

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme master II

Spécialité : Electronique

Option : photovoltaïque

Présenté par

Sadia RAHMANI

Thème :

Etude de cellules solaires organiques

Plasmoniques

Mémoire soutenu publiquement le 03/07/2017 devant le jury composé de :

Mme Ouiza BOUGHIAS	MAA,	UMMTO,	Présidente
Mme Farida NEMMAR	MCB,	UMMTO,	Encadreur
Mme Amal SIDI SAID	MAA,	UMMTO,	Examinatrice

2017

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier tout particulièrement ma promotrice Madame NEMMAR pour m'avoir confié ce travail et pour la confiance qu'elle a placée en moi, pour ses précieux conseils, son encouragement et son soutien durant la préparation de ce présent travail.

Comme je tiens à exprimer mes vifs remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail malgré leurs lourdes responsabilités.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui, m'ont encouragé, à quelque titre ou degré que ce soit, à achever ce mémoire.

Sadia.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère qui s'est tant sacrifiée pour les besoins de mes études que dieu la guérisse et la garde parmi nous,

A mon très cher père pour tous les efforts approuvés afin de m'armer du savoir,

A mon mari et à mon enfant Elyas que dieu les protège. Je leur souhaite tout le bonheur du monde,

A mes deux frères adorés Malik et Rabah,

A ma sœur et son mari sans oublié ces deux enfants Rayane et Yasmine,

A ma belle-famille,

A toute ma famille et amis (es) sans exception.

Sadia.

[**Sommaire**]

Sommaire

Liste des abréviations	i
Introduction générale	1
Chapitre I : le photovoltaïque organique.	
I. Introduction	3
II. Cellule photovoltaïque organique.....	3
II.1. Définition.....	3
II.2. Structure générale des cellules photovoltaïques organiques.....	4
II.3. Architecture d'une cellule photovoltaïque organique.....	4
II.3.1. Cellule photovoltaïque organique à homojonctions.....	5
II.3.2. Cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction.....	5
II.3.3 Cellule photovoltaïques organiques tandem.....	7
II.3.4 Cellules photovoltaïques organique hybride.....	8
III. Principe de fonctionnement de la cellule organique.....	9
III.1. Absorption de photons et génération d'excitons.....	10
III.2. Diffusion et dissociation des excitons	10
III.3. Transport et collection de charge.....	10
IV. Caractéristique courant-tension et paramètres des cellules organiques.....	11
1) Courant de court-circuit I_{cc} :.....	12
2) Tension a circuit ouvert V_{co}	12
3) Facteur de forme FF.....	13
4) Rendement de la conversion en puissance η	13
V. Avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques organiques	14
V.1. Avantages	14
a) Légèreté et flexibilité	14
b) Facilité de fabrication	14
c) Plusieurs procédures de fabrication	14
d) Solubilité.....	14
e) Transparence.....	14
V.2. Inconvénients.....	15
a) Absorption limité	15
b) Mobilité réduite	15

c) Problème écologique	15
d) Durée de vie	15
e) Limite du rendement.....	15
VI. Les solutions pour l'amélioration du rendement de conversion.....	15
1) Le choix des matériaux photo-actifs :.....	16
2) Choix des électrodes.....	16
3) Effet de plasmons.....	17

Chapitre II : étude de la plasmonique

I. Introduction.....	18
II. Quelques définitions.....	18
II.1. Plasma.....	18
II.2. Plasmons.....	18
III. Types de plasmons.....	18
III.1. Plasmons de volume.....	18
III.2. Plasmons de surface.....	19
IV. Etat de l'art.....	20
V. types de plasmons de surface	21
V.1. Les plasmons de surface non localisé.....	22
V.1.1. Modèles de Drude et de Drude Lorentz	22
V.1.2. Conditions théoriques de la résonance des plasmons de surface non localisés.....	25
V.1.3. Excitation de plasmons de surface non localisés.....	25
1) Couplage par prisme.....	25
2) Couplage par réseau de diffraction.....	26
V.2. Les plasmons de surface localisés.....	28
V.2.1. Conditions théoriques de l'excitation des plasmons de surface localisés.....	28
VI. Caractéristiques des plasmons de surfaces	29
VII. Quelques applications de la plasmonique	29
VIII. Dépôt des nanoparticules métalliques.....	30

Chapitre III : Effet plasmonique dans les cellules photovoltaïques

I. Introduction.....	35
II. Effets plasmoniques.....	35
III. Approximation dipolaire et la théorie de Mie.....	36
IV. Les structures plasmoniques.....	37
a) Piégeage optique par diffusion à partir de métallique	38
b) Piégeage optique de NP par excitation de plasmon de surface localisée par des NP intégrées au sein des semiconducteurs.....	39
c) Concentration du champ à proximité de nanostructures métalliques.....	40
V. Effet de taille et de forme des NP sur les plasmon de surfaces	41
V.1.Effet de la taille des nanoparticules.....	41
V.2.effet de la forme des nanoparticules.....	43

Chapitre IV : Effet de la plasmonique dans la cellule photovoltaïque organique

I. Introduction	44
II. Incorporation de NP dans la couche active.....	45
III. Les nanoparticules dans la couche tampon.....	49
VI. Intégration des nanoparticules sur les interfaces.....	49
V. Combinaison de NP et /ou configurations de NP	51
Conclusion générale.....	55

**Liste
d'abréviations**

Liste d'abréviation

OPV : Cellule photovoltaïque organique

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbitals (orbite moléculaire occupée la plus haute)

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (orbite moléculaire inoccupée la plus basse)

A : Accepteur

D : Donneur

I(V) : Caractéristique courant-tension

I_{CC} : Courant de court-circuit

V_{CO} : Tension de circuit ouvert

η : Rendement de conversion

FF : Facteur de forme

R_s : Résistance série

R_{sh} : Résistance shunt

J_{sc} : Densité de courant de court-circuit

LSPR : Résonance de Plasmon de surface localisée

PCE : Rendement de conversion du photon incident en courant

ATR : Réflexion totale atténuée (Attenuated Total reflection)

NP : Nanoparticule

PS : Plasmon de surface

PSL : Plasmon de surface localisée

PPS : Plasmon polariton de surface

NW : Nanotube

NS : Nanosphère

NR : Nanorode

NPY: Nanopyramide

NT: Nanotriangle

OPV : Cellule photovoltaïque organique

ITO : Oxyde d'indium et d'étain

AL : Aluminium

Au : Or

Ag: Argent

Cu : Cuivre

LiF : Fluorure de Lithium

GO : Oxyde de graphène

TiO_x : Oxyde de titane

TCO : oxyde Transparent conducteur

SnO₂ : Dioxyde d'étain

SiO₂ : Dioxyde de silicium

TiO₂ : Dioxyde de Titane

P3HT : Poly(3-hexylthiophene)

PEDOT : PSS : poly (3, 4-ethylenedioxy thiophène), poly (styrènesulfonate)

P3HT: PCBM: poly (3-hexylthiophene), [6, 6]-phenyl C₆₁ -butyric acide methyl ester

PCPDTBT:PCBM:(poly[2,6-(4,4-dialkyl-4H-cyclophile[2,1-;3,4-b'] dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3benzothiadiazole)]),([6,6]-phenyl C₆₁ -butyric acide methyl ester)

H₂P_C: Phtalocyanine

MePTC : dérivé de perylene tetracarboxylic

P3HT : Poly (3-hexylthiophene)

CuPc : Phtalocyanine de cuivre

PEG : Poly (éthylène glycol)

MEH-PPV: Pôly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)

P3HT : CdS₂ : Poly (3-hexylthiophene) -sulfure de cadmium

MDMO-PVV: Poly (2-methoxy-5-(3, 7-dimethyloctyloxy)-1, 4-phenylene vinylene)

PFDTBTT: Poly (2, 7-(9, 9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(48,78-di-2-thienyl-28,18,38-benzothiadiazole))

P3HT: PCBM: Poly (3-hexylthiophene)-methano-fullerene [6,6]-phenyl C₆₁ – butyric acid methyl ester

PCDTBT: PC₇₀ BM:(poly [2,6-(4,4-dialkyl-4H-cyclopenta [2,1-b ;3,4-b] dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3benzothiadiazole)])- fullerène70-Butanoate de Methyl

P3HT:PC₇₀ BM : Poly (3-hexylthiophene)- fullerène70-Butanoate de Methyl

PCDTBT: PC₇₀ BM :(poly [2,6-(4,4-dialkyl-4H-cyclopenta [2,1-b ;3,4-b] dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3benzothiadiazole)]) fullerène70-Butanoate de Methyl

P3OT-C₆₀: poly(3-didokyltyiophene)-fullerene

P3HT: PC₇₁BM:[6,6]-phényl-C₇₁ -butanoate de methyl Poly (3-hexylthiophene)-methano-fullerene

PCDTBT: PC₆₁ BM: :(poly [2,6-(4,4-dialkyl-4H-cyclopenta [2,1-b ;3,4-b] dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3benzothiadiazole)]) Phenyl, fullerène60-Butanoate de Methyl

PTB7: PC₇₀BM :poly[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diy] [3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl) carbonyl] thieno[3,4-b]thiophenediyl] , fullerène70-Butanoate de Methyl

**Introduction
générale**

Introduction générale :

De nos jours, la problématique énergétique se révèle être de plus en plus nécessaire. Notre société a besoin d'énergie peu dispendieuse, ce qui nous a malheureusement amené à exploiter, pour combler 85% de nos besoins, des combustibles fossiles qui s'avèrent très polluantes [1]

Les énergies fossiles actuellement exploitées par l'homme (le charbon, le pétrole et le gaz naturel) se sont généralement formées sur plusieurs millions d'années. Il s'agit de ressources non renouvelables à l'échelle de temps humaine dont la combustion génère des gaz à effet serre.

Face à l'augmentation des besoins énergétiques dans le monde et à l'épuisement des ressources d'énergie fossile ainsi qu'à la dégradation de l'environnement, le développement de sources d'énergies renouvelables et propre sont nécessaire (solaire, éolien, hydroélectricité, biomasse, géothermique). L'électricité photovoltaïque fait partie des solutions envisagées pour remplacer les sources d'énergies fossiles au même titre que l'éolien, l'hydraulique, la géothermie. Cependant, elle est freinée par le cout élevé de la production des cellules solaires en silicium [2].

L'utilisation des matériaux organiques apparaît comme une alternance aux cellules inorganiques : ces matériaux sont moins cher et offre l'avantage d'une élaboration facile de température proche à l'ambiante, réalisation de composants photovoltaïques en employant des couches minces, de grande surfaces sur des substrats flexibles économisant ainsi la quantité de matière utilisé [3].

Ces cellules ne sont pas, jusqu'à présent, commercialement compétitives à cause de leur faible rendement de conversion en puissance et leurs durée de vie. Cependant l'immense choix dans la composition chimique et la structure des couches d'une part, l'avancement des techniques de croissance d'autre part assurent une continuité du développement de ces dispositifs [4].

Dans ce travail on a étudié des cellules organiques à l'effet plasmonique dont ce manuscrit est organisé:

Dans le premier chapitre, nous abordant les généralités sur les cellules solaires organiques, leur principe de fonctionnement en explicitant quelques processus électriques internes (transport d'exciton, séparation des charges, etc.). Ensuite, nous proposerons quelques avantages et inconvénients de ces cellules. Des solutions pour améliorer les rendements de conversion des ces dispositifs seront présentées.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de la plasmonique : plus un état de l'art, les principes de l'excitation des plasmon de surfaces leurs conditions sont étudiées et à la fin on citera quelques applications de la plasmonique.

Le troisième chapitre consistera à étudier l'effet plasmonique dans la cellule photovoltaïque.

Dans le but d'augmenter l'efficacité d'absorption des photons dans les cellules photovoltaïques organiques, nous détaillerons dans le dernier chapitre les configurations d'intégration des nanoparticules dans les différentes couches et aux niveaux des interfaces de la cellule photovoltaïque organique.

Ce travail se terminera par une conclusion.

CHAPITRE I
Généralités sur les cellules
photovoltaïques
organiques

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUES

I- Introduction :

Les recherches sur les cellules photovoltaïques organiques ne sont qu'à leur début et l'utilisation élargie de celles-ci semblent encore limitée. Celles-ci présentent de réelles perspectives d'avenir dans le domaine des énergies renouvelables. Obtenues très simplement, à faible coût sur des substrats large surface et flexibles et avec un faible impacte environnement, elles pourraient constituer une véritable alternative aux cellules conventionnelles inorganiques.

II- Les cellules photovoltaïques organiques :

II-1 Définition :

Les cellules photovoltaïques organiques(OPV) sont des cellules dont la couche active est constituée de molécules organiques qui absorbent la lumière.

Leur développement constitue une tentative de réduction du coût de l'électricité photovoltaïque, qui est le principe objectif de cette technologie, mais on espère aussi qu'elles seront plus fines, flexibles, faciles à fabriquer et moins chères à produire, tout en étant résistantes.

Bien que leurs performances soient encore très inférieures à celles des cellules photovoltaïques a base du silicium et leur durée de vie courte, elles offrent plusieurs avantages tel que :

- Leur fabrication à faible coût énergétique.
- Elles permettent l'utilisation des substrats flexibles (papier, plastique...).
- Elles permettent la couverture de grandes surfaces.
- Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications allant de Milliwatt Au Mégawatt.
- Leur dépôt à basse température.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

II-2 Structure générale des OPV :

La figure I-1 présente la structure générale d'une OPV :

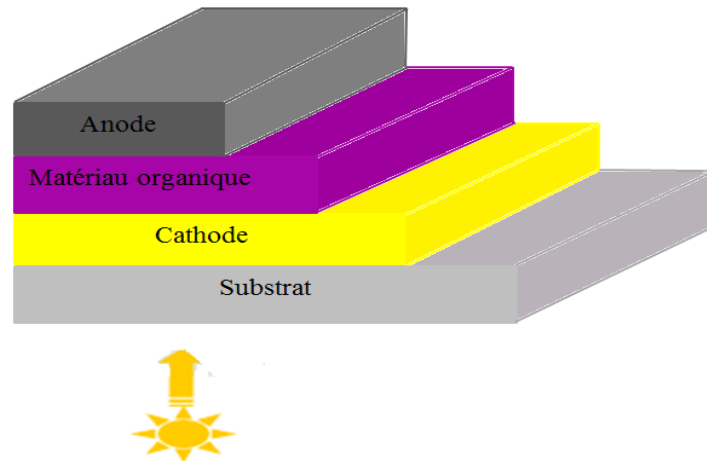


Figure I-1 : structure d'une cellule photovoltaïque organique

Elle est constituée de :

- ✓ Substrat : rigide (du verre) ou flexible (polymère transparent).
- ✓ Anode transparente : généralement ITO (Oxyde d'Indium et d'Etain) conducteur et transparent, mais ça peut être un polymère conducteur (PPV, PEDOT, P3HT,...).
- ✓ La couche active : constituée de semi-conducteurs organiques ; s'il s'agit de petites molécules dont le dépôt se fait par l'évaporation sous vide ou des polymères déposés par voie humide (spin-coating, jet d'encre...).
- ✓ La cathode : déposée par évaporation sous vide (Al, ...).

II-3 Architecture d'une cellule photovoltaïque organique :

Dans une cellule photovoltaïque organique, la couche active peut être composée d'un ou plusieurs matériaux organiques. Elle est d'une épaisseur de l'ordre de centaine de nanomètres.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

II-3-1 Cellules photovoltaïques organiques à homojonctions :

Il s'agit d'une cellule dont sa couche active est composée que d'un seul élément semi-conducteur organique souvent un polymère.

Il existe plusieurs types de cellules photovoltaïques organiques homojonctions mais leur structure générale est la même comme la montre la figure I-2 :

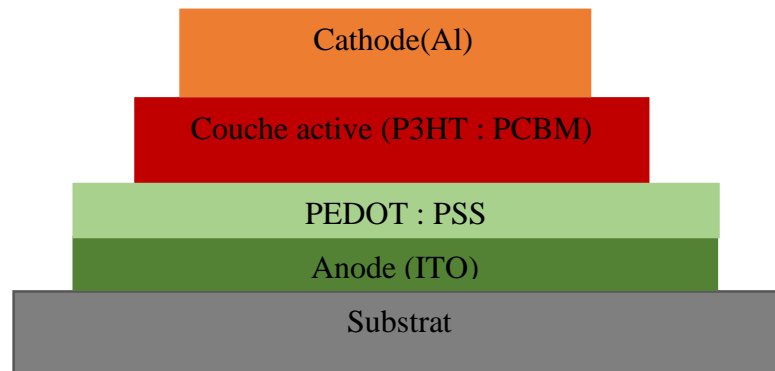


Figure I-2 : structure d'une cellule organique monocouche (Homojonction)

Les inconvénients de ce type de structures sont leur faible épaisseur de la région photo-actif. L'absorption de la lumière sera limitée, donc un rendement faible.

II-3-2 Cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction :

Il s'agit d'une cellule dont sa couche active est constituée :

- Soit d'une couche de semi-conducteur organique donneur (D) superposé à une couche de semi-conducteur organique accepteur(A) comme le montre la figure I-3 :

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

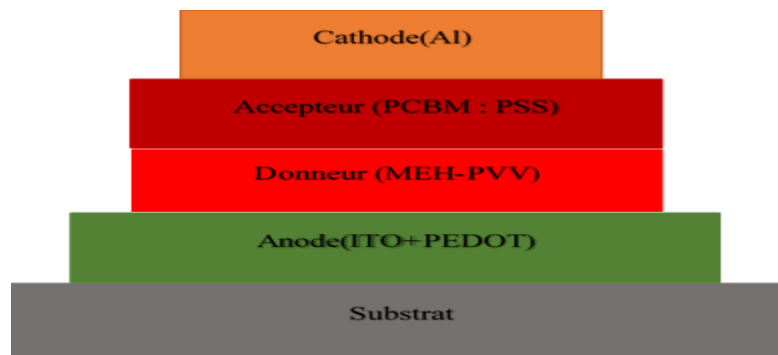


Figure I-3 : structure d'une cellule organique à hétérojonction en bicouche

- Soit d'un mélange de semi-conducteur organique D et un semi-conducteur organique A déposé entre deux électrodes l'une c'est l'anode et l'autre c'est la cathode (système à réseau interpénètre) comme le montre la figure I-4 :

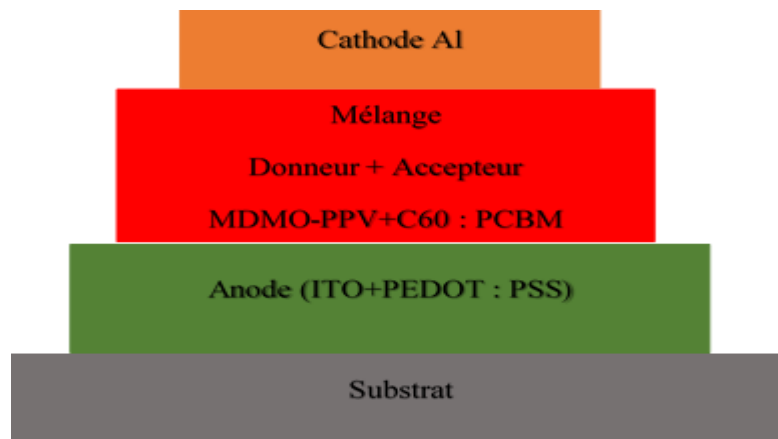


Figure I-4 : cellule organique à hétérojonction en réseau interpénétré

L'inconvénient de la structure bicouche est que seulement l'interface D/A et D/anode participent à la convention photovoltaïque, sur une longueur correspondante à

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

la longueur de diffusion des excitons (de 5 à 30 nm dans la majorité des cas). Une grande partie des photons absorbés ne conduit pas à la création de porteurs libres à cause d'une distance de diffusion des excitons limitées.

II-3-3 Cellule Tandem :

Elle consiste en empilement de deux cellules photovoltaïques mises en série. Cette structure s'inspire des cellules multijonction développées à partir des semi-conducteurs inorganiques.

Ce concept largement utilisé, a permis d'attendre des rendements de plus de 40% dans l'inorganique et 6.7% dans l'organique [4].

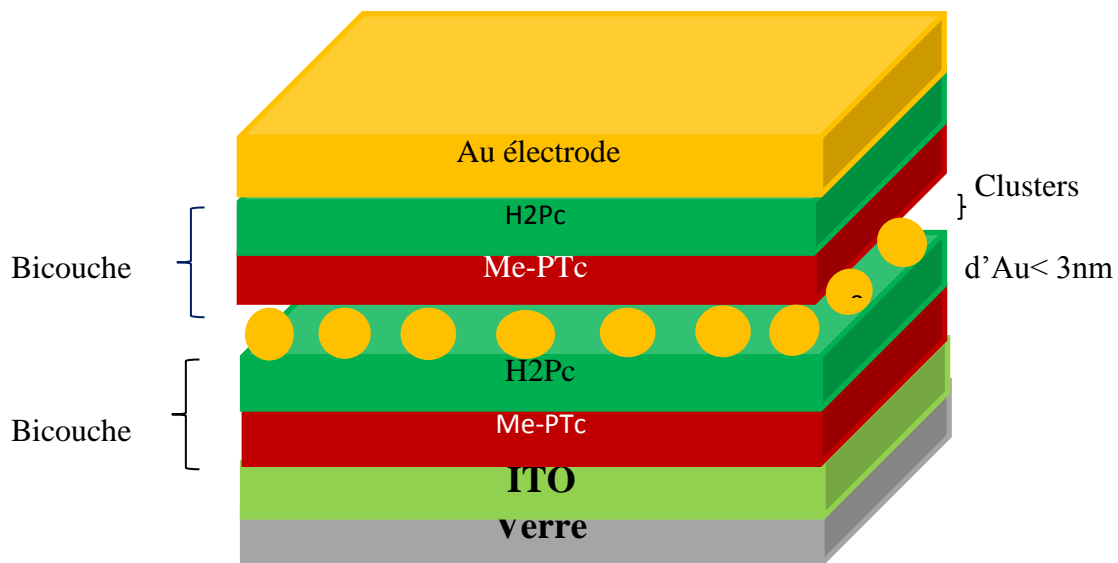
La première structure « Tandem » a été développée par Hiramoto et al en 1990 [5]. Il s'agit d'une cellule à base de petites molécules évaporées et d'une cellule à base de polymère conjugué séparés par une fine couche métallique semi transparente comme couche de recombinaison.

En 2007[6], Kim et al ont obtenu la structure tandem avec une structure composée d'une cellule P3HT : PCBM et d'une cellule PCPDTBT : PCBM séparées par une couche d'oxyde de Titane (TiO_x) présentant un rendement de conversion de 6.5% sous un éclairement de 100 mW/cm².

Cette structure offre l'avantage de pouvoir utiliser deux matériaux dont les bandes interdites (Spectres d'absorption) différent. Ce dispositif est capable d'absorber la somme des deux spectres d'absorption. On peut par ailleurs utiliser différents types de matériaux dans les deux couches, ce qui donne une grande latitude quant à la fabrication de la cellule.

L'inconvénient majeur de cette structure, est que le courant de court-circuit total de la cellule est celui de la cellule présentant un faible courant de court-circuit. La structure générale de cette cellule est représentée dans la figure I-5 :

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES



**Figure I-5 : Structure d'une cellule Tandem
réalisé par Hiramoto**

II-3-4 : Structure hybride :

Elles ont une hétérojonction constituée de deux matériaux organique et inorganique, ce qui permet de combiner les avantages de chacun des deux (par rapport à la mobilité par exemple).

Le choix du polymère utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques est habituellement le P3HT ou différents polymères comme M3H-PPV

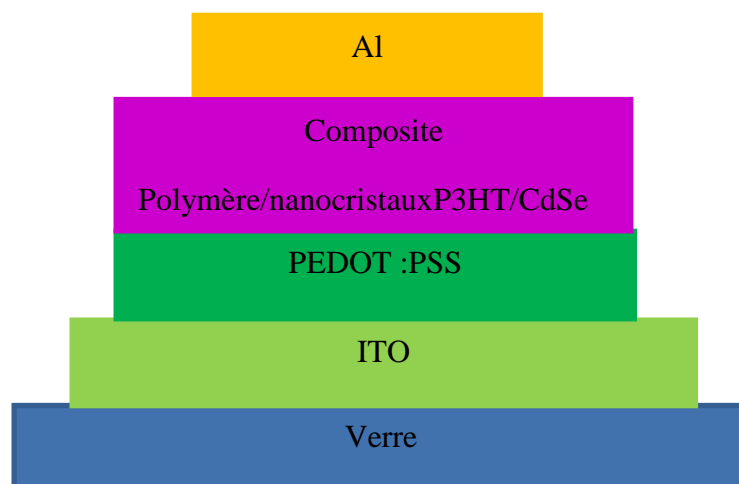


Figure I-6 : Structure d'une cellule hybride

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

III- Principe de fonctionnement de la cellule organique :

L'effet photovoltaïque est basé sur la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique qui se produit dans la couche active de la cellule.

Ce phénomène met en jeu plusieurs processus physiques liés et simultanés :

1. Absorption de photons incidents et génération d'excitons.
2. Diffusion et dissociation des excitons.
3. Transport et collection de charge aux électrodes.

Absorption de photons

et création d'excitons

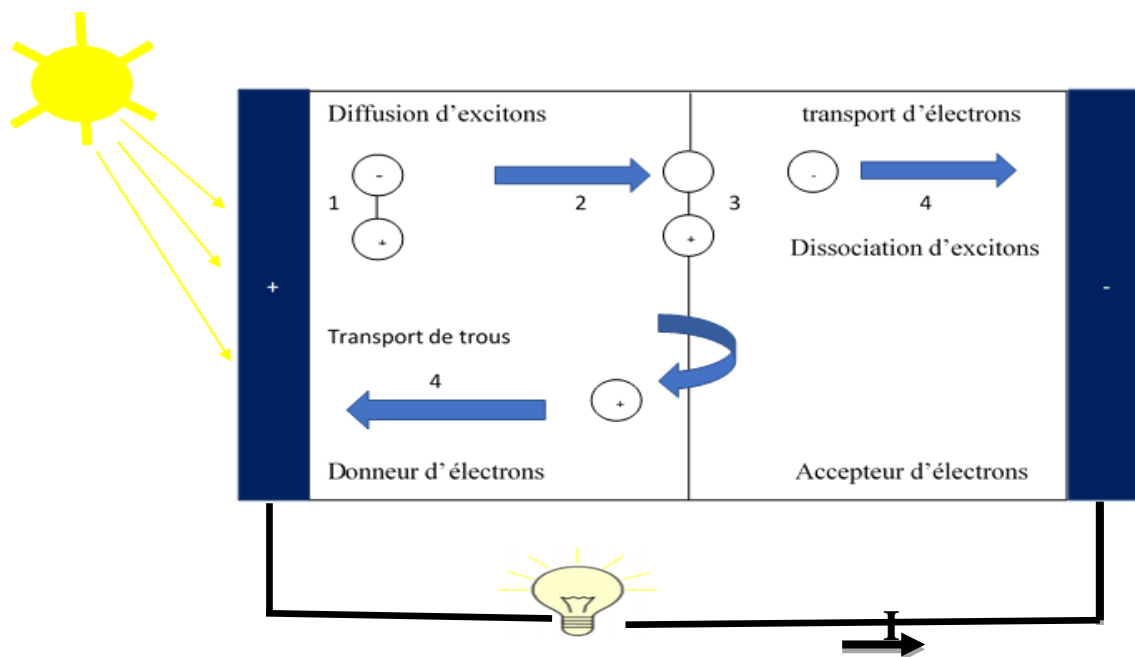


Figure I-5 : principe de fonctionnement de la OPV

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

III-1 Absorption de photons et génération d'excitons :

Le processus d'absorption dans les matériaux organiques est différent de celui des matériaux inorganiques à cause de la faible conductivité électrique des matériaux organiques et le gap de la couche active de ces matériaux.

Dans le matériau organique, l'absorption des photons crée des excitons suite à la transition d'électrons entre les bandes HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbitals (orbite moléculaire occupée la plus haute) et LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (orbite moléculaire inoccupée la plus basse) qui ne peuvent se séparer aux interfaces du dispositif. Il existe deux types d'excitons

Soit exciton de FRENQUEL si les deux charges de l'exciton sont localisées sur la même molécule ou sur la même unité du monomère.

Soit exciton de type Wannier si la distance entre l'électron et le trou correspond à plusieurs unités monomères.

III-2 Diffusion et dissociation des excitons :

L'exciton créé diffuse dans le matériau pour se dissocier à l'interface entre le matériau D et le matériau A. Les excitons ont une durée de vie très faible de quelques nanosecondes et elle varie d'un matériau à un autre. Les excitons peuvent se recombiner pour donner un nouveau photon par désexcitation radiative avant d'atteindre une interface comme elle peut se transformer en chaleur.

La dissociation des excitons en charges libres nécessite un champ électrique fort qui peut être obtenu la différence de potentiel à l'interface entre le matériau D et le matériau A ou en appliquant une tension externe.

III-3 Transport et collection de charge :

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges électriques vers les électrodes. Pour que cette diffusion soit aisée, les matériaux organiques doivent posséder des mobilités de trous et d'électrons les plus grandes possibles.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

Les charges libres créées migrent à travers les matériaux actifs. Lors du transport, les charges peuvent se recombiner. Les charges ayant atteint les électrodes y sont collectées, générant ainsi un courant électrique.

IV- Caractéristique courant-tension et paramètres des cellules organiques :

La figure I-6 représente la caractéristique courant-tension $I(V)$ dans l'obscurité et sous illumination d'une cellule photovoltaïque. Les différents paramètres caractérisant la cellule photovoltaïque organique sont : le courant de court-circuit I_{cc} , tension du circuit ouvert V_{co} , rendement de la conversion η et le facteur de forme FF [5].

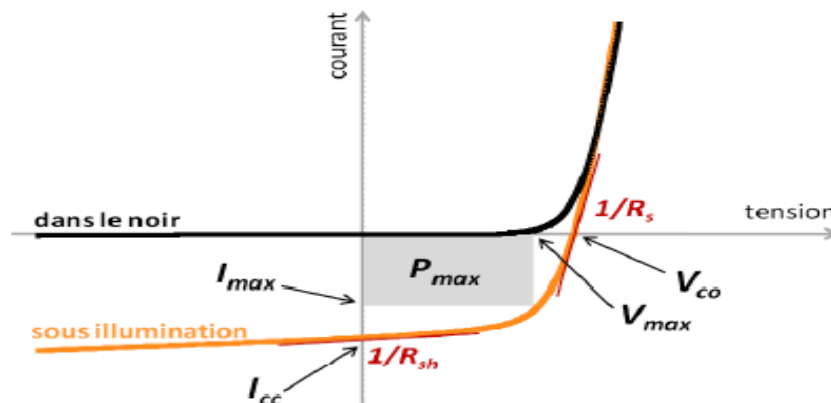


Figure I-6 : caractéristique courant-tension d'une cellule organique [8]

Avec : R_s c'est la résistance série elle dépend de la résistivité du matériau, elle tient compte de la chute ohmique.

R_{sh} : c'est la résistance shunt correspond à la présence du courant de fuite dans la diode.

Les performances d'une cellule solaire photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres, extrait de la caractéristique courant-tension :

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

1) *Courant de court-circuit* I_{cc} :

Il est obtenu en court-circuitant les deux bornes de la cellule c-à-d lorsque la tension est nulle. Il dépend de :

- La surface éclairée.
- De la longueur d'onde du rayonnement.
- De la mobilité des porteurs de charge.
- De la température.

Ce courant s'exprime par la relation suivante [9] :

$$I_{CC} = q \int_0^{\infty} F(\lambda) [1 - R(\lambda)] r_s d\lambda \quad (\text{I-1})$$

$F(\lambda)$: Le flux du photon absorbé par la cellule.

$R(\lambda)$: Le coefficient de réflexion de la surface de la cellule.

r_s : La réponse spectrale (rendement quantique) de la cellule; il dépend de la longueur d'onde.

$F(\lambda) [1-R(\lambda)]$: Le flux de photons qui participent à l'effet photovoltaïque.

2) *Tension a circuit ouvert* V_{co} :

Elle est obtenue lorsque le courant traversant la cellule est nul. La tension V_{CO} dépend de l'éclairement de la cellule à partir de l'équation du courant total de la cellule sous illumination qui est donné par :

$$I = I_S \left(\exp \left(\frac{eV}{nKT} \right) - 1 \right) - I_{ph} \quad (\text{I-2})$$

Ce qui nous donne l'expression de la tension a circuit ouvert avec l'annulation du courant :

$$I=0 \implies V_{CO} = \frac{KT}{q} \text{Log} \left(\frac{I_{ph}}{I_S} + 1 \right) \quad (\text{I-3})$$

I_{ph} : Densité de courant photogénéré

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

I_s : courant de saturation

K : constante de Boltzmann $k= 1,38.10^{-23} JK^{-1}$

T : température en K

3) *Facteur de forme* :

Il caractérise la qualité de la cellule. Il est déterminé par le rapport de la puissance maximale générée à la puissance optimisée :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc} * V_{co}} = \frac{I_m * V_m}{I_{cc} * V_{co}} \quad (\text{I-4})$$

Avec : I_m et V_m représentent le courant et la tension du point de fonctionnement qui nous donne la puissance maximale la cellule

I_{cc} : courant de court-circuit

V_{co} : tension de circuit ouvert

Le facteur de forme peut donner des informations sur la qualité des interfaces électrodes/matériaux organiques.

4) *Rendement de la conversion en puissance η* :

Il est donné par le rapport entre la puissance maximale (P_{max}) délivré par la cellule organique et la puissance de la lumière incidente (P_{inc}).

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

Le rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

V- Avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques organiques :

V.1. Avantages :

Les cellules organiques présentent de réelles perspectives d'avenir dû à leurs faibles couts de fabrication, la flexibilité et la réalisation sur de grandes surfaces.

a) *Légèreté et flexibilité :*

Les semi-conducteurs organiques sont moins fragiles que les semi-conducteurs inorganiques et peuvent être déposés sur de substrats en plastique ou sur des feuilles organiques flexibles tel que le graphène ce qui peut donner la possibilité de dépôt sous plusieurs formes complexes et légères.

b) *Facilité de fabrication :*

Elles peuvent être produites avec un peu de moyens au laboratoire et moins d'étapes par rapport aux cellules photovoltaïques inorganiques ; donc leur fabrication est facile et économique (procédés d'impression).

c) *Plusieurs procédures de fabrication :*

Qui sont à l'étude pour les futurs développements tel que : le procédé roll-to-roll, spray-coating, spin-coating. Ces procédés de fabrication ne nécessitent pas de très haute température ni le cout élevé.

d) *Solubilité :*

Les matériaux organiques sont solubles. On peut les déposer sous forme de solutions.

e) *Transparence :*

Il est possible de créer des cellules transparentes ce qui augmentera leur efficacité

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

V.2. Inconvénients :

a) *Absorption limitée :*

A cause de la largeur de la bande d'absorption large des polymères et la qui est généralement supérieur à 2eV qui correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 620nm ce qui fait que l'absorption du rayonnement solaire est limitée à 30% [4].

b) *Mobilité réduite :*

La mobilité des porteurs de charges est très faible dans les matériaux organiques (P3HT, PCBM,..).

c) *Problème écologique :*

A cause de son faible cout, plusieurs appareils seront fabriqués pour être jetable ce qui fait un problème d'environnement.

d) *Durée de vie :*

Les modules photovoltaïques organiques ne durent pas aussi longtemps que les modules traditionnels qui possèdent souvent une durée de vie supérieure à 20 ans. L'axe de recherche actuel est l'amélioration de la durabilité des cellules organiques.

e) *Limite du rendement :*

Le faible rendement de la conversion est dû au fait que la dissociation des excitons exige une énergie plus haute que l'énergie thermique à température ambiante, ainsi la faible mobilité des porteurs de charges peut être un facteur limitatif de rendement. [11]

VI- Les solutions pour l'amélioration du rendement de conversion :

Pour améliorer le rendement, il faut utiliser des polymères ayant un coefficient d'absorption élevé [12] (le matériau doit absorber le maximum de lumière), une bonne conductivité électrique et une structuration adéquate de la couche photo-active. Ce rendement serait d'environ 85% si chaque photon pouvait transférer tout son énergie à un électron [13].

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

1) Le choix des matériaux photo-actifs :

Dans les semi-conducteur organiques, le coefficient d'absorption est élevé mais seulement une partie de la lumière attribue a la génération du photo-courant, cela est dû à plusieurs paramètres tel que :

→ Le gap des polymères conjugués : pour un semi-conducteur organique, le gap est de l'ordre de 2 eV, cela correspond à une longueur d'onde d'absorption de 620 nm ce qui limite l'absorption à 30% [9] du rayonnement du spectre solaire.

Pour y remédier à ce problème, les chercheurs ont utilisé une caractéristique particulière des matériaux organiques. En effet, en augmentant la longueur de la chaîne conjuguée, on peut réduire la bande interdite et ainsi collecter un plus grand nombre de photons pour augmenter l'efficacité de la cellule.

→ Composition de la couche active : la composition de la couche active est un autre paramètre important affectant le rendement de conversion des dispositifs photovoltaïques.

Pour élargir le spectre d'absorption de cette couche, il faut combiner les propriétés du matériau donneur et le matériau accepteur.

Le choix et l'utilisation de nouvelles structures électroniques et l'utilisation des matériaux transparents TCO (transparent conductive oxide), tels que le SnO₂ (Dioxyde d'étain), le TiO₂ (Dioxyde de titane) à la place de PEDOT : PSS, le dépôt des couches antireflets aide l'amélioration du rendement de conversion.

2) Choix des électrodes :

Le choix de l'électrode contribue aussi dans l'amélioration du rendement de la cellule solaire organique [14]. Le contact doit être de type Schottky pour permettre à la fois la séparation et la collection des charges [12].

Actuellement, l'anode la plus utilisée est composée d'ITO (Indium Tin Oxyde) car ce matériau possède une bonne conductivité, une absorption limitée, et permet un alignement favorable des niveaux énergétiques pour une bonne injection des trous.

La cathode qui se trouve à l'opposé de la structure de la cellule organique : elle est souvent réalisée à partir d'un métal opaque comme l'aluminium (Al) dont le travail d'extraction est relativement faible.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

3) *Effet de plasmons :*

L'utilisation de plasmons de surface localisés est l'une des solutions permettant d'augmenter l'absorption des photons dans la couche active (c.-à-d amélioration du rendement de la conversion). En effet, un plasmon est une interaction entre la lumière incidente et les électrons d'un métal. Les plasmons localisés peuvent être générés dans une cellule solaire organique grâce à l'incorporation de nanoparticules métalliques (NPs) dans l'une des couches de la cellule. Ils permettent alors d'exalter le champ électromagnétique autour des NPs et de diffuser la lumière dans la couche active. [15]

CHAPITRE II

Etude de la plasmonique

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

I- Introduction :

Aujourd'hui, le développement des nanotechnologies a rendu possible l'intégration de l'effet plasmons dans des applications technologiques variées telles que les circuits photoniques ou les détecteurs chimiques par exemple.

II- Quelques définitions :

II-1 Plasma :

Le plasma est décrit comme une phase de matière constituée de particules chargées d'ions et d'électrons. Il est composé des électrons non localisés dans le matériau.

Ce terme est appelé aussi quatrième état de la matière, il a été utilisé en physique pour la première fois par le physicien américain Irving Langmuir en 1928[16] par analogie avec le plasma sanguin.

II-2 Plasmons :

Ils sont des ondes électromagnétiques cohérentes et collectives formée par des oscillations d'électrons pratiquement libres à l'interface entre deux matériaux, généralement un matériau conducteur (par exemple une surface métallique exposée à l'air) et un matériau non conducteur (diélectrique). Cet effet permet d'améliorer la capture de la lumière à des longueurs d'ondes spécifiques, augmentant ainsi l'efficacité de l'absorption.

L'intérêt d'utiliser l'effet plasmons dans une cellule photovoltaïque est la possibilité de générer un champ électromagnétique très intense et de tenter de le localiser dans les zones photo actives

III- Types de Plasmons

III-1 Plasmons de volume :

Le comportement des électrons de conduction dans un métal a depuis longtemps été étudié en prenant comme modèle idéal celui de *P. Drude*[17] en supposant que le métal est constitué d'un gaz d'électrons libre, ce gaz présente des oscillations de charge, à travers ce métal .

La pulsation de plasmons de volume de cette oscillation est donné par :

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m \epsilon_0}} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

N: le nombre d'électrons libre par unité de volume.

e: charge de l'électron est égale à $1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$.

m : la masse effective de l'électron $9,1 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$.

ϵ_0 : constante diélectrique (la permittivité diélectrique du vide) $8,85 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$.

ω_p : La pulsation de la résonance de plasmons de volume (appelée la fréquence Plasmonique) rad/S.

Les plasmons de volume ont alors été largement étudiés expérimentalement par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (*Electron energy loss spectroscopy - EELS*).

III-2 Plasmons de surface (PS) :

Sont des ondes électromagnétiques dues à l'oscillation de la densité des charges à l'interface entre un milieu métallique et un milieu diélectrique. Ces ondes peuvent se propager tout au long de l'interface sur des distances de plusieurs micromètres.

Les plasmons de surfaces (PS) ne peuvent se coupler spontanément avec la lumière, l'utilisation d'un coupleur est donc nécessaire.

Ces plasmons font partie des solutions des équations de MAXWELL, ce sont des solutions particulières à l'interface entre certains milieux. La figure II-1 ci dessous schématise un plasmons de surface au niveau d'une interface métal/diélectrique.

Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal(m)/diélectrique(s).

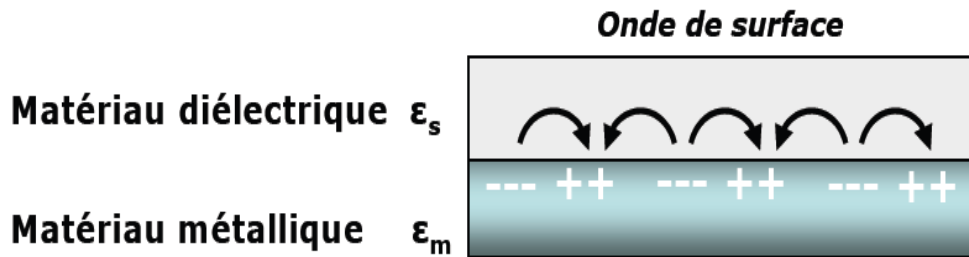


Figure II-1 : Schéma d'Oscillation de charges (plasmons de surface) à l'interface métal/diélectrique.

IV- Etat de l'art :

La résonance est un phénomène que l'on observe pour un système soumis à une excitation extérieure qui peut être utilisé dans des couches photoactives des cellules photovoltaïques. Son étude commence par la résolution des équations de MAXWELL.

L'effet de la résonance des PS a été utilisé pour la coloration des verres. Cet effet repose sur la modification du spectre d'absorption des verres ou de la silice (SiO₂) par l'inclusion de nanoparticules métallique [18].

Les PS ont été originalement découverts par *R.W. Wood* en 1902. [19] Lors de son observation du spectre de réflectivité spéculaire des réseaux de diffraction, il remarqua des anomalies sous forme des fines bandes sombres dans le spectre diffracté.

En 1965 [20], *A. Hessel* et *A. A. Oliner* proposent une théorie plus générale des anomalies de Wood pour les réseaux métalliques. Ils interprètent ces anomalies par des effets de résonance provenant du couplage entre l'onde incidente et les modes propres du réseau.

Trois ans plus tard *A. Otto* (1968) [21] met en évidence expérimentalement que les ondes de surface peuvent être excitées en utilisant la réflexion totale frustrée. Son expérience consistait à placer un prisme diélectrique à proximité d'une couche métallique puis à mesurer la variation de réflexion en polarisation transverse magnétique (TM) [18], il a constaté que la réflexion diminuait lorsque le prisme était à une distance inférieure à la valeur de la longueur d'onde incidente. Dans la même année, *E. Kretschmann* et *H. Raether* obtiennent les mêmes résultats à partir d'une configuration différente, la méthode de réflexion totale atténuée (ATR), c'est en plaçant un prisme en verre en contact avec une couche mince métallique.

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

C'est en 1980[22] que les premiers travaux sont effectués en liant les plasmons de surface avec l'augmentation du rendement des cellules photovoltaïques. Le principe est basé sur le transfert de l'énergie du plasmons excité par la lumière.

Dans l'année 1991 [23], les premiers tests sont faits sur la cellule solaire organique contenant de la phtalocyanine de cuivre (CuPc) où les plasmons sont excités grâce à un prisme.

En 1995[24], une publication montre l'augmentation du photo-courant d'une cellule solaire organique de type verre/ITO/CuPc/cathode intégrant des NP métalliques déposées par évaporation thermique. L'intégration de ces nanoparticules est plus facile que l'utilisation du prisme pour générer une résonance plasmons, ils ont aussi démontré que l'excitation de la résonance de plasmons de surface localisée pouvait aussi augmenter la probabilité de dissociation des excitons en porteurs libres.

Cette résonance se traduit par une exaltation localisée du champ électrique qui peut être utilisée dans les couches photo actives des cellules photovoltaïques.

Elle dépend de plusieurs paramètres tel que :

- L'angle d'incidence de la lumière
- La longueur d'onde incidente
- La forme et la taille des nanoparticules métalliques (sphères, hémisphères, bâtonnets,).
- La nature du matériau métallique (argent, or, aluminium,)
- Les paramètres opto-géométriques de ces particules (densité surfacique, taille).
- La position des particules dans la couche ou dans l'empilement de couches considérées.

V- Types de plasmons de surfaces :

Il est connu que les plasmons de surface peuvent être divisée en deux sous-groupes suivant leur distance de propagation. Les plasmons de surface localisée et les plasmons de surface délocalisée.

a) Les plasmons de surface délocalisée dans des couches minces :

Ils résultent du couplage des électrons de conduction du métal et du champ électromagnétique du rayon incident. En résolvant les équations de Maxwell, ces plasmons peuvent se propager le long d'une surface métallique plane sous certaines conditions.

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

b) *Les plasmons de surface localisée :*

Qui sont des excitations localisées du nuage d'électrons à l'intérieur de petites structures métalliques d'une taille de quelques dizaines de nanomètres. Par exemple, les nanoparticules ou des rugosités de surface de certaines structures métalliques.

Ces plasmons diffèrent des plasmons de surfaces délocalisées par les propriétés suivantes

1. L'effet de la taille et la nature de la particule métallique.
2. Ils peuvent se coupler directement avec la lumière.
3. Ils présentent un fort confinement du champ électromagnétique ne se propagent que sur des distances nanométriques.

V-1 Plasmons de surface non localisée :

V-1-1 Modèles de Drude et de Drude Lorentz :

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire la variation spectrale de la constante diélectrique du métal. Le modèle le plus utilisé est celui de Drude qui prend en compte uniquement l'oscillation des électrons libres. Dans ceci, le métal est considéré comme un système de n électrons de charge q placés dans un milieu de particules ponctuelles de masse m sans interaction entre elles.

Ce modèle est le plus simple, son objet principal est d'étudier le comportement de la permittivité diélectrique des métaux en fonction de la température et de la fréquence d'excitation.

L'approche de ce modèle consiste à modéliser l'interaction entre les électrons et le réseau cristallin du métal par un frottement de type visqueux. L'origine de ces frottements est les collisions des électrons, ce qui induit les pertes d'énergie.

Par l'équation de mouvement d'un électron de conduction on peut exprimer la constante diélectrique d'un métal comme suit [25]:

$$\epsilon_{\text{métal}} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (\text{II.2})$$

avec : ϵ_1 est la partie réelle de la constante diélectrique du milieu

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

ε_2 est la partie imaginaire de la constante diélectrique du milieu

selon le modèle de Drude ; on a :

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2} \quad (\text{II-3})$$

$$\varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega_c}{\omega (\omega^2 + \omega_c^2)} \quad (\text{II-4})$$

Le model de Drude nous a permis d'exprimer la permittivité comme suit :

$$\varepsilon_{\text{métal}} = 1 - \frac{w_p^2}{w(w+iw_c)} \quad (\text{II-5})$$

Sa forme complexe peut s'écrire sous forme de :

$$\varepsilon_{\text{métal}} = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 + w_c^2} + i \left(1 - \frac{w_p^2 w_c}{w(w^2 + w_c^2)} \right) \quad (\text{II-6})$$

$$\varepsilon_{\text{metal}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2} + i \left(1 - \frac{\omega_p^2 \omega_c}{\omega(\omega^2 + \omega_c^2)} \right) \quad (\text{II-7})$$

$$\varepsilon_{\text{métal}} = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 + iw_c w} \quad (\text{II-8})$$

$$\varepsilon_{\text{métal}} = 1 - \frac{w_p^2 (w - iw_c w)}{(w^2 + iw_c w)(w^2 - iw_c w)} \quad (\text{II-9})$$

$$\varepsilon_{\text{métal}} = 1 - \frac{w w_p^2 (w - iw_c)}{(w^4) - (iw_c w)^2} \quad (\text{II-10})$$

$$\varepsilon_{\text{métal}} = 1 - \frac{w w_p^2 (w - iw_c)}{w^2 (w^2 - i^2 w_c^2)} \quad (\text{II-11})$$

$$\varepsilon_{\text{métal}} = 1 - \frac{w_p^2 (w - iw_c)}{w(w^2 + w_c^2)} \quad (\text{II-12})$$

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

$$\epsilon_{\text{m\u00e9tal}} = 1 - \frac{w_p^2 w}{w(w^2 + w_c^2)} - i \frac{w_p^2 w_c}{w(w^2 + w_c^2)} \quad (\text{II-13})$$

$$\epsilon_{\text{m\u00e9tal}} = 1 - \frac{w_p^2}{(w^2 + w_c^2)} - i \frac{w_p^2 w_c}{w(w^2 + w_c^2)} \quad (\text{II-14})$$

Pour les longueurs d'ondes du visible et ultraviolet, on n\u00e9glige le terme de collision entre les \u00e9lectrons et on aura : $\frac{w_c^2}{w^2} \ll 1$

$$\text{Donc : } \epsilon_{\text{m\u00e9tal}} = 1 - \frac{w_p^2}{w^2} \quad (\text{II-15})$$

avec w : est la fr\u00e9quence de l'onde \u00e9lectromagn\u00e9tique

$w_c = 1/\tau$ la fr\u00e9quence de collisions des \u00e9lectrons.

τ : le temps de collision moyen des \u00e9lectrons.

w_p : la fr\u00e9quence de plasma ou bien fr\u00e9quence plasmonique qu'on appelle aussi la fr\u00e9quence de r\u00e9sonance de plasmons de volume.

La partie r\u00e9elle de la fonction di\u00e9lectrique traduit le caract\u00e8re inductif du milieu, et qu'elle peut \u00eatre positive ou n\u00e9gative pour un m\u00e9tal, selon la pulsation. La partie imaginaire quant \u00e0 elle traduit le caract\u00e8re dissipatif du milieu (effet Joule) et qu'elle est toujours positive.

Le tableau (II-1) est un exemple de param\u00e8tres du mod\u00e8le de Drude pour deux m\u00e9taux plasmonique tel que l'or et l'argent :

	Au	Ag
$\hbar w_p$; eV	9.1	9.1
$\tau = 1/w_c$; s	29	40
ϵ	-12.3+1.2i	-18+0.5i

Tableau (II-1) : param\u00e8tres de Drude pour les m\u00e9taux nobles

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

V-1-2 Conditions théoriques de la résonance des plasmons de surface non localisée :

- Vecteur d'onde et énergie des plasmons de surface non localisée

La relation de dispersion des plasmons de surface apporte un certain nombre d'informations sur leurs conditions d'existence, et notamment comment faire pour les exciter.

La relation de dispersion de la lumière dans le milieu diélectrique (ϵ_d) relie le vecteur d'onde k_d à la fréquence (ω_d) de l'onde incidente et à l'angle d'incidence θ [26]:

$$k_d = \frac{\omega_d(\omega)}{c} \sqrt{\epsilon_d} \cdot \sin \theta \quad (\text{II-16})$$

Cette relation devient dans les matériaux diélectriques comme le verre et la silice comme suit :

$$\omega_d = \frac{c}{\sin(\theta) \cdot \sqrt{\epsilon_d}} k_d \quad (\text{II-17})$$

L'absorption des matériaux diélectrique (verre ou silice) est nulle dans le visible, donc on peut considérer $\text{Im}(\epsilon_d)=0$ et $\text{Re}(\epsilon_d)=\text{constante}$.

V-1-3 Excitation de Plasmons de surface non localisés :

Le principe des systèmes de couplage pour l'excitation des plasmons de surface repose sur la modification du moment de l'onde incidente c'est à dire augmenter le vecteur d'onde tangentiel de cette onde pour arriver au couplage. On peut distinguer deux moyens :

1) Couplage par prisme :

L'onde incidente passe par un milieu diélectrique d'indice de réfraction plus élevé que le vide, afin d'augmenter la composante tangentielle de son vecteur d'onde.

Cette méthode est la plus utilisée pour exciter les plasmons de surface dans les dispositifs actuels. On trouve deux configurations différentes : la configuration d'Otto et celle de Kretschmann.

Le principe consiste à utiliser un milieu diélectrique d'indice de diffraction élevé pour se placer en réflexion totale à l'interface métal /diélectrique. Pour cela ils ont déposé une couche

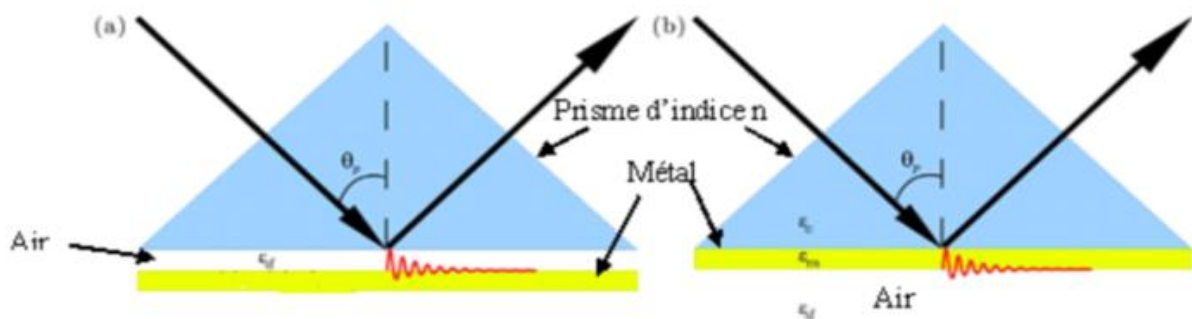
CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

mince métallique sur un prisme en verre. Ils ont obtenu ainsi trois milieux : l'air ; verre et le métal.

Dans la configuration de Kretschmann, la lumière incidente se propage dans un prisme d'indice de réfraction n_p avec un angle de θ supérieur à l'angle de réflexion total ; puis elle est réfléchi par la surface du métal qui est collée sur le prisme. Une onde évanescente est créée au de-là de la base du prisme et elle s'étend dans le métal.

Si l'épaisseur de la couche métallique est suffisamment mince ; l'onde évanescente pénètre suffisamment pour se coupler avec les plasmon de surface.

Dans la configuration d'Otto : la surface du métal est séparée du prisme d'indice n par un gap d'air d'une dimension de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde d'excitation. Dans celle-ci c'est le champ évanescent s'étendant dans le gap d'air qui permet l'excitation du plasmon de surface air /métal ; il y a donc une réfraction à l'interface verre/métal et une réflexion total à l'interface métal/ air



Figure(II-2) : a) Configuration d'Otto, b) Configuration de Kretschmann pour le couplage de PS [27]

2) Couplage par réseau de diffraction :

Les conditions de couplage résonant de la lumière incidente avec les plasmons de surface sont régies par la loi de conservation de la composante tangentielle du vecteur (la projection du vecteur d'onde des plasmons de surface et la projection du vecteur d'onde de la lumière incidente sont égaux).

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

Pour réaliser cette condition, il existe une deuxième méthode qui consiste à coupler directement la lumière incidente avec les PS en utilisant la diffraction par un réseau. Si, on introduit un motif périodique à l'interface métal/diélectrique, alors la diffraction de l'onde incidente va faire apparaître des ordres de diffraction avec des vecteurs d'onde plus grands. Comme il existe plusieurs ordres de diffraction, il existe plusieurs longueurs d'onde de résonance des PS. La figure ci-dessous II-3 représente une configuration qui permet d'obtenir le couplage résonant des plasmons de surface à l'aide d'une structuration périodique de surface d'une couche métallique.

Dans cette méthode la surface du métal est séparée du prisme d'indice n par un gap d'air d'une dimension de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde d'excitation

Dans cette configuration ; c'est le champ évanescent s'étendant dans le gap d'air qui permet l'excitation du PS à l'interface air/metal. il y a réflexion à l'interface verre/métal et réflexion totale à l'interface métal/air.

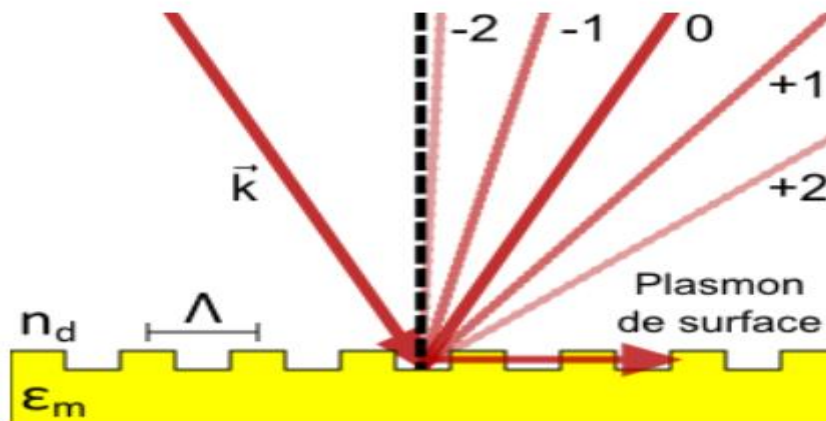


Figure II-3 : Schéma du couplage des PS à l'interface entre une couche mince métallique et l'air par un réseau diffractant [28]

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

V-2 Plasmons de surface localisée (PSL) :

V-2-1 Conditions théoriques de l'excitation des plasmons de surface localisée :

Les oscillations collectives des électrons dans les nanoparticules ne nécessitent pas forcément l'utilisation d'une configuration spécifique pour exciter les plasmons de surface comme dans le cas des couches minces qui utilisent des logiciels pour déterminer les propriétés optiques. Les plasmons de surface sont localisés à l'interface nanoparticules métalliques / milieu diélectrique et se caractérisent par l'apparition de « bandes plasmons » dans le spectre d'absorption qui dépendent de la taille et de la forme des nanoparticules.

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire les propriétés optiques de nanoparticules métalliques on peut utiliser le model de Mie en supposant que la taille des nanoparticules est largement inférieure à la longueur d'onde incidente. Ce model permet de décrire l'interaction entre la lumière et des nanoparticules métalliques.

L'application de ce modèle consiste à résoudre les équations de Maxwell en prenant en compte le champ à l'intérieur des nanoparticules et le champ diffusé par les nanoparticules. Ce qui conduit à l'expression du coefficient d'extinction $\alpha(\omega)$ d'un ensemble de nanoparticules métalliques qui inclut la diffusion à l'extérieur des nanoparticules et l'absorption de la lumière dans les nanoparticules [29] :

$$\alpha(\omega) = \frac{9N\omega V \epsilon_d^{3/2}}{c(\epsilon_1 + 2\epsilon_d)^2 + \epsilon_2^2} \quad (\text{II-20})$$

Avec : ω : est la fréquence incidente

ϵ_d : est la constante diélectrique du milieu diélectrique environnant les nanoparticules

V : est le volume d'une nanoparticule, N la densité volumique des nanoparticules

ϵ_1 et ϵ_2 sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal ($\epsilon_m = \epsilon_1 + i \epsilon_2$).

$\alpha(\omega)$ inclut la diffraction à l'extérieur des nanoparticules et l'absorption de la lumière dans les nanoparticules.

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

D'après l'équation (II-20) $\alpha(\omega)$ est maximale quand $(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_d(\omega))^2 + \epsilon_2(\omega)^2$ est minimale c'est la résonance de Mie

Dans la majorité des métaux $|\epsilon_1| \gg \epsilon_2$ on aura la résonance qui devient :

$$\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_d(\omega) = 0 \rightarrow \epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_d(\omega) \quad (\text{II-18})$$

Ce qui correspond à la condition de résonance maximale des plasmons de surface dans des nanoparticules métalliques.

VI- Caractéristiques des plasmons de surfaces :

Les propriétés des plasmons de surfaces dépendent bien sûr de la fréquence désirée. Ils sont caractérisés par la constante de propagation β fournie par la relation de dispersion :

$$\beta = K_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (\text{II-20})$$

Avec : K_0 est une constante

ϵ_1 : permittivité diélectrique relative au milieu métal

ϵ_2 : permittivité diélectrique relative au milieu diélectrique.

Le deuxième paramètre important des plasmons de surfaces est la longueur de pénétration qui permet de pontifier le confinement.

VII- Quelques applications de la plasmonique :

Actuellement, la plasmonique et les nanoparticules sont ciblées pour de nombreuses applications tel que : les vitraux et les colorations.

Elles sont aussi utilisées dans d'autres applications telles que :

➤ Lacosmétique (historiquement des traces de nanoparticules métalliques ont été retrouvées dans des cosmétiques égyptiens) ;

➤ Les guides d'ondes et le transfert optique de données ;

➤ Le biomédical (test de grossesse, diagnostic, traitement photo thermique du cancer...);

Ce domaine de recherche progresse très rapidement ces dernières années. Le cancer est considéré aujourd'hui comme l'une des principales causes de mortalité dans le monde. Ce

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

qui fait que la recherche sur ce domaine se tourne vers l'utilisation des nanoparticules plasmonique pour le traitement de cette maladie.

➤ Différents types de caractérisation et effets non linéaires (SERS, microscopie...) par exemple la microscopie qui est un instrument d'imagerie des architectures à 2-D (imagerie des cellules). Elle est utilisée pour calculer les distances de contact entre une particule et le substrat. Les images sont construites directement à partir des intensités de la résonance de plasmons de surfaces. Par exemple, des imageries pour des particules des couches de lipides, des cellules vivantes.

➤ Les cellules solaires : la méthode utilisée consiste à déposer un film d'argent d'environ 10 µm d'épaisseur sur la surface de la cellule solaire et de la chauffer ensuite à 200°C. Sous l'effet de la chaleur, le film se craquelle en domaines d'environ 100 nm de largeur. Les plasmons de surface de ces nanoparticules d'argent augmentent ainsi l'absorption de la lumière qui se traduit par l'augmentation du rendement entre 13% à 15% [17].

➤ Les capteurs : qui sont aujourd'hui indispensable dans de nombreux domaines : les capteurs à résonance des plasmons de surface sont très utilisés pour leur sensibilité et leur grande précision.

➤ Les nano antennes sont conçus pour convertir un rayonnement optique se propageant librement dans l'espace en énergie localisée.

➤ Les diodes c'est pour l'amélioration de leur efficacité.

➤ Les lasers.

➤ Les super lentilles.

VIII- Dépôt des nanoparticules métalliques

Les méthodes du dépôt des nanoparticules sont choisies en utilisant plusieurs critères tels que le prix d'achat et le cout du dépôt pour éviter l'augmentation des prix d'achat des cellules.

La réalisation des couches des nanoparticules doit s'intégrer dans la réalisation des cellules photovoltaïques organiques qui utilisent plusieurs techniques de dépôt soit tel que : évaporation sous vide qui est une technique de dépôt de couche mince (généralement métallique), utilisé notamment dans la fabrication micro-électronique.

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE



Figure (II-4) : dispositif d'élaboration par évaporation sous vide

Soit par voie liquide comme le « spin coating » dépôt à la tournette. Cette technique de dépôt consiste à étaler par centrifugation une goutte de solution déposée en excès à la surface du substrat. Celle-ci a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plan de dimension de l'ordre de quelque centimètre carré(cm^2).



Figure (II-5) : Dispositif d'élaboration par spin coating

On peut encore déposer des nanoparticules avec différentes autres méthodes que celles citées ci-dessus tel que :

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

Ablation laser qui est une technique de dépôt physique de couches minces telles que l'évaporation sous vide ; pulvérisation cathodique. Elle consiste à focaliser un rayonnement laser très intense à travers une enceinte à vide sur la surface d'une cible du matériau à déposer pour permettre à ces constituants d'être enlevés sous forme d'une vapeur dense et lumineuse et dirigé vers le substrat pour s'adsorber sur celui-ci.

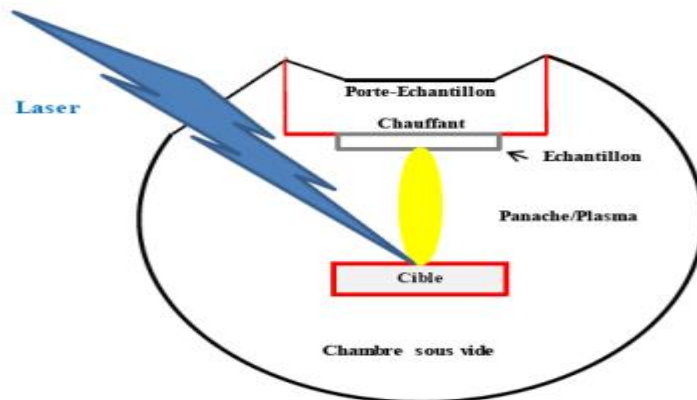


Figure II-5 Schéma de principe d'ablation laser

On peut résumer les principaux avantages et inconvénients de cette technique, comme suit :

a) Avantages :

- Réduction des risques de contamination des échantillons,
- Confinement de l'ablation sur une très faible surface.
- Simplicité de la technique

b) Inconvénients.

- Fractionnement : enrichissement de la phase vapeur en éléments plus volatiles,
- Variation de la quantité de masse ablatée d'un cratère à l'autre, d'une région de la surface à l'autre, ou d'un échantillon à l'autre.

Dans ce qui suit, on étudiera le dépôt de deux types de métaux nobles l'or et l'argent. Il existe plusieurs méthodes pour le dépôt de ces métaux.

Les nanoparticules d'or et d'argent ont une forme sphérique ce qui diffère c'est leur diamètre, pour les nanoparticules d'or le diamètre est d'environ 20nm et sont en suspension dans un solvant composé d'acide tannique et de sels et pour celles d'argent sont d'environ 40 nm et sont en suspension dans de l'éthylène glycol [18].

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

Le tableau (II-2) nous donne quelques informations sur le dépôt de l'un des métaux nobles qui est l'or :

N	Etapes	Produits	Temps
01	Nettoyage des substrats de verre ou de silice	Eau distillée,acétone, éthanol	3 à 15 minutes
02	Immersion des résultats	Solution d'APTMS (3-aminopropyle triméthoxysilane pure) a 10% en masse dans l'éthanol	90minutes
03	Rinçage des substrats	Eau distillée et éthanol	
04	Dépôt des nanoparticules		valeur optimisée à 40 minutes (pour éviter laformation d'agrégats)
05	Attente sans rotation		
06	Rotation de la tournette		1min a 1500 trs/min Puis 8s a 5000 trs/min

Tableau (II-2) : Étapes de réalisation de dépôts de nanoparticules d'or.

Pour le cas des nanoparticules d'argent la procédure du dépôt est la même la différencec'estque pour l'argent l'étape d'attente avant la rotation de la tournette n'existe pas.

CHAPITRE II : ETUDE DE LA PLASMONIQUE

On peut aussi utiliser la deuxième méthode par exemple pour les nanoparticules d'argent grâce à un système d'évaporation par effet joule on aura une épaisseur de la couche d'argent d'environ de 4 nm avec une vitesse de dépôt entre $0,9 \text{ \AA}\cdot\text{S}^{-1}$ et $1,4 \text{ \AA}\cdot\text{S}^{-1}$ et la durée du dépôt est de l'ordre de 38 secondes [14].

CHAPITRE III
L'effet plasmonique
dans les cellules
photovoltaïques

I- Introduction :

Les dispositifs photovoltaïques organiques sont fabriqués avec des semi-conducteurs organiques, à base de carbone dans la couche active absorbante. Ils sont typiquement distingués des dispositifs photovoltaïques inorganiques par leurs couches actives minces, des substrats flexibles et des propriétés absorbantes excellentes.

Pour maximiser l'absorption de la lumière dans les cellules solaires organiques, en incorporant des nanoparticules métalliques plasmoniques dans les différentes couches de la cellule organique.

II- Effets plasmoniques (absorption, diffusion, extinction)

Ce modèle permet de mettre en évidence deux phénomènes importants de l'interaction des NPs métalliques avec la lumière. Premièrement, un dipôle électrique oscillant émet de la lumière, à la même fréquence que son oscillation. Puisque le dipôle oscille à la fréquence du champ externe, cette lumière émise est en fait simplement de la diffusion élastique de la lumière incidente par la NP. Ainsi, une partie des photons incidents sur la NP sont « déviés » dans une autre direction par cette dernière. Le ratio entre la puissance diffusée par la NP et la densité de puissance incidente est appelée la section efficace de diffusion de la NP, que nous noterons : ζ_{diff} .

De plus, l'oscillation du dipôle électrique implique que les charges se déplacent à l'intérieur de la NP sous l'effet du champ externe. Puisqu'un métal réel n'est pas un conducteur parfait, les électrons en mouvement perdent une partie de leur énergie en raison de la résistance électrique du matériau. Cette énergie se retrouve généralement sous forme de chaleur dans la NP. Puisque c'est le champ électrique externe qui confère l'énergie nécessaire au mouvement des électrons dans la NP, on dit alors que celle-ci a absorbé une partie de l'énergie incidente (ou des photons incidents). Le ratio entre la puissance absorbée par la NP et la densité de puissance incidente est appelée la section efficace d'absorption de la NP, que nous noterons ζ_{abs} .

Par définition, la somme des sections efficaces d'absorption et de diffusion d'une NP est appelée la section efficace d'extinction, que nous noterons : ζ_{ext} . Elle correspond à la quantité d'énergie lumineuse qui est perdue (soit déviée, soit absorbée) par une onde électromagnétique incidente sur la NP. Elle correspond également à la probabilité qu'un photon incident sur la NP soit diffusé ou absorbé par celle-ci.

CHAPITE III : L'EFFET PLASMONIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

L'importance de ces phénomènes dépend évidemment de la force du dipôle induit dans la NP, qui dépend elle-même de la nature du métal et du milieu environnant, de la géométrie de la NP et de la fréquence d'oscillation du champ incident. Les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction deviennent alors très grandes. Pour une NP de composition et de géométrie donnée, cela se traduit par l'apparition d'un pic à la fréquence de résonance dans les spectres d'absorption, de diffusion et d'extinction appelé « pic plasmonique ».

III- L'approximation dipolaire et la théorie de Mie :

Dans l'approximation dipolaire, la NP se comporte alors comme un dipôle électrique oscillant dans le temps. Soit une sphère de rayon a d'un matériau ayant une constante diélectrique ε placée dans un milieu de constante diélectrique ε_M dans lequel on retrouve un champ électrique uniforme E_0 , les sections efficaces de diffusion, d'absorption et d'extinction sont données :

$$\sigma_{diff} = \frac{8\pi}{3} k_M^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_M}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_M} \right|^2$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} = 4\pi k_M a^3 \text{Im} \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_M}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_M} \right)$$

$$K_M = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_M}$$

On voit que dans l'approximation dipolaire, les sections efficaces d'extinction et d'absorption sont égales, ce qui est évidemment impossible puisque la diffusion est non-nulle. C'est une conséquence des approximations utilisées dans le modèle. Par contre, les deux valeurs sont approximativement égales dans le cas de petites NPs puisque la diffusion est alors beaucoup plus petite que les deux autres termes.

Malgré ses limitations, l'approximation dipolaire est importante puisqu'elle permet de mettre en évidence, à l'aide d'expressions mathématiques relativement simples, les principales propriétés des NPs plasmoniques, notamment l'effet de la

CHAPITE III : L'EFFET PLASMONIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

composition du milieu et des NPs, l'amplification du champ près de leur surface et dans une certaine mesure aussi l'effet de leur taille.

Pour les NPs sphériques avec un diamètre plus important par rapport à la longueur d'onde incidente, l'approximation d'un champ spatialement constant par rapport à la NP n'est plus valide et la modélisation précise nécessite donc une résolution complète des équations de Maxwell pour le système. Mie a été le premier à faire cette résolution, en coordonnées sphériques, pour calculer les propriétés optiques de NPs métalliques.

La diffusion de Mie désigne la diffusion par des particules dont le rayon oscille entre 0.1 et 10 fois la longueur d'onde. Cette théorie est complexe et des résultats quantitatifs ne sont obtenus qu'avec des particules de géométries symétriques. La puissance diffusée est maximale lorsque la particule est grande devant la longueur d'onde.

IV- Les structures plasmoniques :

Les méthodes de piégeage de la lumière s'inscrivant dans le champ de la plasmonique visent à exploiter les propriétés des métaux (ou celles des semiconducteurs fortement dopés ou des oxydes métalliques) à l'échelle nanométrique, en créant une oscillation collective des électrons libres excités par les photons incidents.

L'effet plasmonique peut se manifester par trois mécanismes qui sont :

- La diffusion de la lumière dans la couche active par le biais de nanostructures métalliques agissant comme des dipôles.

- Le couplage de la lumière incidente avec les plasmons -polaritons de surface (PPS)

et/ou les modes guidés de la couche absorbante.

- La concentration du champ électromagnétique à la surface de la nano_structure métallique via les plasmons de surface localisés (PSL).

En pratique, l'augmentation de l'absorption observée est souvent due à une combinaison de ces trois effets plutôt qu'à un mécanisme unique. Dans ce qui suit, nous allons néanmoins détailler les différents cas séparément.

a) Piégeage optique par diffusion à parti de nanoparticules métalliques :

Il consiste à augmenter l'absorption en combinant deux effets si les nanostructures métalliques sont placées en face avant de la cellule, ce qui est généralement le cas. Premièrement, ces nanostructures permettent de diffuser préférentiellement la lumière incidente vers la couche absorbante car la densité d'états photoniques y est plus élevée. Cela se traduit par une augmentation de la transmission et donc par un effet d'anti-reflet qui peut s'étendre sur une large gamme spectrale, avec ou sans l'assistance de couches anti-reflet supplémentaires. Pour des longueurs d'onde situées en -dessous de la résonance plasmonique (dipolaire ou d'ordre supérieur), des interférences destructives entre la lumière incidente et diffusée réduisent la transmission. Il s'agit donc de limiter ces effets en modifiant les caractéristiques des nanostructures comme leur forme ou leur environnement afin de diminuer la longueur d'onde de résonance autant que possible.

Le second effet est la multiplication des angles de propagation de la lumière dans la couche absorbante qui conduit à l'augmentation de son parcours optique moyen. Dans l'idéal, cet angle doit permettre à la lumière de subir une réflexion totale interne avant d'être diffusée à nouveau par une autre nanostructure, comme le montre schématiquement la Figure III-1

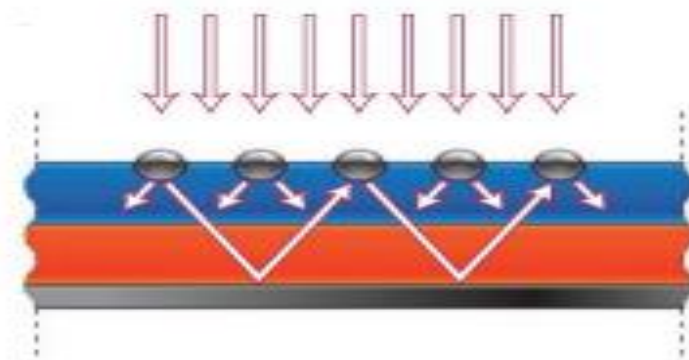


Figure III-1 : Schéma représentatif du phénomène de diffusion de la lumière par des nanostructures métalliques en face avant d'une cellule solaire.

CHAPITE III : L'EFFET PLASMONIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

Le nombre de paramètres ajustables est ici important, ce qui a donné lieu à une littérature très riche pour déterminer la configuration optimale par simulation. Parmi eux, on peut citer le matériau utilisé, la taille et la forme de la nanostructure, la densité des nanostructures sur la surface, la position des nanostructures dans la cellule (en face avant, enterrées dans la couche active ou en face arrière), l'arrangement des nanostructures (désordonnées, réseaux métalliques 1D ou 2D), l'épaisseur de la couche active ou encore le milieu environnant.

De manière générale, la configuration retenue doit permettre de créer une section efficace de diffusion de la nanostructure supérieure à sa section efficace d'absorption, de maximiser la fraction de lumière incidente diffusée dans la couche active, de limiter la recombinaison des porteurs de charge près des nanostructures, d'éviter les matériaux onéreux et une modification trop importante des techniques de fabrication standards des cellules solaires.

b) Piégeage optique par excitation de plasmons de surface localisée par des nanoparticules intégrées au sein des semiconducteurs :

Dans cet effet, la couche active est localisée dans le champ proche d'un réseau métallique formé au niveau du réflecteur en face arrière ou d'un ensemble de nanoparticules en face avant.

Le but de cette structure est de coupler la lumière incidente avec les modes de type PPS confinés le long de l'interface métal/semi-conducteur et/ou les modes guidés de type « photoniques » présents dans la couche absorbante en accordant leurs moments. Suivant le profil des modes mis en jeu, la polarisation considérée et l'épaisseur de la couche absorbante, ces deux types de couplage peuvent avoir lieu simultanément et permettent d'allonger le chemin optique de la lumière qui se propage horizontalement.

Dans ce cas, le champ est fortement concentré près de l'interface et son intensité décroît de manière exponentielle de chaque côté du réseau, ce qui permet d'augmenter l'absorption notamment dans le semi-conducteur. La difficulté est alors de limiter l'absorption parasite dans le métal.

CHAPITE III : L'EFFET PLASMONIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

Les modes guidés de type « photonique » présentent l'avantage d'être particulièrement bien confinés dans la couche absorbante (d'autant plus que leur ordre est faible), limitant ainsi les pertes en absorption dans la couche métallique. Une fois encore, plusieurs effets peuvent être cumulés.

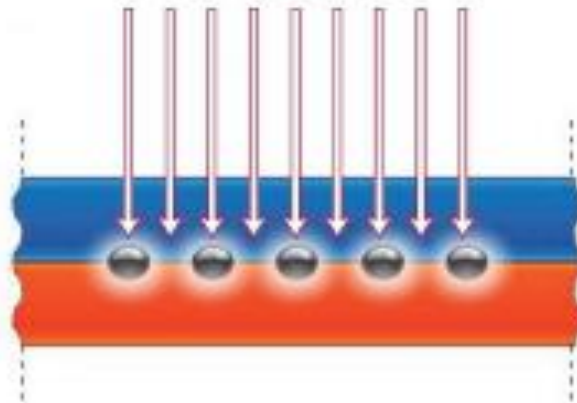


Figure III-2 Schéma représentatif du couplage de la lumière incidente avec les modes PPS et photonique via un réseau métallique en face arrière.

C) concentration du champ à proximité de nanostructures métalliques :

Enfin, il est possible d'exploiter la forte concentration du champ à proximité de nanostructures métalliques. Ces dernières sont alors vues comme des « antennes plasmoniques » supportant des plasmons de surface localisée et peuvent se présenter sous plusieurs formes : nanoparticules simples ayant des tailles caractéristiques plus faibles que celles utilisées pour diffuser la lumière (parfois de quelques nanomètres seulement), mais également réseaux métalliques dans lesquels est directement insérée la couche active. Dans tous les cas, il s'agit d'augmenter localement (typiquement sur quelques dizaines de nanomètres) la densité d'états pour accroître l'absorption qui doit être rapide devant la durée de vie de la résonance plasmonique. De ce fait, ce mécanisme est essentiellement utilisé pour générer des porteurs près de la jonction

CHAPITE III : L'EFFET PLASMONIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

lorsque leur longueur de diffusion est faible et pour des matériaux organiques ou inorganiques à gap direct.

D'un point de vue purement électrique, l'introduction de nanostructures au sein de la couche active est susceptible de dégrader les performances de la cellule du fait de recombinaisons de surface importantes. C'est la raison pour laquelle ces nanostructures sont souvent placées à l'extérieur de la jonction.

V-Effet de taille et de forme des nanoparticules sur les plasmons de surface :

V-1 Effet de la taille des nanoparticules :

Après la composition, la taille est le paramètre qui affecte le plus les propriétés optiques des NPs sphériques. Selon la taille des NPs la méthode de modélisation doit parfois changer. En effet, on note d'abord que dans l'approximation dipolaire, la position et la forme du pic plasmonique sont invariantes avec la taille de la NP. Cette invariance est due au fait que l'on suppose le champ spatialement invariant par rapport à la NP. Or, la variation spatiale du champ n'est plus négligeable pour des NPs suffisamment grosses et une modélisation qui en tient compte est alors nécessaire. En réalité, le pic plasmonique se déplace vers le rouge et s'élargit avec l'augmentation de taille, ce qui est prédit correctement par la théorie de Mie. L'approximation dipolaire n'est donc plus du tout valide pour des NPs plus grandes que 40 ou 50 nm, selon la précision recherchée sur la position du pic plasmonique.

Il est aussi intéressant de constater le changement entre les contributions relatives de l'absorption et de la diffusion sur le spectre d'extinction, en fonction de la taille. Comme le montre l'approximation dipolaire, l'absorption d'une NP varie selon a^3 alors que la diffusion augmente plus rapidement avec la taille puisqu'elle varie selon a^6 , on peut donc s'attendre à ce que la diffusion devienne plus importante que l'absorption à partir d'une certaine taille. Évidemment, en raison des limites de l'approximation dipolaire, ces relations ne sont vraisemblablement plus valides pour de grosses NPs. La théorie de Mie permet néanmoins de vérifier la tendance selon laquelle l'absorption est prépondérante pour les petites NPs alors que la diffusion est dominante pour les grosses NPs,.

CHAPITE III : L'EFFET PLASMONIQUE DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

La variation de l'absorption selon a^3 et de la diffusion selon a^6 n'étant valide que pour l'approximation dipolaire, donc pour de petites NPs, il est intéressant de vérifier à partir de quelle taille la théorie de Mie s'en différencie. La Figure IV- 3 montre la variation des maxima d'absorption et de diffusion avec la taille calculée à partir de l'approximation dipolaire et de la théorie de Mie. On remarque qu'à partir de 60 nm de diamètre, l'approximation dipolaire surestime les sections efficaces d'absorption et de diffusion ; évidemment, le calcul par la théorie de Mie est alors nécessaire.

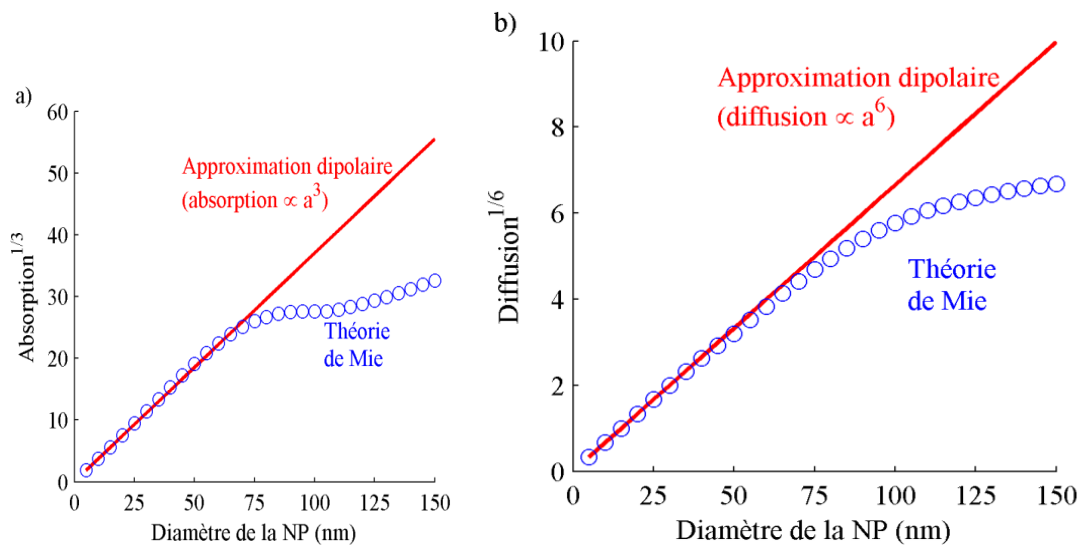


Figure IV-3 : Amplitude du pic a) d'absorption et b) de diffusion pour des NPs d'or en fonction du diamètre calculée par l'approximation dipolaire (ligne rouge) et la théorie de Mie (cercles bleus)[30].

L'amplitude varie selon a^3 pour l'absorption et a^6 pour la diffusion selon l'approximation dipolaire. La théorie de Mie prédit un comportement similaire jusqu'à environ 60 nm de diamètre mais une amplitude plus faible pour les plus grandes tailles.

V-2 Effet de la forme :

Encore plus que la taille, la forme de la nanostructure peut avoir un effet drastique sur ses propriétés optiques. Pour un même matériau et une taille semblable, un changement de forme occasionnera généralement un déplacement vers le rouge du pic plasmonique par rapport à une NP sphérique. La Figure IV-4 montre quelques exemples de la variation de la position du pic de diffusion d'une NP métallique selon sa géométrie.

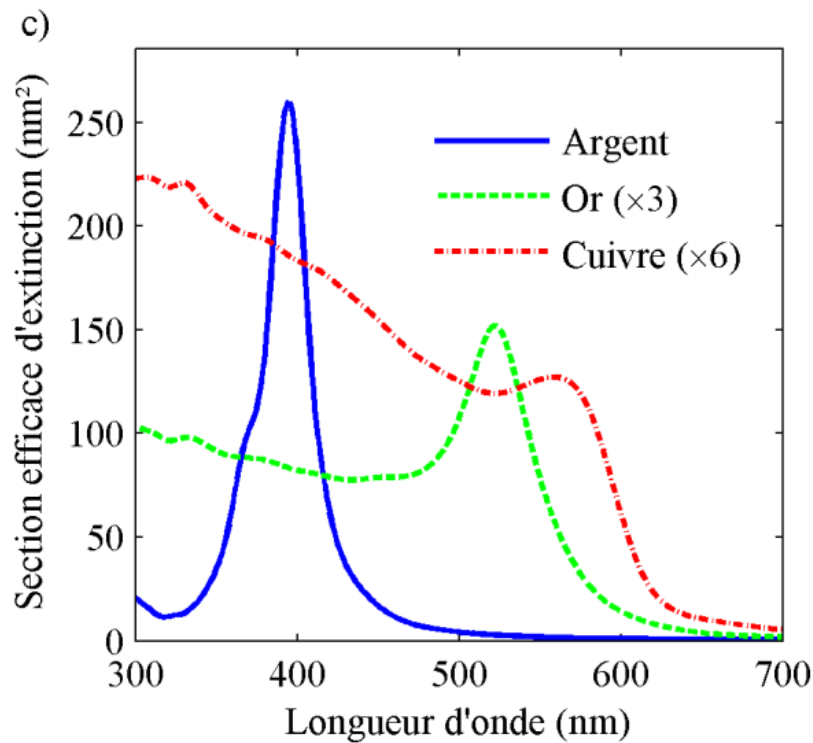


Figure IV-4 : Comparaison des spectres d'extinction de NPs d'argent, d'or et de cuivre de 10 nm de diamètre, dans l'eau, calculés par l'approximation dipolaire en utilisant la fonction diélectrique de l'argent ; et celles de l'or et du cuivre[30].

Parmi la panoplie de formes synthétisées, le plus courantes sont les nanobâtons, les nanocoquilles, les structures cœur-couronne, les nanocubes et les nanotriangles. Pour toutes ces structures, la position de la résonance plasmonique dépend directement de la géométrie, par exemple le ratio entre la longueur et le diamètre pour un nanobâtons et le ratio entre le rayon du cœur et l'épaisseur de la couronne pour les structures cœur-couronne.

CHAPITRE IV
Effet plasmonique
dans les cellules
photovoltaïques
organiques

CHAPITRE IV : EFFET PLASMONIQUE DANS LES OPV

I- Introduction :

Ces dernières années le photovoltaïque organique a été intensivement étudié pour réaliser des cellules solaires de bas coût, flexibles et efficaces. L'état de l'art actuel dans la fabrication de dispositif peut mieux être décrit comme hétérojonction qui se compose de polymère conjugué sensible à la lumière comme couche active. Elle est séparée des électrodes par des couches de transport d'électron et de trou [10]. Pour la dissociation d'exciton et le transport efficaces de charge, la couche active est limitée à des épaisseurs qui sont exigé pour l'absorption optimale.

Pour maximiser l'absorption de la lumière, la recherche a proposée l'incorporation des nanoparticules en métal dans des couches minces qui sont des plasmonique. Ces nanoparticules plasmonique ont été montrées pour améliorer l'absorption de la lumière par le phénomène de piégeage.

L'incorporation des nanoparticules dans les cellules solaires organiques plasmoniques peut se faire par trois configurations différentes, à savoir :

- Dans la couche active
- Dans la couche tampon
- Au niveau de différentes interfaces

CHAPITRE IV : EFFET PLASMONIQUE DANS LES OPV

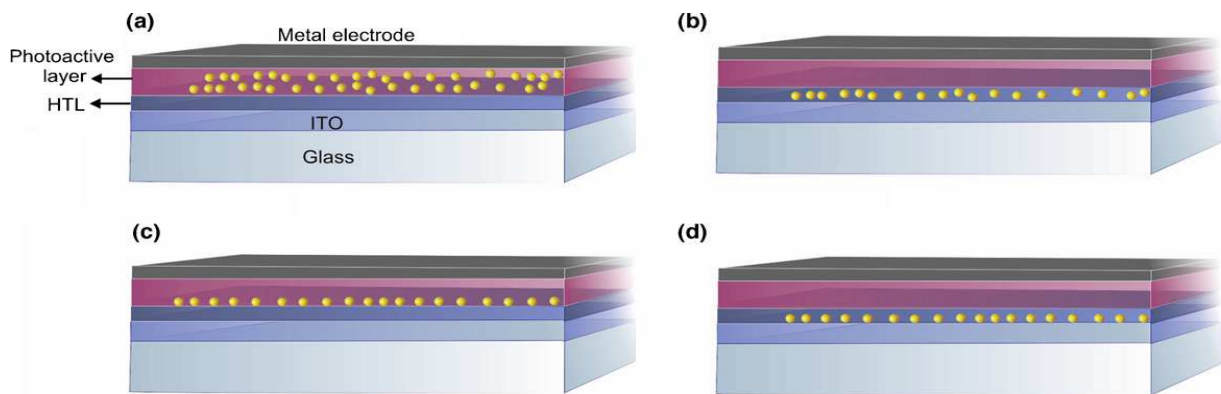


Figure IV-1 : Intégration de nanoparticules dans différents niveaux dans une OPV : (a) dans la couche active, (b) dans la couche tampon, (c) à l'interface couche active/ couche tampon et (d) à l'interface électrode/ couche tampon

II- Incorporation de NP dans la couche active :

Les NP dispersées dans la couche active des dispositifs OPV peuvent considérablement améliorer l'absorption optique, soit via la formation d'ondes dispersées par les nanoparticules NP de grand diamètre ou en raison de l'excitation des modes la résonance des plasmons de surface SPR par les NP de plus petit diamètre [31].

L'absorption optique améliorée est le résultat d'un champ optique local plus fort à proximité des NP qui donne lieu à une amélioration du rendement des cellules. L'effet de l'amélioration s'étend à des longueurs d'onde plus longues que la longueur d'onde résonance plasmoniques pour laquelle les pertes dans les NP métalliques deviennent insignifiantes. D'autre part, un troisième processus important agissant contre les effets est la recombinaison exciton à l'interface NP qui devrait être minimisée pour que l'incorporation des NP aura un effet positif sur le rendement.

En général, l'optimisation de dispositif plasmique est réalisée via la mise au point du des NPs, y compris les mélanges et les alliages, géométriques caractéristiques, telles que la répartition et la forme des tailles, ainsi que la topologie de distribution dans l'architecture des cellules solaires.

CHAPITRE IV : EFFET PLASMONIQUE DANS LES OPV

La première étude sur l'ajout de petites quantités NP métalliques comme l'Or (Au) et de L'argent (Ag) dans la couche active était par Kim et Carroll [32]. Les NP avaient des diamètres de 5 à 6 nm. Une amélioration de la performance de plus de 70% a été principalement attribuée à l'introduction de NPs dans la couche active, ce qui améliore la conductivité électrique et résistance série.

L'ajout NPs de Ag dans la couche active ne fait pas que renforcer l'absorption locale, mais elle entraîne également une augmentation de la mobilité des porteurs de charge, puisque NPs Ag sont plus conducteurs que la couche active. Cependant, l'efficacité de conversion n'a pas été améliorée en raison de la recombinaison des porteurs accrue du au voisinage des NP, agissant comme des pièges [33].

Afin d'empêcher les NP dispersés d'agir comme de centres de recombinaison, des revêtements des NP avec des matériaux isolants ont été recommandés. Néanmoins, l'efficacité plasmique et donc l'amélioration de l'absorption s'est considérablement détériorée en augmentant l'épaisseur du revêtement isolant. Une solution prometteuse proposée pour atténuer l'effet négatif de l'extinction de l'exciton est l'utilisation de NP métalliques déposées par l'ablation laser exempts couches de passivation [34].

L'incorporation de NP de d'or élaborées par ablation laser dans la couche active peut considérablement améliorer la performance de dispositif de 40%(Figure IV-2 (a)), ce qui est attribué aux effets de diffusion de la lumière incidente et la résonance plasmons de surface. En effet, amélioration de l'IPCE (la Figure IV-2 (b), a été jugé conforme aux spectres d'extinction théoriquement prédits pour les NP d'Au (figure IV-2 (c)), suggérant que les effets la résonance plasmons de surface localisée sont principalement responsables de l'amélioration de l'efficacité.

CHAPITRE IV : EFFET PLASMONIQUE DANS LES OPV

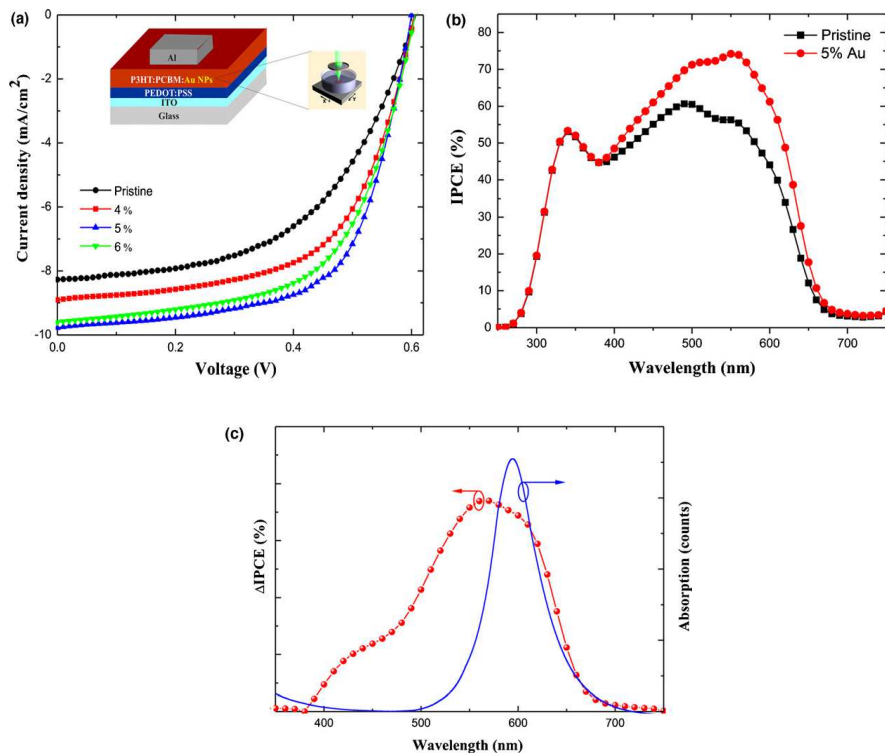


Figure IV-2 : caractéristiques (I-V) (a) et le rendement (b) et (c) l'absorption en fonction de la longueur d'onde d'un dispositif OPV avec des nanoparticules d'Or incluses dans la couche active

La forme des NP est un autre paramètre qui peut influencer la performance des cellules OPV plasmiques. En particulier, une comparaison directe entre les NPs d'Ag et NW (nanotube) ont été effectués [35] avec des améliorations de l'efficacité de 7,5% et 18%, respectivement. Les NW métalliques peuvent fournir une amélioration plus importante que les NP en raison de l'amélioration du transport d'électrons [35]. Dans d'autres travaux, l'effet de la forme NP a été étudié et les NP Ag ont été comparées à Ag nanoplates comme additifs dans les dispositifs OPV à base de P3HT-PC71BM. Les résultats ont montré une amélioration de rendement de 25% et 37,5% pour les NP et les nanoplates, respectivement. La supériorité des nanoplates est attribuée à leur forme, ce qui favorise à la fois une diffusion efficace et le faible piégeage des porteurs de charge [36].

Un aspect différent de l'influence des NP métalliques, récemment démontré, c'est que l'incorporation de NP dans la couche active, ne conduit pas seulement à une augmentation de la performance, mais donne lieu à une amélioration de la stabilité structurelle du mélange

CHAPITRE IV : EFFET PLASMONIQUE DANS LES OPV

[37]. Ce comportement peut expliquer la disparité observée entre l'absorption et les effets d'amélioration de l'IPCE.

Les expériences effectuées pendant l'illumination de la couche active sans NP a révélé deux phénomènes dynamiques majeurs : un processus de réorganisation indiqué par l'augmentation de l'épaisseur active de la couche au fil du temps et l'effet dégradation se produisant à l'interface entre la couche active et la couche tampon PEDOT : PSS. Au contraire, la couche active dopée les NP présente un faible effet de vieillissement qui a eu lieu à l'interface entre la couche active et la couche PEDOT : PSS. Enfin, il est à préciser que la stabilité améliorée des cellules plasmoniques peuvent également être attribuées à une réduction de la photo-oxydation par l'effet des NP à l'interface cathode / couche active.

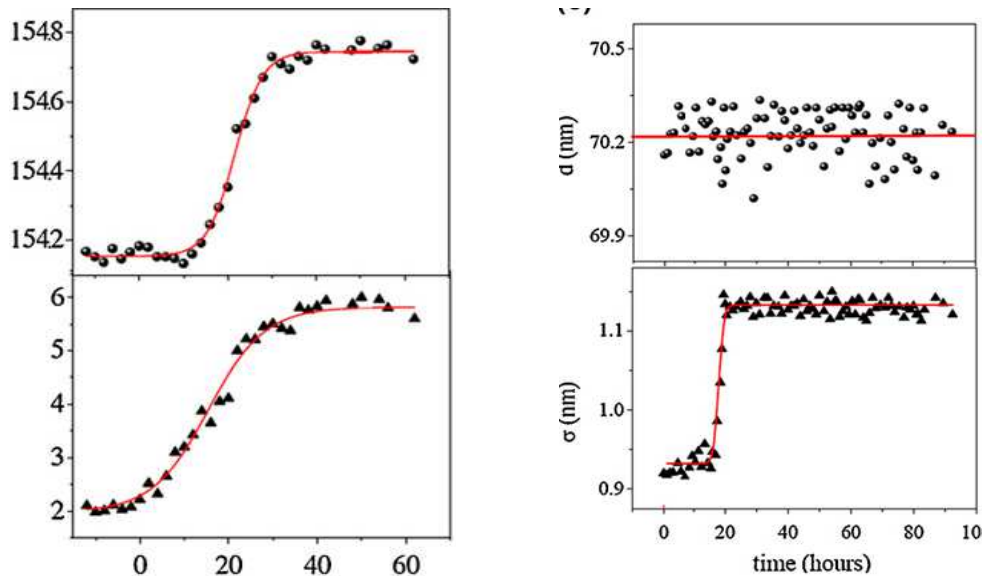


Figure I-V- 3 : évolution en fonction de temps de l'épaisseur de la couche active et la rugosité de l'interface couche active / PEDOT : PSS pour un dispositif de référence (a) et un dispositif avec des NP dans la couche PEDOT : PSS

CHAPITRE IV : EFFET PLASMONIQUE DANS LES OPV

III- Nanoparticules dans la couche tampon :

L'incorporation de NP dans la couche tampon PEDOT : PSS est l'une des premières études effectuées sur l'amélioration des performances des cellules OPVs par l'incorporation de NP d'Or dans la couche PEDOT : PSS [38]. L'ajout de NP de Au a augmenté le taux de génération d'excitons et la probabilité de dissociation des excitons, améliorant ainsi la densité de courant de court circuit J_{sc} et facteur de forme (FF). Une amélioration de 20% a été observée et a été attribuée à l'amélioration locale dans le champ électromagnétique en raison de l'excitation de LSPR.

De plus, l'introduction de nanoparticules métalliques dans la couche tampon a pour effet l'augmentation du champ électrique au voisinage des particules (champ proche) ainsi que la réduction de la résistance de la couche [39].

En outre, une augmentation de la rugosité de l'interface entre P3HT : PCBM et PEDOT : PSS après incorporation de NPs de l'or a été constaté. L'interface rugueuse contribue à l'amélioration de l'efficacité de la collecte des trous et conduit à l'amélioration du courant de court circuit J_{sc} et de facteur de forme FF.

L'introduction de nanostructures d'Or de différentes tailles et formes qui absorbent dans différentes longueurs d'ondes avec la couche tampon PEDOT : PSS conduit à l'amélioration de l'absorption de la lumière dans la couche active suite à l'augmentation de parcours optique de la lumière incidente.

Comme dans le cas l'effet des NP intégrés dans la couche active, les l'introduction de nanoparticules dans la couche PEDOT : PSS induisent des changements morphologiques et chimiques dans la couche [40]. De tels effets morphologiques et chimiques peuvent contribuer à l'amélioration la performance globale des cellules.

IV- Intégration de NP sur les interfaces

Comme mentionné précédemment, afin d'améliorer la performance OPV en utilisant les NP, l'extinction des excitons par transfert d'énergie non radioactif entre la couche active et les NP doit être minimisée par l'état de la maîtrise artistique des protocoles de synthèse des NP.

CHAPITRE IV : EFFET PLASMONIQUE DANS LES OPV

L'extinction peut être évitée lorsque les NP sont placés à l'interface entre la couche PEDOT : PSS et ITO.

Grâce à l'incorporation de NP à des interfaces au sein de cellules OPVs, il est possible d'exciter les LSPR à leur voisinage ainsi que les SPP le long des surfaces planes intermédiaires. Par conséquent, le rôle des NP est double, à savoir augmenter l'absorption d'une part et collecter les porteurs de charge de l'autre part. Les nanocluster de Cu placés à l'interface ITO-CuPc [41] a fait améliorer le photocourant par un facteur de 2,7. L'amélioration a été attribuée au renforcement du champ électrique induit par LSPR.

Une monocouche auto-assemblée de nanosphères de l'argent placée entre le PEDOT : PSS et la couche active P3HT : PCBM [42], a conduit à une amélioration du photocourant, ceci est principalement en raison de l'amélioration de photogénération des excitons. Bien que le photocourant mesuré ait été augmenté, des pertes significatives de tension de circuit ouvert (V_{oc}) et du facteur de forme FF ont été observées.

Cet inconvénient s'explique par le fait que les NP d'Ag agissent comme des barrières d'énergie pour l'extraction et l'injection de charge. Plus récemment, les NP d'Ag et de Au, produits par une ablation laser ultra-rapide dans les liquides, ont été placés à l'interface entre le PEDOT:PSS et la couche active [43]. Une amélioration du rendement de 20% a été obtenue, principalement en raison de la LSPR induite par les NP métalliques, ce qui a entraîné une amélioration notable de J_{sc} .

Une autre approche habituellement utilisée est la réalisation d'irrégularités par des NP entre les différentes interfaces OPV, soit en utilisant différentes techniques de dépôt ou en exploitant des méthodes de l'automatique assemblage. Un travail intéressant, à cet égard, est le un dépôt par voie thermique d'une couche Au fini discontinu entre le P3HT : PCBM et les couches tampon LiF [44]. Ces couches ont conduit à une amélioration de l'efficacité de 30%. L'amélioration des photocourant a été attribuée à l'absorption accrue en raison de la présence plasmon dus à la couche d' Au.

Néanmoins, la plus élevée amélioration de l'efficacité de 70% a été obtenue avec une film mince d'Ag de 1 nm déposé par dépôt en phase vapeur sur l'électrode de l'ITO [45].

CHAPITRE IV : EFFET PLASMONIQUE DANS LES OPV

Dans un autre travail, une comparaison directe des performances des dispositifs OPV à base du P3HT : PCBM, avec des NPs d'Ag évaporés par faisceaux d'électrons soit entre l'électrode ITO et la couche tampon PEDOT : PSS ou entre la couche active et l'électrode d'Al a été réalisée [46]. Les NPs sur le haut de l'ITO ont conduit à une augmentation de l'efficacité de 17%. La diffusion de la lumière et les effets LSPR ont contribué à cette amélioration. De l'autre côté, la mise en place des NPs sur la couche active a entraîné une augmentation de 25% de l'efficacité. Dans ce cas, l'amélioration était directement corrélée avec les meilleures performances de la couche tampon à travers la réduction de sa résistance.

V- Combinaison de NP et /ou de configuration de NP :

Les NP ont des mécanismes distincts pour améliorer les performances de dispositifs PV lorsqu'elles sont placées dans différents postes dans les cellules solaires. Pour profiter de cet effet différentiel, les NP ont été placés simultanément dans deux configurations différentes [47]. Par exemple, une amélioration de l'efficacité de 22% a été démontrée en incorporant des NPs d'Or émergés dans le poly (éthylène glycol) monofonctionnel (PEG) dans la couche active d'une cellule OPV.

L'incorporation de types mixtes de NP est une autre approche qui a été utilisée pour l'amélioration de PCE. En particulier, l'étude sur l'effet coopératif NP d'Ag et Au sur les OPV. Ce concept a conduit à la réalisation de cellules OPV BHJ PTB7 : PC70BM avec une efficacité de conversion de puissance de 8,67%, ce qui représente une amélioration nette de 20% [48]. Il est également démontré que l'amélioration du champ local induit par LSPR améliore également la séparation et le transport des charges, ce qui entraîne une augmentation du rendement.

En utilisant une cellule à base de copolymère en bloc polystyrène- poly (2-vinylpyridine), des réseaux d'un alliage NP Au-Cu ont été déposés entre les couches ITO et PEDOT : PSS [49], on a constaté que, en raison des effets LSPR dans les nanostructures bimétalliques, l'absorption de lumière de la couche mince polymère a été améliorée résultant d'une amélioration de l'efficacité par rapport aux cellules OPV conventionnelles.

Enfin, dans le but d'aborder le regroupement et l'uniformité des inconvénients de la dispersion des NP plasmoniques élaborées en solution, Les feuilles d'oxyde de graphène (GO)

CHAPITRE IV : EFFET PLASMONIQUE DANS LES OPV

ont été utilisées comme modèle pour héberger NP [50]. Les NPs d' Au ont adhéré aux feuilles GO ont été déposées dans le PEDOT : PSS de la cellule OPV. Le modèle GO se trouve être utile pour empêcher l'agrégation des NPs d' Au et là l'augmentation de l'effet plasmique sans réduire de manière importante les propriétés électriques.

Ce tableau résume les caractéristiques de la cellule organique avec l'intégration des NP dans différentes couches [51] :

Géométries	Couches actives	η (%)	\pm (%)	Mécanismes
NP dispersées dans la couche active				
40nm d'amas d'Ag	PCDTBT : PC ₇₀ BM	6.46	16	Transport de charge
	P3HT/PC ₇₀ BM	4.36	23	
70nm de NP d' Au	PCDTBT : PC70	7.1	13	Diffraction
4.8-7.4nm de NP d' Au	BM	1.9	73	Electrique
4.2-6.4nm de NP d' Ag	P3OT-C ₆₀	1.65	50	
3.7nm de NP d' Au	P3HT : PBCM	1.5	-67	Extraction des excitons
20nm de NP d' Ag		2.06	96	LSPP + morphologie
110nm de NW d' Ag	P3HT : PBCM	3.91	18	LSPR +diffusion
NP d' Ag	P3HT : PBCM	3.56	8	
5-15nm de NP d' Ag	P3HT : PBCM	3.3	-3	Recombinaison monomoléculaire
NP d' Ag	P3HT : PBCM	4.0	25	Diffraction
Nanoplates d' Ag		4.4	37	
40nm de NP d' Ag	P3HT : PC ₇₁ BM	6.4	8	
200-500nm de Nanoplates d' Ag	PCDTBT : PC ₇₁ BM	6.6	12	
1.5-20nm de NP d' Ag		3.71	41	LSPR + diffraction +morphologie
	P3HT : PBCM			
La dispersion des NP dans la couche de PEDOT : PSS				
30-40nm de NP d' Au	P3HT : PCBM	4.19	20	LSPR
45nm de NP d' Au	P3HT : PCBM	4.24	19	LSPR
18nm de NP d' Au	P3HT : PCBM	3.51	13	LSPR, collection de trou
15nm de NS d' Au	MEH-PPV : PCBM	2.36	19	LSPR

CHAPITRE IV : EFFET PLASMONIQUE DANS LES OPV

55nm de NS+12nm de NR	P3HT : PCBM	4.28	24	LSPR,
60nm de NP d'Ag	P3HT : PCBM	2.75	64	LSPR
70-80nm de NP d'Ag dans le PEDOT(IL)	Tandem P3HT: IPCA- PSBTBT: PC ₇₀ BM	6.24	19	Un grand champ proche localisé
La dispersion des NP entre les interfaciales				
13nm de NP d'Ag a interface d'ITO/PEDOT : PSS	P3HT : PCBM	3.61	20	LSPR
1nm de NP d'Ag a interface ITO/PEDOT: PSS	P3HT : PCBM	2.2	69	Plasmon
30nm de nano rodes A interface ITO/PEDOT : PSS	P3HT : PCBM	3.65	20	Plasmon
12.5 nm de NP d'Ag entre ITO/PEDOT : PSS	P3HT : PCBM	2.82	17	Diffraction
12.5nm de NP d'Ag entre la couche active et AL		2.65	10	Résistance de réduction
110nm de NPY d'Ag a l'interface ITO/PEDOT: PSS	P3HT : PCBM	1.1	20	Plasmonique a champ proche
5-10nm de NP d'Ag a l'interface PEDOT : PSS/la couche active	P3HT : PCBM	3.36	-8	Recombinaison
7-9nm de NW d'Ag a l'interface ITO/PEDOT : PSS	P3HT : PCBM	2.72	12	Diffraction de champs lointains
40nm de NT a l'interface d'ITO/PEDOT : PSS	PCDTBT : PC ₆₁ BM	4.52	7	LSPR + diffraction
Combinaison de NP				
18nm de NP d'Ag dans le PEDOT et	P3HT : PCBM	3.85	22	LSPR

CHAPITRE IV : EFFET PLASMONIQUE DANS LES OPV

35nm de NP d' Au dans la couche active	PBDTTT-C-T : PC ₇₀ BM	8.79	16	LSPR+SPP
50nm de NP d' Au dans la couche active et 750nm d' Ag Placé périodiquement	PTB7 : PC ₇₀ BM	8.67	20	LSPR
40-50nm de NP d' Au avec Ag dans PEDOT : PSS	P3HT : PCBM	3.35	14	LSPR
25nm de NP d' alliage Au-Cu entre les couches ITO et PEDOT : PSS	P3HT : PCBM	3.58	10	LSPR
10nm d' Au-GO dans PEDOT : PSS				
Ensemble de 2D de NP				
Ensemble périodique des nanotriangles d' Ag sur ITO	PCDTBT : PCBM	4.52	7	LSPR
Des nanopyramides d' Au périodiques sur l'ITO	(P3) : PCBM	1.1	205	LSPR

On conclut que la forme, taille et la géométrie des nanoparticules et aussi l'emplacement de celles-ci jouent un rôle très important dans l'augmentation du rendement.

Avec toutes les comparaisons qu'on a cité ci-dessus et les différentes études, le résultat est que l'incorporation des nanoparticules dans les interfaces des cellules solaires organiques plasmoniques fait augmenter l'absorption d'une part et collecter les porteurs de charge de l'autre part ;ce qui fait que cette configuration est la meilleur par rapport aux autres configurations.

**Conclusion
générale**

Conclusion générale :

La recherche sur les cellules solaires organiques présente un engouement important, car elles présentent des propriétés très intéressantes surtout par rapport à leur flexibilité et la possibilité de se réaliser avec de grandes surfaces.

Néanmoins, les performances de ces cellules doivent être améliorées pour atteindre les rendements plus élevés qui rendront les cellules compétitives.

Compte tenu des faibles performances des cellules solaires organiques au cours des vingt dernières années. Nous avons étudié dans notre travail quelques problèmes affrontés dans l'utilisation des cellules organiques et leurs solutions afin de donner les meilleures performances de ces dispositifs.

Parmi ces solutions, on a étudié les plasmon de surfaces permettant d'augmenter l'absorption des photons afin d'augmenter le rendement.

Dans notre travail, on a présenté une étude détaillée du phénomène de la résonance des plasmon de surface. Dans un premier temps nous avons défini les plasmons de surface comme étant des ondes de surface se propageant à l'interface entre un métal et un diélectrique.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié les conditions d'excitation résonante des plasmons de surface ainsi les méthodes de couplage les plus usuels, notamment le couplage par prisme et le couplage par réseau de diffraction.

A la fin on a fait une étude sur les effets de la plasmonique sur les cellules photovoltaïques et une étude comparative sur l'incorporation des nanoparticules dans différentes couches de la cellule photovoltaïque.

Les résultats de cette comparaison est que l'incorporation des NP dans les interfaces est la meilleur configuration par rapport à son double rôle, à savoir augmenter l'absorption d'une part et collecter les porteurs de charge de l'autre part.

Même la taille, la forme et géométrie jouent un rôle un portant sur la performance des cellules photovoltaïques

Dans les deux derniers chapitres, on a essayé d'étudier l'effet de la plasmonique sur les cellules photovoltaïques et résumer les phénomènes qui aident à l'amélioration du rendement de conversion des cellules photovoltaïques.

De nombreux travaux restent à mener afin de démontrer la nécessité de ces cellules solaires organiques et le potentiel de production de celles-ci.

CONCLUSION GENERALE

[Bibliographie]

Bibliographie :

- [1] ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONREAL PHS4604 « conversion directe de l'énergie, les panneaux photovoltaïques organiques état de l'art, rendement énergétique »
- [2] ABDELLI Mohammed Chafik « Etude des cellules photovoltaïques organiques »,27/02/2013 a l'université de TLEMCEM.
- [3] DANG Minh Trung « Elaboration de cellules solaires photovoltaïques a base de polymères conjugués, études des systèmes reticulables »,26/11/2009 a l'université de BORDEAUX.
- [4] Abdelhak MAOUCHA, « étude et identification paramétrique d'une cellule photovoltaïque organique », en 2011 a l'université de BATNA.
- [5] Kamilia MEZIANE « étude de la dégradation chimique de cellules solaires organique », 13/10/2013 a l'université de TIZI OUZOU.
- [6] Dalila SALEM « l'effet d'interfaces électrodes couches active sur les performances de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM »,03/10/2013 à l'université de TIZI OUZOU.
- [7] Soltane Zeghina « Simulation et analyse d'une cellule solaire organique », en 2013 a l'université de BATNA.
- [8] Mathieu URIEN « Cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible »,16 Octobre 2008 à l'université de BORDEAUX 1.
- [9] Ghalia BENSEBA « études des différents paramètres influençant le rendement et la stabilité d'une cellule solaire organique », en 2013 université de TIZI OUZOU.
- [10] Roshanak RADBEH « réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbone », 01/12/2008 a l'université de LIMOGES.
- [11] Farida NEMMAR BELHOCINE « étude et réalisation des cellules solaires photovoltaïques à base de matériaux organique » université de TIZI OUZOU.
- [12] D.Hatem ,F,Nemmar et M S.Belkaid« cellules solaires organiques : choix des matériaux, structures des dispositifs et amélioration du rendement et la stabilité» ,2009
- [13] Mahdi MESROUK « étude d'une électrode tri-couches à base de TCO/métal/TCO pour une cellule organique » ,20/10/2013 a l'université de TIZI OUZOU.
- [14] Sylvain Vedraïne « intégration des nanostructures plasmoniques au sein de dispositifs photovoltaïques : étude numérique et expérimentale », 26/10/2012 a l'université d'AIX-MARSEILLE.
- [15] S. VEDRAINE, P. TORCHIO, F. FLORY, W. VERVISCH, L. ESCOUBAS « étude numérique de nanostructures plasmoniques dans une cellule solaire organique »
- [16] [://fr.m.Wikipedia.org](http://fr.m.wikipedia.org)

- [17] Malak KANSO « effet de la rugosité, des réactions de surface et de la cinétique dans un système micro fluïdique », 19/06/2008.
- [18] Florent Monestier « Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques », 10/04/2008 a l'université de PAUL CEZANNE.
- [19] RW Woode « on a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum” Philos en 1902
- [20] A.Hessel ande A A Oliver “A new theory of wood’s anomalies on optical gratings“ applied optics en 1965
- [21] A Otto excitation of non radiative surface plasma waves by the method of frustrated total reflexion”, 1968.
- [22] Chen, W, P, Chen, JM “investigation of surface Plasmon dispersion” Martin Marietta Laboratories, Maryland, septembre 1980
- [23] Hayashi S, Kozaru K, Yamamoto K “enhancement of photo electric conversion efficiency by surface Plasmon excitation: test with an organic solar cell”, solid state communication en 1991
- [24] Stenzel O, Stendal A, Voigtberger K, Von Borczyskowski C “enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters” sol energy mater sol cells , 1995
- [25] chapitre 1 : généralité sur les ondes électromagnétiques et les plasmons de surfaces
- [26] Laurent GUYOT « intégration sur silicium de capteurs plasmoniques a base de nanostructures périodiques », décembre 2011 a l'université de MONTREAL.
- [27] Nadjet BOURDJI « Caractérisation des modes de surfaces sur des interfaces diélectriques-métamatériau. Application aux guides plasmonique », janvier 2011 a l'université de TLEMCEM.
- [28] Vincent LATENDRESSE « développement d'un biocapteur combinant la plasmonique et l'électrochimie », avril 2013
- [29] Kah Chan 1, Rui Lin 1, Ashraf Uddin 1, Supriya Pillai 1 “Light Trapping via Plasmonic Nanoparticles Embedded in Charge Transport Layer of Organic Solar Cells” University of New South Wales, Kensington, NSW 2052 AUSTRALIA
- [30] David RIOUX « Synthèse et modélisation des propriétés optiques de nanoparticules d'alliage Or-Ag et leur application en imagerie hyperspectral » , en AOÛT 2015 a l'université de MONTRÉAL

- [31] J.-Y. Lee, P. Peumans, « The origin of enhanced optical absorption in solar cells with metal nanoparticles embedded in the active layer. » *Opt. Express* 18 (2010) 10078.
- [32] K. Kim, et al « Roles of Au and Ag nanoparticles in efficiency enhancement of poly(3-octylthiophene)/C 60 C60 bulk heterojunction photovoltaic devices. ». *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 203113.
- [33] M. Xue, et al «Charge-carrier dynamics in hybrid plasmonic organic solar cells with Ag nanoparticles_ *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 253302.
- [34] E.V. Barmina, et al. « Generation of nanostructures on metals by laser ablation in liquids: new results. » *Quant. Electron.* 40 (2010) 1012.
- [35] C.-H. Kim, et al. «Silver Nanowire Embedded in P3HT: PCBM for High-Efficiency Hybrid Photovoltaic Device Applications. » *ACS Nano* 5 (2011) 3319.
- [36] D.H. Wang, et al. «Enhanced light harvesting in bulk heterojunction photovoltaic devices with shape-controlled Ag nanomaterials: Ag nanoparticles versus Ag nanoplates. » *RSC Adv.* 2 (2012) 7268.
- [37] F.-C. Chen, et al. « Plasmonic-enhanced polymer photovoltaic devices incorporating solution-processable metal nanoparticles. » *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 013305.
- [38] D.S. Dixon, et al. «Optical and electrical properties of efficiency enhanced polymer solar cells with Au nanoparticles in a PEDOT–PSS layer ». *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 16349.
- [39] M. Stavytska-Barba, et al. « Plasmonic Enhancement of Raman Scattering from the Organic Solar Cell Material P3HT/PCBM by Triangular Silver Nanoprism» *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 20788.
- [40] O. Stenzel, et al.«Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 37 (1995) 337.
- [41] M. Westphalen, et al. «Metal cluster enhanced organic solar cells» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000) 97.
- [42] W.-J. Yoon, et al. « Plasmon-enhanced optical absorption and photocurrent in organic bulk heterojunction photovoltaic devices using self-assembled layer of silver nanoparticles» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 128.
- [43] G.D. Spyropoulos, et al. «*Plasmon-Enhanced Charge Carrier Generation in Organic Photovoltaic Films Using Silver Nanoprisms*» *Photon. Nanostruct.* 9 (2011) 184.

- [44] X. Chen, et al. «Plasmon enhancement of bulk heterojunction organic photovoltaic devices by electrode modification» *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 123302.
- [45] A.J. Morfa, et al. « Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics» *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 013504.
- [46] N. Kalfagiannis, et al. «Plasmonic silver nanoparticles for improved organic solar cells *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 104 (2012) 165.
- [47] F.-X. Xie, et al. «Improving the efficiency of polymer solar cells by incorporating gold nanoparticles into all polymer layer»s *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 153304.
- [48] L. Lu, et al. «Cooperative Plasmonic Effect of Ag and Au Nanoparticles on Enhancing Performance of Polymer Solar Cells»*Nano Lett.* 13 (2013) 59.
- [49] M. Heo, et al. «High-performance organic optoelectronic devices enhanced by surface plasmon resonance»*Adv. Mater.* 23 (2011) 5689.
- [50] G.-Q. Fan, et al.«. Plasmonic-enhanced polymer solar cells incorporating solution-processable Au nanoparticle-adhered graphene oxide» *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 15614.
- [51] Emmanuel Stratakis and Emmanuel Kymakis « Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices »*Materials Today* Volume 16, Number 4 April 2013