء الساقط. يتم تجميع التطبيقات الناتجة معًا تحت مصطلح Plasmonics. هذا العمل الحالي يناسب هذا السياق.

الكلمات المفتاحية : التأثير الكهروضوئي ، الخلايا الكهروضوئية الترادفية ، الخلايا الكهروضوئية العضوية ، معدل الامتصاص ، رنين البلازمون السطحي (SPR)