République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou



Faculté de génie électrique et d'informatique Département d'Electronique

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

Présenté par :

Dalila SALEM-AHDAD

Sujet

Les composites polymères à haute efficacité photovoltaïque

Soutenue le :

devant le jury d'examen composé de :

Mr. MEGHERBI Mohamed	Professeur, UMMTO	Président
Mr. CHELOUCHE Azeddine	Professeur, UAM Bejaia	Examinateur
Mr. DJOUADI Djamel	Professeur, UAM Bejaia	Examinateur
Mme. HATEM Djedjiga	MCA, UMMTO	Examinatrice
Mr. BELKAID Mohammed Saïd	Professeur, UMMTO	Directeur de thèse
Mr. NUNZI Jean-Michel Professeur,	Queen's university (Canada)	Co-directeur de la thèse

Dédicaces

A toi qui as toujours cru en moi, aucun mot ne peut exprimer ma gratitude et mon amour.

A toi maman, je dédie cette thèse.

« Je n'ai pas échoué, j'ai trouvé dix mille moyens qui ne fonctionnent pas » (Einstein)

> « N'oublie jamais, celui qui croit savoir n'apprend plus » (Pierre-Bottero)

Remerciements

Remerciements

Ce travail de thèse a bénéficié d'un soutien financier dans le cadre de bourse **PNE** entre l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou en Algérie et l'université Queen's de kingston Ontario ou Canada. La préparation de cette thèse qui est une aventure et expérience d'une vie qui a nécessité la collaboration, l'aide et le soutien de plusieurs personnes, qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement le professeur **BELKAID Mohammed Saïd** mon directeur de thèse. Merci de la confiance que vous m'avez témoigné du début à la fin, et de la liberté que vous m'avez accordé dans mon travail. Il a toujours été disponible et très ouvert à toutes les discussions. Je lui exprime mes sincères expressions de ma reconnaissance pour tous ce qui m'a appris durant la période dans la quelle on a travaillé ensemble, que ça soit par ses qualités scientifiques, et aussi bien humaines.

Je tiens à remercier sincèrement le professeur **NUNZI Jean-Michel**, directeur du Laboratoire de chimie à queen's university Canada pour m'avoir co-encadré en ces travaux de thèse et de m'avoir accueillie dans son laboratoire et m'avoir inculqué les connaissances du domaine du photovoltaïque organique. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines, son savoir scientifique très diversifié et son dynamisme pour faire de la recherche.

Mes remerciements à monsieur **MEGHERBI Mohamed**, (Professeur à l'UMMTO), pour l'insigne honneur qu'il m'a fait, en acceptant de présider le jury. Je remercie l'ensemble du membre de jury : monsieur **CHELOUCHE Azzedine** (Professeur à l'UAM de Bejaia), monsieur **DJOUADI Djamel** (Professeur à l'UAM de Bejaia), et madame **HATEM Djedjiga** (Maitre de conférences A de l'UMMTO), d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire de chimie de l'université queen's pour leur accueil, c'est grâce à eux que j'ai pu me sentir chez moi si loin de mes racines. Ils m'ont également aidé à avoir un autre point de vue sur le monde qui m'entoure et pour cela, qu'ils soient remerciés. Je salue également les connaissances et amitiés qui ont rendu cette expérience encore plus agréable. Un grand merci spécial au doctorant **SOUISSUI Fathi** avec qui j'ai passé des moments inoubliables au laboratoire et ma trop orienté dés mon arrivée à kingston. Sans oublier la doctorante **SHALABI Manel** de m'avoir synthétisé les nanoparticules, pour sa gentillesse, sa douceur et son amitié précieuse avec nos rires sur (elrabia elfousha).

Mes remerciements les plus amicaux à tous les membres du Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) à qui j'exprime ma reconnaissance pour leur support, amitié, encouragements dans les moments difficiles et l'aide qu'ils m'ont apportés durant toutes ces années de thèse. Plus particulièrement, je remercie le Docteur **Nemmar Farida** de m'avoir porté aide et assistance pendant mes travaux de thèse je lui souhaite une très grande réussite personnelle et professionnelle.

Remerciements

Un merci spécial à ma sœur **Fatima** et son époux **YAHYAOUI Nacer** qui ont également passé des heures à relire mes chapitres pour éliminer les fautes d'orthographe et je sais que ça n'a pas dû être « fun », alors vraiment un grand merci.

Je voudrais aussi exprimer un grand remerciement à ma sœur **Messouada** et son mari **Haddad Smail** qui habitent à Québec (Canada) pour leur sympathie de tous les jours, leur soutien et leur accueil chaleureux pendant mon stage de recherche au Canada.

Je ne serais jamais arrivé aussi loin sans le soutien de ma famille et plus particulièrement de ma maman. Tu as su être présente quand j'en avais le plus besoin. A mon cher papa pour son soutient et encouragement, il a toujours crue en moi. Merci pour votre confiance et votre soutien tout au long de ma thèse, et de façon plus générale tout au long de mes études et des épreuves de la vie. Et le meilleur pour la fin je remercie chaleureusement mes sœurs (**Fariza, Samira, Malika, Messouada, Fatima** et enfin **Celia**) et leur familles ainsi mon Fère (**kamel**) et sa famille. Je n'oublierai jamais que vous étaient là avec moi avec vos attentions et encouragements qui m'ont accompagné tout au long de ces années. Je ne peux terminer ces remerciements sans évoquer les personnes qui m'ont permis de m'épanouir à toutes et à tous mes nièces et neveux, vous êtes mes amours.

Enfin, merci mon aimable époux (**Cherif**), merci pour ta présence, ton amour et ton soutien qui me donnent de l'énergie chaque jour. Grâce à toi, j'ai pu terminer ma thèse en toute confiance. Sans oublier ma belle famille que je tiens à remercier grandement.

Merci a tous

Introduction générale	<u>.</u>	1
-----------------------	----------	---

Chapitre 1 : Théorie des semi-conducteurs et les cellules solaires organiques

Introduction	4
I. Théorie des semi-conducteurs organiques	4
I.1 Les semi conducteurs organiques	4
I.2 Théorie de bande d'énergie	4
I.2.1 Caractère semi conducteur des matériaux organiques	4
I.2.2 Structure électronique des semi-conducteurs organiques	6
I.3 Conduction dans les semi-conducteurs organiques	7
I.3.1 Origine des porteurs de charges	7
I.3.2 Les type de conduction	8
I.3.3 Transport des charges	8
I.3.3. a) Transport par bande	8
I.3.3.b) Conduction par saut	9
I.3.3.c) Transport dans un matériau polycristallin	9
I.4 Les matériaux organiques utilisés dans les cellules solaires organiques	9
I.4.1. Les matériaux donneurs d'électrons	9
I.4.2. Les matériaux accepteurs d'électrons	10
II. Les Cellules Solaires Organiques (CSOs)	11
II.1.L'états de l'art des cellules solaires organiques	11
II. 2 Le spectre solaire	13
II.3. L'effet photovoltaïque et la génération de charges au sein des CSOs	15
II.3.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique	16
II.3.1.a) Absorption de photons et génération d'excitons (η_A)	17
II.3.1.b) Diffusion des excitons (η _{diff})	.17
II.3.1.c) Dissociation des excitons (η _{CT})	.18
II.3.1.d) Transport des charges aux électrodes (η tr)	20
II.3.1.e) Collecte des charges aux électrodes (η_{cc})	20
II.4 Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques	21
II.4.1 Caractéristique J (V)	.21
II.4.2 Les grandeurs physiques J(V)	22
II.4.2 a) La densité de courant de court-circuit Jcc	22
II.4.2 b) Tension de circuit ouvert Vco	23
II.4.2 c) Facteur de Forme FF	.23
II.4.2 d) Rendement photovoltaïque (η)	24
II.4.1 e) Le rendement quantique externe EQE	.24
II.5. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique	.25
II.5.1 Les résistances série et parallèle : Rs et Rp	.25
II.6 Les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques	.27
II.6.1 Structure monocouche	.27

II.6.2 Structure bicouche	27
II.6.3 Structure à réseau interpénétré	
II.6.4 Structure P-I-N	29
II.6.5 Structure Tandem	
II.7 Les différentes architectures d'une cellule photovoltaïque organique	
II.7.1 Architecture direct	
II.7.2 Architecture inverse	
III. Stabilité des cellules solaires organiques	32
III.1 Dégradation des cellules solaires organiques	32
III.1.1 Dégradation photochimique de la couche active	33
III.1.2 Dégradation des dispositifs du à l'oxygène et l'eau	
III.1.3 Dégradation des électrodes et architecture des CSOs	34
IV. Objectif de ce travail de thèse	35
Conclusion	

Chapitre II : Les cellules solaires organiques plasmoniques

Introduction	37
I. L'absorption dans les cellules solaires organiques	
I.1 L'absorption de la lumière dans une cellule solaire	
I.2 Amélioration de l'absorption avec les cellules solaires organique	
I.2.1 Géométrie des dispositifs	
I.2.2 Optimisation du champ électromagnétique	
I.2.3 Réseaux de diffraction et couche anti reflet	41
I.2.4 Les cristaux photoniques	43
I.2.5 L'effet plasmon de surface	44
II. Effet plasmon de surface pour les cellules solaires organiques	45
II.1. Aperçu historique de la plasmonique	45
II.2 Effet Plasmon	46
II.2.1 Plasmon de surface	
II.2.2 Relation de dispersion et longueur de propagation	49
II.2.3 Les plasmons de surfaces localisés	48
II.2.4 Réponse optique d'une nanoparticule métallique	52
II.2.4.a) Modèle électrodynamique simple	52
II.2.4 .b) Approximation quasi-statique	53
II.2.4. c) Théorie de Mie	54
II.2.4. d) Résonance plasmon de surface	55
II.2.5 Facteurs influençant le plasmon de surface localisé	55
II.2.5.a) Effet de taille	55
II.2.5 .b) Effet de forme	56
II.2.5 .c) Effet des métaux des nanoparticules	58

II.2.5.d) Effet de milieu environnement diélectrique	59
II.2.5.e) Le couplage plasmonique	60
II.3 Les applications de plasmonique	61
III. Application de l'effet plasmon aux cellules solaires organiques	61
III.1. L'incorporation des nanoparticules dans les cellules solaires organiques	61
III.1.1 Dans la couche photoactive	62
III.1.2 Dans les couches inerfaciales	64
III.1.3 Aux interfaces	65
III.1.4 Dans les électrodes	66
Conclusion	66

Chapitre III : Méthodes et contexte d'approche expérimentale / Elaboration et caractérisation des cellules solaires organiques

Introduction	.67
I. Synthèse des nanoparticules métalliques	67
I.1 Les approches de synthèse des nanoparticules	67
I.1.1 Synthèse des nanoparticules par approche (Top-down)	67
I.1.1 Synthèse des nanoparticules par approche (Bottom-up)	68
I.2. Synthèse de nanoparticules d'argent de différentes tailles (10, 20, 30, 50 et 70 nm)	69
I.3 Caractérisation des nanoparticules	69
I.3.1 Caractérisations optiques	.69
I.3.2 Caractérisation structurale	.69
I.4 Les résultats de caractérisations des nanoparticules d'Argent	.70
II. Techniques et méthodes utilisées dans la réalisation et la caractérisation des cell	ules
solaires organiques	72
II.1 Matériels et méthodes de dépôt	72
II.1.1 Dépôt par enduction centrifuge Spin Coiting	72
II.1.2 La technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD)	73
II. 2. Techniques et méthodes de caractérisations	74
II. 2. 1 Caractérisation électrique I(V)	74
II. 2. 2 Caractérisation spectrale	75
II. 2. 3 Caractérisation optique	76
II. 2. 3 a) Le Spectromètre UV-Visible	76
II. 2. 3 b) La Spectroscopie par photoluminescence (PL)	77
II.2.4 La caractérisation structurelle	78
II.2.4.a) Microscopie à force atomique, analyse (AFM)	78
II.2.4.b) Microscopie Électronique en Transmission	79
II.2.4.c) La diffraction des rayons X (DRX)	80
II.2.5 Mesure d'épaisseur	81
III. Mise en œuvre des dispositifs	82
III.1. La boite a gants	82

III.2. Elaboration des cellules solaires organiques	83
III.2. 1 Nettoyage des lames d'ITO	83
III.2. 1 Nettoyage au plasma	84
III.2. 2 Préparation et dépôt de la solution de ZnO	85
III.2. 2 a) Préparation de la solution ZnO	85
III.2. 2 b) Dépôt de la couche ZnO par méthode spin coating	85
III.2. 3 Dépôt de la couche active	86
III.2. 4 Dépôt des couches MoO ₃ et Ag	86
III.3. L'effet de la couche interfaciale ZnO pour les cellules solaires organiques	87
III.3.1 Etude des films de ZnO dépose sur verre/ITO	88
III.3.1 a) Absorption	88
III.3.1 b) Cristallinité (XRD)	88
III.3.1 c) L'analyse morphologique	89
III.3. 2 Etude des couches interfaciales de ZnO insérées dans les cellules	
complètes	90
III.3. 2 a) Analyse par absorption	90
III.3. 2 b) Caractéristique courant-tension J (v)	91
III.3. 2.c) Le spectre de conversion quantique externe (EQE)	91
III.3.3 Optimisation des paramètres de la couche de ZnO	92
III.3.3 a) Effet de l'épaisseur du ZnO sur les performances des cellules	
solaires	92
III.3.3 b) Effet de recuit de la couche de ZnO	94
III.4 Optimisation de la couche active P3HT : PCBM	95
III.4.1 Rapports massiques P3HT: PCBM	96
III.4.2 Effet de l'épaisseur des couches active P3HT: PCBM	97
III.4.3 L'effet de température de la couche active P3HT:PCBM	99
III.4.3 a) Procédé de recuit thermique	99
III.4.3 b) Température de recuit thermique de la couche active	100
III.4.3 c) Effet du Temps de recuit thermique de la couche active à 110°	С
pendant différent temps 5min 10min 15 min	102
-	
Conclusion	103

Chapitre 4 : Les nanoparticules d'argent dans les cellules solaires organiques.

Introduction	104
I. Empilements organiques avec incorporation de nanoparticules d'Ag dans la couche de	
PEDOT:PSS	104
I.1 Le PEDOT:PSS	.104
I.2 Des nanoparticules Ag incorporées dans la couche de PEDOT : PSS à différentes	
concentrations en pourcentage volumique % (taille de NPs d'Ag 10 nm)	.105
I.3 Protocole de réalisation des cellules solaires organiques inversées ITO/ZnO/P3HT	:
PCBM/PEDOT :PSS : Ag NPs /Ag	.105

I.4 Résultats des caractérisations et interprétations	106
1.4.1 La caractéristique courant-tension J (v)	106
I.4.2 Caractérisation spectrophotométrique	109
I.4.3 L'étude morphologique	110
II. Les nanoparticules d'argent dans la couche de transport d'électrons ZnO pour les	cellules
organiques inversées	110
II.1 Le ZnO	111
II.2. Amélioration de la performance des cellules solaires organiques inversé	es à l'aide
d'une couche de transport d'électrons en ZnO et de nanoparticules d'argent	111
II.2.1 Les propriétés des couches ZnO et ZnO : Ag-NPs	111
II.2.1. a) Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX)	111
II.2.1.b) Etude morphologique	112
II.2.2 Protocol de réalisation des cellules solaires organiques	inversées
ITO/ZnO :Ag NPs/P3HT : PCBM/MoO ₃ / Ag	113
II.2.3 Résultats des caractérisations et interprétations	
II.2.3.a) Caractéristique courant-tension J(v)	
II.2.3.b) L'absorption et le rendement quantiques externe	
II.3 Etude de l'influence de différentes tailles des nanoparticules Ag dans la cou-	che de
ZnO (10, 50 et 70nm)	117
II.3. 1 Résultats des caractérisations et interprétations	117
II.3. 1.a) Caractéristiques courant-tension J(V)	117
II.3. 1.b) Mesures spectrophotométriques	119
II.3. 1.c) Les mesure rendement quantiques externe (EQE)	119
II.3. 1.d) Caractérisation morphologique	120
II.3. 1.e) Les mesure de photoluminescence	122
II.4 Stabilité des cellules avec et sans les nanoparticules d'argent	123
II.4.1 Résultats des caractérisations et interprétations	123
II.4.1.a) Caractéristiques courant-tension J(V)	123
II.4.1.b) Caractéristiques de l'absorption	126
Conclusion	127

Conclusion	générale	128
------------	----------	-----

Introduction générale

Introduction générale

« L'énergie est notre avenir, économisons-la », dans le contexte mondial actuel, la demande énergétique est sans cesse en augmentation associée à une population toujours plus nombreuse, ce qui rend impératif la diversification de nos sources de production d'énergie. En effet, le développement de notre civilisation est jusqu'à présent principalement lié à l'exploitation des ressources fossiles (le charbon, le pétrole et le gaz naturel), qui sont généralement formées sur plusieurs millions d'années. Il s'agit de ressources non renouvelables à long terme et un problème se pose aujourd'hui : ces combustibles sont en voie de disparition et leur transformation est néfaste pour l'environnement. En conséquence, il est nécessaire de favoriser l'émergence d'autres sources d'énergies renouvelables (énergie solaire photovoltaïque, thermique, l'énergie éolienne, hydroélectricité, la géothermie, etc...). L'énergie photovoltaïque fait partie de ces filières émergentes ; cependant le prix de revient du watt-crête reste encore élevé notamment pour les cellules solaires à base de Silicium cristallin.

C'est en 1960 que la production d'énergie photovoltaïque a commencé à trouver son essor avec le début de la conquête spatiale et la nécessité de produire de l'énergie de façon durable. Cependant, les applications du photovoltaïque restent cantonnées à un marché de niche jusqu'au début du 21ème siècle où la réduction importante des coûts de fabrication et l'augmentation du rendement, vont mener à des applications diverses de la vie quotidienne (pompage de l'eau, électrifications de routes, fermes solaires...). Pour la production photovoltaïque le semi-conducteur de référence est le Silicium cristallin, mais ses coûts de production sont élevés, sa masse importante et le manque de flexibilité encouragent la recherche d'autres matériaux afin de le remplacer.

Pour pallier à ce problème, différentes pistes sont explorées par les chercheurs ; l'une des plus prometteuses est l'utilisation de matériaux organiques, pour l'élaboration des cellules solaires organiques (CSOs) qui sollicitent des technologies moins onéreuses. Le photovoltaïque organique possède deux avantages par rapport à la filière du Silicium, ce sont le faible coût de production et le champ d'application potentiellement élargi grâce à la flexibilité et à la légèreté des cellules organiques.

Le photovoltaïque organique est un domaine fortement multidisciplinaire nécessitant des compétences pointues en ingénierie moléculaire et macromoléculaire, en physico-chimie et physique des matériaux. Les rendements de conversion énergétique, encore faibles, peuvent être améliorés, en travaillant en amont sur la compréhension des mécanismes chimiques et physico-chimiques mis en œuvre dans les matériaux actifs et sur les aspects technologiques des dispositifs photovoltaïques. Une cellule solaire transforme la lumière émise par le soleil en charges électriques libres afin de générer un courant électrique. La capacité de la cellule à absorber la lumière est inhérente aux propriétés des matériaux photo-actifs utilisés. Les matériaux organiques possèdent généralement de très forts coefficients d'absorption qui leurs permettent d'absorber la majorité des photons incidents. Cependant, cette propriété intéressante est contrebalancée par la faible mobilité des charges électriques et la longueur de diffusion dans ces matériaux, cette dernière se limite à une centaine de nanomètres. Ainsi, l'utilisation de matériaux actifs d'épaisseur supérieure à cette longueur de diffusion caractéristique conduit inévitablement à la réduction du taux de collection de charges, ce qui limite par conséquent les rendements de conversion photovoltaïque.

Il s'avère donc nécessaire de trouver un compromis entre l'efficacité d'absorption de la lumière (qui nécessite une couche active épaisse) et celle de la collecte des charges électriques (qui nécessite une fine couche active) afin d'obtenir un meilleur rendement. Face à ce défi, il est possible d'exploiter des concepts photoniques, tels que les réseaux de diffractions, les cristaux photoniques et les structures plasmoniques, pour augmenter la collecte de la lumière sans accroitre l'épaisseur des couches photo-actives. Pour cela, de nouveaux concepts photoniques sont actuellement développés par de nombreux chercheurs, parmi ceux-ci l'excitation de plasmons-polaritons ou de plasmons localisés sur des nanoparticules métalliques sont très prometteurs. Un plasmon est une interaction entre les électrons de conduction des nanoparticules et une onde électromagnétique qui permet d'exalter le champ électromagnétique à l'interface métallique. En fonction de la morphologie des particules, la lumière peut aussi être diffusée.

L'objectif de cette thèse est d'étudier à l'aide de réalisations expérimentales, l'influence de nanoparticules d'argent (NPs, Ag) sur les performances optiques puis photoélectriques des cellules solaires organiques. Il s'agit ainsi, dans le cadre de ce travail, d'étudier et de montrer l'intérêt de l'utilisation des nanoparticules d'argent à travers leurs optimisation, élaboration, et caractérisation jusqu'à leur intégration dans des cellules solaires organiques. S'articulant autour de ces différentes approches, ce travail de thèse est organisé en quatre chapitres.

Le chapitre I présente une analyse détaillée sur les principales propriétés des semiconducteurs organiques, suivie d'une description des cellules solaires organiques, en relation avec leurs évolutions chronologiques. Ensuite nous aborderons leur principe de fonctionnement en explicitant quelques processus électriques internes (transport d'excitons, séparation des charges, etc...). Une attention particulière sera portée à l'état de l'art et l'estimation du rendement énergétique maximal des cellules solaires organiques.

Le chapitre II consiste, dans un premier temps, à proposer quelques concepts photoniques susceptibles d'améliorer l'absorption dans les cellules solaires organiques. Dans le second temps une description de la plasmonique et l'état de l'art de son implication aux cellules solaires organiques, ce qui nous permettra de comprendre les mécanismes mis en jeu. Ceci permettra de présenter l'effet et l'application de plasmons de surface dans les cellules solaires organiques.

Le chapitre III est consacré à la présentation des méthodes de synthèse et de caractérisations des nanoparticules d'argent en solutions ainsi qu'à la description du matériel employé et des méthodes d'élaboration développées dans le cadre des travaux réalisés. Il

s'agira plus précisément, de l'étude et de la présentation des produits et des procédés utilisés tout au long de cette thèse pour l'élaboration de couches minces et de dispositifs photovoltaïques. Dans ce chapitre on trouve également la description (Principe et instrumentation) des méthodes de caractérisations utilisées.

Le chapitre IV portera essentiellement sur les résultats expérimentaux qui présentent l'étude de l'influence des propriétés des nanoparticules, plus précisément l'influence de la présence des NPs, Ag, sur les propriétés physiques et les performances photovoltaïques des cellules solaires organiques plasmoniques.

Enfin une conclusion sur les résultats obtenus avec des perspectives intéressantes et prometteuses qui peuvent être envisagées par l'incorporation des nanoparticules d'argent pour l'amélioration de l'absorption dans les cellules solaires organiques plasmoniques.

Chapitre 1 : Théorie des semiconducteurs et les cellules solaires organiques

Introduction

Nous exposerons dans ce premier chapitre, le potentiel de l'énergie solaire comme source d'énergie alternative dont l'importance de développer l'énergie photovoltaïque. D'abord, nous définirons la notion de semi-conducteur organique (SCO) et nous présenterons quelques exemples les plus étudiés, un aperçu de l'état de l'art des cellules solaires organiques (CSOs) en détail puisqu'elles font l'objet de ce travail. Nous définirons les paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque permettant de produire de l'électricité, grâce à la lumière solaire. Ainsi, nous finirons par les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques, et une brève étude sur la stabilité et dégradation des cellules solaires organiques.

I. Théorie des semi-conducteurs organiques

I.1 Les semi conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques (SCOs) sont des matériaux à base de carbone dotés de propriétés semi-conductrices. Ils peuvent être de petites molécules (des oligomères) ou des chaines de molécules (des polymères). Les semi-conducteurs organiques contrairement aux inorganiques (Silicium par exemple) sont généralement considérés comme des semiconducteurs avec de larges bandes interdites intrinsèques de l'ordre de 2 à 3eV, dépassant les bandes interdites des semi-conducteurs inorganiques (par exemple 1,12 eV pour le Si) [1]. Pour cette raison, l'application de ces matériaux est limitée en fabrication des dispositifs électroniques à comparaison avec leurs homologues inorganiques. Ils se caractérisent aussi par une faible mobilité des porteurs de charges. Cependant, les semi-conducteurs organiques possèdent un coefficient d'absorption élevés ($\geq 10^5 \text{cm}^{-1}$), même pour des films minces, d'épaisseur inférieure 100 nm, peuvent donner lieu à une absorption relativement élevée des photons, ceci en partie compense ses faibles mobilités. Une propriété intéressante du semiconducteur organique est son avantage unique de diversité (structure chimique flexible) et simplicité relative avec laquelle leurs propriétés peuvent être adaptées à des applications spécifiques [2, 3]. Une autre différence importante entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques est que le premier a une longueur de diffusion de l'exciton relativement faible (dans la gamme de ~ 10 nm) [4]. Un exemple de matériau semi-conducteur organique est le polymère conjugué qui ont une intension considérable ces dernières années, en particulier, après l'attribution du prix Nobel de chimie en l'an 2000 pour la découverte et le développement de l'électricité polymères conducteurs.

I.2 Théorie de bande d'énergie

I.2.1 Caractère semi conducteur des matériaux organiques

Le principal constituant des SCOs est l'atome de carbone, c'est la nature des liaisons entre les atomes de carbone qui leur confère ce caractère semi conducteur. Le carbone possède 4 électrons de valence, la configuration électronique de la couche externe de l'atome de carbone est $(2s^2 2p^2)$ avec 2 électrons non appariés dans les orbitales atomiques $2p^2$, la

troisième orbitale 2p étant non occupée, est très instable, ainsi à l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbitale 2s à l'orbitale 2p lors de la création de liaisons covalentes avec d'autres atomes, la fusion des orbitales atomiques (OA) 2s avec les orbitales atomiques 2p conduit à la formation d'orbitales hybrides et parmi elles, l'hybridation sp2 (Figure I.1). Ce type d'hybridation est obtenu par la combinaison de l'orbitale atomique 2s avec l'orbitale atomique 2px et 2py qui deviennent 3 orbitales hybrides sp2 formant une géométrie trigonale coplanaire de 120°. C'est ce type d'hybridation qui conduit à la formation de liaisons (s) entre les atomes de carbone assurant la cohésion du squelette carboné de la molécule.



Figure I.1 : Représentation de l'hybridation sp2 de l'atome de carbone [5].

Après la formation de la double liaison (la double liaison est due à une liaison π et une liaison σ), l'atome de carbone est donc entouré de trois orbitales hybrides sp² et d'une orbitale 2pz orientée perpendiculairement au plan formé par les orbitales sp2 (Figure I.1). Les orbitales hybrides sp² se recouvrent coaxialement en donnant des liaisons σ , les deux orbitales naturelles 2pz donnent par recouvrement latéral une liaison π moins forte que les liaisons σ (Figure I.2).

Chapitre 1. Théorie des semi-conducteurs et les cellules solaires organiques.



Figure I. 2 : Origine de la double liaison du carbone et hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales hybrides sp²[5].

I.2.2 Structure électronique des semi conducteurs organiques

Lorsque deux orbitales atomiques (OA) se regroupent pour former une orbitale moléculaire (OM), celle-ci peut avoir des niveaux d'énergie distincts. L'orbitale π liante étant la plus stable, est caractérisée par une forte énergie d'extraction des électrons, appelée potentiel d'ionisation (IP), cette OM correspond au niveau HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée ou highest occupied molecular orbital). Le gain en énergie lorsqu'une molécule neutre absorbe un électron dans l'orbitale π^* anti-liante est appelé affinité électronique (γ), cette OM correspond au niveau LUMO (orbitale moléculaire la plus basse inoccupée ou lowest unoccupied molecular orbital). Pour amener un électron de la HOMO vers la LUMO, il est nécessaire d'apporter une énergie supérieure à la différence d'énergie entre ces deux niveaux (ou gap). A température ambiante, l'énergie thermique est beaucoup trop faible pour remplir le niveau LUMO d'électrons du fait d'un gap important (1-4eV), la très faible densité de porteurs de charges intrinsèques confère à ces matériaux un caractère isolant en l'absence d'excitation lumineuse ou de polarisation. Comme tous les semi conducteurs, les SCOs sont caractérisés par une affinité électronique (γ) et un potentiel d'ionisation (IP) correspondant à la différence entre le niveau du vide et les niveaux LUMO ou HOMO respectivement (Figure I.3). Par ailleurs, on constate, tant dans le cas des petites molécules que dans le cas des polymères conjugués, la structure électronique dépend fortement de la longueur de conjugaison, en effet, l'ajout d'atomes ou de monomères conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO due au fort recouvrement orbitélaire les niveaux d'énergie au sein de la bande HOMO et LUMO sont discrets mais d'autant plus proches que le nombre de motifs est élevé (figure I.4). Le système peut alors être décrit, par analogie aux semi conducteurs inorganiques (SCIs), par deux bandes énergétiques séparées par un gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée bande de valence et la bande issue de la LUMO, bande de conduction.

Chapitre 1. Théorie des semi-conducteurs et les cellules solaires organiques.



Figure I. 3: Structure énergétique d'un semi conducteur avec Evac le niveau du vide, χ l'affinité électronique et IP le potentiel d'ionisation.



Figure I. 4: Diagramme des orbitales moléculaires π , évolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne.

I.3 Conduction dans les semi conducteurs organiques

La conductivité dans un SCO est assurée par les porteurs de charges de deux types : les trous et les électrons. Comme expliqué précédemment, la libre circulation des électrons dans le recouvrement des orbitales π permet la conduction intramoléculaire mais le transport inter-moléculaire reste plus délicat.

I.3.1 Origine des porteurs de charges

La bande interdite des SCOs est généralement assez large (1-4 eV), les SCOs sont considérés comme isolants mais ils deviennent conducteurs grâce à l'introduction de charges par :

- Injection via un champ électrique : Dans ce cas, le choix du métal de la structure M/SC est un paramètre important, afin d'avoir le contact le moins résistif possible avec le SCO et de favoriser l'injection des charges. Le niveau de Fermi du métal doit être proche du niveau HOMO pour l'injection de trous ou proche du niveau LUMO pour l'injection d'électrons.
- Dopage chimique : Les impuretés dopantes ne sont pas introduites par substitution dans le réseau cristallin, comme pour les SCIs, mais sont introduites à proximité de la chaîne. Le dopage des SCOs se fait par réaction d'oxydation (type p) ou réduction (type n). Les impuretés dopantes n'étant pas liées directement à la chaîne, le processus de dopage peut être réversible, on peut donc assister à une instabilité de la conductivité dans le temps due à un dédopage du matériau [6].

I.3.2 Les type de conduction

En général, un semi conducteur organique conduit préférentiellement un seul type de porteur, les matériaux favorisant le transport des électrons présentent une forte instabilité à l'humidité et à l'oxygène de part leur faible potentiel d'ionisation de plus, la conduction des électrons est fortement affectée par la présence de groupements hydroxyles en surface du diélectrique. En effet, dans le cas de la silice, les groupes SiOH réagissent avec les électrons du SCO pour former des ions SiO⁻, le transport des électrons apparaît donc plus délicat et les mobilités obtenues sont plus faibles, c'est pourquoi le transport des trous est favorisé dans la majorité des dispositifs.

I.3.3 Transport des charges

Bien que les mécanismes de transport de charges ne soient pas encore complètement compris, diverses études ont permis de dégager les phénomènes participant à la conduction électrique. Il est probable qu'aucune de ces études ne décrit totalement les phénomènes mis en jeu et plusieurs mécanismes aient lieu en même temps. Différents mécanismes ont été mis en évidence selon que le matériau organique est monocristallin, polycristallin ou amorphe.

I.3.3. a) Transport par bande

Des mesures de mobilité, par la technique de temps de vol (time-of-flight measurement), ont mis en évidence une mobilité diminuant avec la température, suivant une loi de puissance ($\mu \propto T^{-n}$) au sein de monocristaux organiques. Ainsi, pour le naphtalène, des mobilités de l'ordre de 10^2 cm² .V⁻¹ .s⁻¹ ont été enregistrées à des températures de quelques

Kelvins [7]. Ce comportement suggère un transport des charges par bandes délocalisées comme dans le cas des SCIs.

I.3.3.b) Conduction par saut

Dans les matériaux organiques, la présence de défauts de cristallins ou bien une structure non-cristalline, conduit à une localisation des porteurs de charges au sein de la molécule. La conduction se fait alors par sauts d'un état à un autre et la différence d'énergie entre les états entraine une émission ou une absorption de phonons lors de transitions intra ou inter-chaines. La plupart des modèles de transport par sauts s'appuient sur le processus à un seul phonon proposé par Miller-Abrahams [8].

I.3.3.c) Transport dans un matériau polycristallin

Dans les cristaux moléculaires, une déformation du réseau peut entraîner une localisation du porteur de charge. En effet, dans les SCOs, l'introduction d'une charge sur une chaîne ne se traduit pas nécessairement par l'ajout d'un électron dans la bande de conduction (ou d'un trou dans la bande de valence), mais par une déformation locale avec apparition d'un niveau d'énergie dans la bande interdite, lorsque elle modifie le nuage électronique environnant. L'électron (ou le trou) couplé avec le champ de polarisation du milieu constituent un polaron. En revanche,-concernant les SCOs, une déformation peut apparaître en même temps que les polarons crée, le transport de site en site peut s'effectuer par effet tunnel ou peut être activé thermiquement. Des mesures réalisées sur le dihexyl-sexithiophène (DH6T) [9] dans ce modèle, le porteur se trouvant dans un état localisé doit être activé par l'agitation thermique afin de pouvoir être transféré par un saut sur le prochain site moléculaire.

Modèle de « Piégeage et Dépiégeage Multiple» (MTR)

Le modèle MTR (Piégeage et Dépiégeage Multiple), développé par Horowitz et Collest est utilisé pour expliquer la dépendance de la mobilité en fonction de la température [10,11]. Dans ce modèle, le transport des charges s'effectue par bandes délocalisées, néanmoins, des états localisés dans la bande interdite dus à des impuretés ou à des défauts de structure limitent ce transport. Le déplacement des charges se fait par une succession de piégeages et de dépiégeages activés thermiquement dans les niveaux localisés.

I.4 Les matériaux organiques utilisés dans les cellules solaires organiques

1.4.1. Les matériaux donneurs d'électrons

Les molécules donneuses d'électrons sont caractérisées par la présence d'électrons π . Ces électrons peuvent être excités par des photons du spectre visible, les faisant passer de l'orbitale de la HOMO à celle de la LUMO : c'est ce qu'on appelle la transition $\pi \pi^*$. La majorité des polymères conjugués ont un caractère donneur d'électrons. Parmi ces polymères on distingue principalement les polymères à base d'unités phénylène-vinylènes, thiophènes, fluorènes, ou carbazoles[12,13]. Les petites molécules à caractère donneur d'électrons sont également plus courantes que celles à caractère accepteur. On distingue ainsi le pentacène, les phtalocyanines de métaux, les porphyrines et les arylamines telles que la TPD, la TAPC et la MTDATA [14,15]. La figure I.5 représente quelques exemples de polymères et de petites molécules de type donneur les plus utilisés pour la réalisation des cellules photovoltaïques organiques.



Figure I. 5 : Exemples de polymères conjugués et de petites molécules à caractère donneur d'électrons.

1.4.2. Les matériaux accepteurs d'électrons

Il existe une faible variété de matériaux organiques accepteurs d'électrons. Cela s'explique principalement par la mauvaise stabilité générale des molécules une fois qu'elles portent un électron. Les semi-conducteurs accepteurs d'électrons utilisés dans les dispositifs photovoltaïques, ont une affinité électronique (AE) plus élevée que celle des semi-conducteur donneur d'électrons, une mobilité des électrons élevée et une bonne stabilité chimique et thermique. Parmi ces matériaux on distingue (figure I.6) : Le fullerène C60, notamment son dérivé soluble : PCBM, les dérivés de pérylène diimide [16-17], les dérivés de triazole et les dérivés de benzothiazole [18].



Chapitre 1. Théorie des semi-conducteurs et les cellules solaires organiques.



Figure I. 6 : Exemples de molécules à caractère accepteur d'électrons.

II. Les cellules solaires organiques (CSOs)

II.1. L'états de l'art des cellules solaires organiques

La découverte de l'effet photovoltaïque par A. Becquerel date de 1839. En 1875 et 1887, H. Hertz et W. Von Siemens ont mis en évidence l'effet photoélectrique externe dans des semi-conducteurs inorganiques. La fabrication de la première cellule photovoltaïque arrivera en 1954. Les ingénieurs du laboratoire Bell ont alors fabriqué les premières cellules à base de Silicium cristallin qui présente 4% de rendement, les études concernant les premières cellules organiques remontent au années 1950, La première étude de cellules solaires organiques a été faite par Kallmann et Pope en 1959 pour des cellules homo-jonction avec un seul matériau organique anthracène mis en sandwich entre deux électrodes, avec une tension de 200 mV et un faible rendement de l'ordre de 2×10⁻⁶ [19]. Dans les années 1970 plusieurs travaux pour la réalisation des cellules solaires organiques homo-jonction avec les matériaux les plus utilisés à cette époque étaient la phtalocyanine ou la mérocyanine. Le meilleur rendement de conversion photoélectrique est atteint en 1978 par A.K. Ghosh et al. qui utilisaient la mérocyanine comme matériau donneur avec une valeur de 0.7% de rendement [20]. La limite de ce type de cellules homojonction est due à la faible constante diélectrique de ces matériaux qui est de l'ordre de 3 et 4 comparé à 10 pour les matériaux semiconducteurs inorganiques. Or il s'avère que ni l'énergie thermique disponible, ni le champ électrique engendré par les travaux de sortie de différentes électrodes, ne suffisent à séparer les paires (electron-trou) en charges libres. Une autre possibilité pour dissocier les excitons, est qu'ils doivent se trouver à une distances inferieure à la longueur de diffusion des excitons (moins de 20 nm), toutefois l'épaisseur de l'échantillon étant bien supérieure à la longueur de diffusion, la majeure partie des excitons sont perdus par recombinaison.

En 1986, les travaux remarquables de Tang [21] ont été menés sur des composés organiques de type donneur et accepteurs d'électrons à base de phtalocyanine de cuivre et d'un dérivé de l'acide de pérylène tétracarboxylique, la structure est celle d'une hétérojonction planaire, l'interface entre ces deux matériaux (D/A) forme l'hétérojonction (jonction bicouche). Les cellules atteignaient alors un rendement d'environ 1%. Cet article est souvent considéré comme le départ de l'électronique photovoltaïque organique. En revanche l'un des inconvénients majeurs d'une telle cellule bicouche est que l'épaisseur de matériau qui absorbe la lumière doit être de l'ordre de 100 nm pour une absorption optimale, alors que la longueur de diffusion des excitons n'est que de l'ordre 10 nm. Seule une petite fraction

d'exciton peut donc parvenir aux interfaces entre le matériau donneur et accepteur, ce qui limite l'efficacité et conduit à des faibles rendements.

Dans les années 1990 une nouvelle structure à émergé, basée sur un mélange de matériaux donneurs et accepteurs interpénétré où les interfaces entre donneurs et accepteurs sont repartis spécialement. Il s'agit d'une cellule solaire organique à hétérojonction en volume (or bulk Heterojonction BHJ). En 1992, la publication de N. S. Sariciftci et al. [22] proposait un nouveau type de couches organiques, jusqu'ici, les couches actives organiques étaient composées d'un matériau organique donneur d'électrons accolés à un matériau organique accepteur d'électrons par la suite, les couches organiques sont souvent devenues un mélange de matériaux donneur et accepteur d'électrons. En 1995, G. Yu et al [23] ont réalisé une cellule solaire organique en utilisant une couche active à base de MEH-PPV:PCBM, la meilleure structure obtenue affichait alors un rendement de 2,9 %. Cette amélioration du rendement montre que ce type de cellule augmente les performances des CSOs grâces à la génération efficaces des excitons proches des cites de dissociation le long de tout le volume de la couche active, ce qui augmente la chance de dissociation pour la majorité des exciton créés.

En 1998, L. S. Roman et al. [24] ont proposé une cellule contenant une sous-couche à poly base conducteur (éthylènedioxythiophène) du polymère dopé avec du poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS) entre l'anode (ITO) et la couche active. Actuellement, cette couche est devenue importante, elle assure la collecte des trous tout en lissant la surface d'ITO et conduit donc à l'amélioration de l'injection des trous vers l'anode. En 2000, le prix Nobel de chimie est décerné à A. Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa pour leur découverte datant de 1977 sur les polymères conducteurs [25], les polymères conducteurs ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux. Depuis, les recherches ont permis la découverte de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Un enjeu majeur, permettant d'augmenter le rendement des cellules solaires organiques, est d'ailleurs d'obtenir un polymère conducteur présentant une morphologie qui facilite l'absorption lumineuse de la lumière et le transport des charges électriques internes.

Ces dernières années, l'efficacité des cellules solaires organiques a considérablement augmenté grâce à la disponibilité de nouveaux matériaux organiques. Les nouveaux polymères et molécules ont des spectres d'absorption qui correspondent mieux au spectre d'émission solaire, ils ont des niveaux d'énergie optimisés, présentant un transport électrons amélioré, une séparation de phase et une taille de domaine optimisées et sont intégrés dans des structures de périphériques améliorées. Ces développements ont été guidés par une meilleure compréhension des processus physiques fondamentaux dans les cellules solaires organiques. Récemment, He et al. ont obtenu un rendement de 9,2% en utilisant une structure inverse [26]. Cette amélioration est proche de l'efficacité de 12% considérée comme limite possible pour les cellules solaires à jonction solaire. [27,28]. Chapitre 1. Théorie des semi-conducteurs et les cellules solaires organiques.

L'un des moyens d'améliorer l'efficacité de conversion en puissance consiste à fabriquer des cellules solaires en Tandem à jonctions multiples. Dans une cellule en Tandem, deux cellules solaires ayant des bandes interdites différentes sont empilées par une couche de recombinaison. Chaque sous-cellule est conçue pour absorber une partie différente du spectre d'émissions solaires. Les cellules solaires en Tandem convertissent les photons du spectre solaire plus efficacement qu'une cellule solaire à jonction unique. Pour les cellules solaires en Tandem, une efficacité atteignant récemment 17.3% par Lingxian Meng et al a été obtenue en 2018 [29]. La figure I.7 montre bien l'évolution des différentes filières de la troisième génération encore au stade expérimental, elle représente un fort potentiel de croissance.



Figure I. 7 : Performances des cellules solaires de 3^e génération certifiées par NREL.

II. 2 Le spectre solaire

Le rayonnement solaire se présente sous forme d'ondes électromagnétiques constituées de particules transportant de l'énergie appelées photons. Chaque photon transporte un quantum d'énergie correspondant à une longueur d'onde donnée. Les photons voyagent sous forme de flux à travers l'espace à 300 000 km.s⁻¹ et atteignent la terre à différentes longueurs d'onde. En considérant le soleil comme un corps noir avec une température de 5780 K environ, on peut déduire la quantité d'énergie solaire que recevrait une surface de 1

 m^2 située à une distance de 1 µa (distance moyenne Terre-Soleil), exposée perpendiculairement aux rayons du soleil, en l'absence d'atmosphère. Cette intensité est appelée constante solaire et vaut environ 1360 W.m⁻². Par approximation, on considère cette constante comme l'intensité reçue par notre planète au dessus de la couche atmosphérique. Lors de la traversée de l'atmosphère, le rayonnement solaire subit différentes altérations : on peut citer entre autres les phénomènes de diffusion à partir des molécules d'air et des particules de poussière, ainsi que l'absorption par les molécules telles que l'ozone qui absorbe une partie du rayonnement UV. Ces différents phénomènes réduisent au final la puissance moyenne reçue sur terre à 1000 W.m⁻². L'atténuation du rayonnement n'étant évidemment pas identique sur l'ensemble de la planète, un facteur de perte appelé « Masse d'Air traversée » (AMx) a été défini. Le coefficient x associé à la masse d'air est calculé comme suit :

$$X = \frac{1}{\sin \theta} \qquad I.(1)$$

Où θ est l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et la droite tangente en ce point de la terre (figure I.8).



Figure I. 8: Schéma représentant les conditions d'illumination (AMx).

Afin d'uniformiser et d'établir des comparaisons entre les différents dispositifs photovoltaïques à travers le monde, l'industrie du photovoltaïque en collaboration avec l'American Society for Testing and Materials (ASTM) ont développé et défini deux normes concernant la distribution d'irradiation du spectre solaire standard, les normes AM1 et AM1.5:

- AM1 désigne un éclairement solaire à incidence normale après avoir traversé la totalité de l'atmosphère.
- AM1.5 quant à elle désigne l'éclairement solaire lorsque la lumière atteint la surface de la terre avec un angle incident de 48,2°.

Ces deux normes ont été définies par diverses conditions atmosphériques rencontrées sur une période d'un an et sur un ensemble de 48 états contigus des USA. A ces deux distributions vient s'ajouter la condition AMO afin de générer le spectre solaire hors atmosphère. En 2000, l'ASTM a développé cette référence pour la communauté de l'aérospatial. Ce spectre est basé sur les données recueillies entre autre par des satellites et des missions spatiales à haute altitude. L'intégrale du spectre est conforme à la valeur de la constante solaire citée précédemment. Comme le montre la figure I.9, Le spectre solaire AM 1.5 est composé de différentes radiations dans les proportions suivantes :

- > 3-4 % de rayonnement UV (< 390 nm),
- ▶ 45 % de rayonnement dans le visible (390-750 nm),
- 52 % de rayonnement infrarouge [38 % pour le « Proche IR » (750-1400 nm) et 14% pour l'IR Lointain (> 1400 nm).

L'éclairement maximal se situe dans la gamme du visible [380 nm, 780 nm] et c'est dans cette zone du spectre solaire que les dispositifs photovoltaïques vont être amenés à fonctionner. Or, un des paramètres prépondérants au phénomène de conversion photovoltaïque est l'absorption de la lumière par les cellules solaires. De ce fait, le choix de matériaux photo-actifs possédant un spectre d'absorption le plus large possible sur l'intervalle [380 nm, 780 nm] s'impose afin de récupérer un maximum d'énergie. Il faut également tenir compte de leurs capacités à absorber une quantité importante de lumière sur une faible épaisseur afin d'éviter les phénomènes de recombinaison.



Figure I. 9 : Distribution spectrale des conditions AM0, AM1 et AM1.5.

II.3. L'effet photovoltaïque et la génération de charges au sein des CSOs

L'effet photovoltaïque est la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Une cellule solaire organique est généralement constituée d'un matériau donneur d'électrons (D) et d'un matériau accepteur d'électrons (A) formant une couche photo-active absorbante de lumière, insérée entre deux électrodes dont l'une est transparente (Figure I.10).



Figure I. 10 : Structure d'une cellule solaire organique.

II.3.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

Le principe général repose sur la conversion des photons incidents en courant électrique. Dans le cas des cellules organiques, la photo-conversion s'effectue en cinq étapes que nous détaillerons par la suite :

- 1) Absorption de la lumière et génération d'excitons ;
- 2) Diffusion des excitons jusqu'à l'interface donneur/accepteur D/A ;
- 3) Dissociation de l'exciton en porteurs libres;
- 4) Transport des charges aux électrodes ;
- 5) Collecte des charges aux électrodes.



Figure I. 11: Illustration du processus de la conversion photovoltaïque.

II.3.1.a) Absorption de photons et génération d'excitons (η_A)

Lors de l'absorption du photon, par le matériau organique de la cellule photovoltaïque, il se forme un état excité correspondant à la création d'une paire électron-trou localisée, en interaction coulombienne. Cette quasi particule est appelée l'exciton, qui correspond à une transition de l'électron de la HOMO vers la LUMO du matériau organique et comporte un terme d'énergie de liaison liée à la force électrostatique existant entre les deux charges. Dans cet état excité, le matériau possède donc un électron dans sa LUMO et un trou (une lacune électronique) dans son HOMO, ce qui maintient la neutralité de l'ensemble. Les excitons sont neutres, mais sont susceptibles de diffuser dans le volume environnant. Le coefficient d'absorption η_A dépend de la valeur du coefficient d'absorption optique et de l'épaisseur des matériaux donneur et accepteur.

Il existe principalement deux types d'excitons, les uns sont localisés sur une seule molécule à laquelle ils sont fortement liés. On les nomme excitons de Frenkel [30]. Les autres sont délocalisés sur plusieurs unités moléculaires, c'est-à-dire que l'électron et le trou sont faiblement liés et peuvent être séparés à une distance plus grande que la distance moléculaire. Ce sont les excitons de type Mott-Wannier [31]. Dans le cas des matériaux organiques, les excitons sont presque toujours de type Frenkel. Dans les matériaux inorganiques, la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton est très faible (14,7 meV pour le Silicium) et l'énergie thermique est suffisante, à température ambiante, pour séparer les deux charges liées. Il n'en est pas de même dans les matériaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton est très rentente pour séparer les deux charges liées. Il n'en est pas de même dans les matériaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton est meteriaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton est meteriaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton est meteriaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton est meteriaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton est meteriaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton est meteriaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton est meteriaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton est meteriaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton est meteriaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton est meteriaux organiques de meteriaux organiques de meteriaux organiques de meteriaux est pas de meteriaux

II.3.1.b) Diffusion des excitons (η_{diff})

Les excitons ont une durée de vie (tex) très courte, de l'ordre de la nanoseconde. Si rien ne se produit pendant ce temps tex, l'électron et le trou se recombinent et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon ou en chaleur. La longueur de diffusion (LD) d'un exciton pour un matériau organique est de l'ordre de 10-20 nm [32-34]. L_D est en fonction de la vitesse de déplacement des excitons et de leur durée de vie, pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation interface donneur/accepteur (D/A) d'électrons, il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure ou égale à L_D. Si l'exciton n'atteint pas le site de dissociation, celui-ci disparait à travers une émission radiative ou non radiative et son énergie est alors perdue. Idéalement tous les excitons devront atteindre une zone de dissociation au niveau d'interfaces D/A avant d'attendre leur longueur de diffusion et se recombiner. En pratique le contrôle des domaines dans l'hétérojonction en volume est très complexe. Les matériaux possèdent toujours des défauts dans leur matrice ce qui fait qu'une partie des excitons se recombine et ne peu participer à la photoconversion, il en résulte une difficulté à dissocier les charges qui restent liées à température ambiante. La présence d'un champ électrique local, est nécessaire pour exercer une force capable de surpasser l'attraction coulombienne et de séparer les excitons. La durée de vie d'un exciton t_{ex} est de l'ordre de quelque nanoseconde (22 ns pour le tri (8-hydroxyquinoline) d'aluminium-Alqex) [35]. Et par faute de dissociation, l'électron rejoint le niveau HOMO en cédant son énergie de manière radiative (photon) ou non radiative (chaleur).

II.3.1.c) Dissociation des excitons (η_{CT})

La dissociation des excitons se fait à l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur (D/A). Les deux charges qui les composent se séparent à condition que l'une d'entre elles passe (soit transférée) de l'autre côté de la jonction. On obtient alors une paire de polarons : une charge positive (trou) dans le donneur d'électrons et une charge négative (électron) dans l'accepteur. La différence des niveaux énergétiques à l'interface entre les deux composés organiques induisant un champ électrique qui assure la dissociation des excitons en porteurs de charges libres susceptibles de participer à la génération d'énergie photovoltaïque.

La dissociation de l'exciton se fait par le transfert de l'électron du niveau LUMO du donneur vers le niveau LUMO de l'accepteur (de plus faible énergie). L'énergie nécessaire pour la dissociation est supérieure à l'énergie de liaison du couple électron-trou. Dans les semi-conducteurs organiques, cette énergie de liaison est en fonction du matériau et peut varier de 0,1 eV à 1,4 eV [36-37]. Ce processus permet d'établir la condition de transfert en fonction de l'énergie de HOMO et de celle de LUMO. Puisqu'il n'y a pas d'apport d'énergie au moment du transfert, celui ci ne peut s'effectuer que si l'énergie finale (celle de la paire de polarons $E_{CT} = I_{PD} - X_A$) est inférieure à l'énergie initiale (celle de l'exciton E_{ex}). En d'autres termes, l'énergie de l'ensemble des deux charges séparées doit être plus petite que celle de l'exciton. La figure I.12, montre le cas où les excitons sont générés dans le donneur. Il y a transfert de l'électron du donneur d'électrons vers l'accepteur d'électrons. A l'opposé, lorsque les excitons sont générés dans l'accepteur, c'est le trou qui doit passer de l'accepteur d'électrons vers le donneur d'électrons avec la même condition sur les énergies : ______

 $E_{CT} = I_{PD} - X_A < E_{ex}$ condition de dissociation donc $\triangle E > 0$ dans ces conditions $\eta_{CT} = 1$ [38-39].

 I_{PD} : Potentiel d'ionisation

X_A: L'affinité électronique

E_{ex}: L'énergie d'exciton

 E_{CT} : Energie de transfert de charge

Chapitre 1. Théorie des semi-conducteurs et les cellules solaires organiques.



Figure I. 12 : La condition de dissociation des excitons.

A fin d'expliquer ce mécanisme de dissociation de l'exciton, il est intéressant de considérer le couple donneur : accepteur Poly (3-hexylthiophène) : [6,6]-Phényle C61 acide butyrique de méthyle ester, plus connu sous le nom de P3HT : PC₆₁BM, en figure I.13.



Figure I. 13: (a) Représentation des molécules P3HT et de $PC_{61}BM$. (b) Niveaux énergétiques du P3HT et du $PC_{61}BM$.



Figure I. 14: (a) Création d'un exciton au sein du P3HT. (b) Dissociation d'un exciton à l'interface P3HT/PC₆₁BM.

II.3.1.d) Transport des charges aux électrodes (η_{tr})

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges électriques vers les électrodes. Les propriétés de transport des matériaux organiques ont été discutées par Schott [40]. Les électrons et les trous séparés migrent à travers les matériaux actifs pour atteindre les électrodes où ils sont collectés. Lors du transport, les charges peuvent se recombiner, la mobilité des porteurs de charge des deux matériaux, doit être importante et équilibrées pour obtenir de bonnes performances photovoltaïques. Les matériaux organiques doivent posséder des mobilités de trous μ_h et d'électrons μ_e les plus grandes possibles or l'arrangement des chaines de polymères est souvant mal contrôlé lorsque les dépôts sont obtenus par spin coating ou jet d'encre, il en résulte des couches amorphes, la cristallinité et la morphologie est moins bonne comparant aux matériaux inorganiques. La mobilité μ des charges au sein de la couche active est un facteur prépondérant, il permet de quantifier la vitesse de déplacement des porteurs de charge en fonction du champ électrique :

 μ (m².V⁻¹.s⁻¹) = σ /ne I. (2)

Où σ est la conductivité du matériau n est la densité de porteurs de charges e est la charge élémentaire associée. Dans le tableau 1, on représente une comparaison des mobilités des polymères utilisés en photovoltaïque et celles du silicium.

Tableau I. 1: Mobilité électron / trou du Silicium et des principaux semi-conducteurs organiques utilisés dans les CSOs.

	Si	РЗНТ	РСВМ
μ électrons (m ² .V ⁻¹ .cm ⁻¹)	15x 10 ⁻²	$2x10^{-18}$	Х
μ trous (m ² .V ⁻¹ .cm ⁻¹)	4.5×10^{-2}	Х	3×10^{-7}

II.3.1.e) Collecte des charges aux électrodes (η_{cc})

La collecte des charges dépend essentiellement de la qualité de l'interface entre les électrodes et la couche active (qualité du dépôt de l'électrode, porosité de l'une des couches). Le choix des électrodes chargées de collecter les porteurs de charges est crucial sur les performances des dispositifs. En effet, les travaux de sortie de ces électrodes doivent permettre un contact ohmique à l'interface entre les électrodes et la couche active. Ces électrodes doivent aussi être bloquantes pour les porteurs de charges opposées (électron pour l'anode et trou pour la cathode). Les travaux de sortie des deux électrodes doivent être bien adaptés aux matériaux de la couche active. Pour que la collecte soit efficace il faut réduire au maximum la barrière de potentiel que les charges auront à franchir pour passer de la couche active à l'électrode. Pour cela, on utilise souvent des couches interfaciales. Pour la collecte d'électrons, il est préférable de choisir des électrodes à faible travail de sortie tel Aluminium, Calcium et Argent. L'éclairement maximal se situe dans la gamme du visible [380 nm, 780 nm] et c'est dans cette zone du spectre solaire que les dispositifs photovoltaïques vont être amenés à fonctionner. Or, un des paramètres prépondérants au phénomène de conversion photovoltaïque est l'absorption de la lumière par les cellules. De ce fait, le choix de matériaux

Chapitre 1. Théorie des semi-conducteurs et les cellules solaires organiques.

photo-actifs possédant un spectre d'absorption le plus large possible sur l'intervalle [380 nm, 780 nm] s'impose afin de récupérer un maximum d'énergie. Il faut également tenir compte de leurs capacités à absorber une quantité importante de lumière sur une faible épaisseur afin d'éviter les phénomènes de recombinaison. Les métaux à grand travail de sortie comme l'Or et le Platine peuvent être utilisés pour collecter les trous. Pour l'absorption de la lumière, des électrodes transparentes les plus utilisées dans les CSOs sont : l'oxyde d'Indium dopé à l'Etain (ITO) dont le gap vaut Eg=3.7 eV et le travail de sortie compris entre 4.5 et 4.9 eV. Pour une bonne collecte des charges, il faut que : $(E_F)_{cathode} < (E_{LUMO})_{accepteur}$ et $(E_F)_{anode} > (E_{HOMO})_{donneur}$. Dans ce cas lorsque les pièges d'interfaces sont remplis : $\eta_{cc} = 1$.

II.4 Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques

II.4.1 Caractéristique J (V)

Les dispositifs photovoltaïques sont caractérisés par les caractéristiques de densités de courant -tension J=f(V) qui sont enregistrées dans l'obscurité et sous éclairement, présentés sur la figure 15.

a) Dans l'obscurité

Dans le noir, la cellule ne produit pas de courant, le dispositif est passif. La caractéristique J = f(V) de la cellule dans le noir correspond à celle d'une diode et présente un effet rectifiant, non symétrique. A l'obscurité, le produit JxV est toujours positif car la cellule photovoltaïque ne produit pas d'énergie.

b) Sous illumination

Quand la cellule est éclairée, des photons sont absorbés par le matériau actif et la cellule délivre un courant. La caractéristique J(V) se déplace vers le bas à une valeur correspondant à la densité de courant de court-circuit (Jcc).





On partage la courbe caractéristique de la densité de courant-tension d'une cellule photovoltaïque J(V) en quatre zones en fonction de la valeur du produit J \times V :

Zone I : V > 0 et J > 0, la puissance est positive : cas d'une diode qui laisse passer le courant suite à l'application d'une polarisation. Dans ce cas le nombre de charges injectées est largement supérieur aux charges photo-générées.

Zone I : V < 0 et J > 0, la puissance est négative : cette zone ne correspond à aucun régime de fonctionnement.

Zone III : V < 0 et J < 0, la puissance est positive : cas d'un photodétecteur. Le transport des charges injectées est défavorisé par la nature des semi-conducteurs. Le courant mesuré, qui a le même sens que la polarisation, est issu uniquement des charges photogénérées ce qui garantit la sensibilité du détecteur.

Zone IV : V > 0 et J < 0, la puissance est négative : l'énergie fournie par la cellule alimente le circuit extérieur, c'est le cas des cellules photovoltaïques.

II.4.2 Les grandeurs physiques

Le tracé de la variation de la densité de courant en fonction de la tension d'une cellule photovoltaïque (Figure I.15), dans l'obscurité et sous illumination, permet d'accéder à un bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant. Ces paramètres sont la densité de courant du court circuit Jcc, la tension à circuit ouvert Vco, et le facteur de forme FF. Chacune de ces grandeurs permet de comparer des différentes cellules, éclairées dans des conditions identiques.

II.4.2 a) La densité de courant de court-circuit (Jcc)

Le courant de court-circuit Jcc est le courant maximum que l'on peut obtenir avec la cellule photovoltaïque, en condition de court-circuit, il augmente, en principe, linéairement avec l'intensité d'illumination, il dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la température et de la mobilité des porteurs de charge. Il est très fortement corrélé à la morphologie de la couche active [41].

$$J_{cc} = J(V = 0) = -J_{ph}$$
 I. (3)

Jcc est la densité de courant fournie par la cellule en condition de court circuit (tension aux bornes de la cellule égale à 0). La densité de courant est déterminée par le produit de la densité de charge photogénéree par la mobilité de matériau donc :

$$J_{cc} = \frac{\eta e \mu E}{S} \qquad \qquad \text{I. (4)}$$

 η La densité de porteurs de charges (positives et négatives)

- e La charge élémentaire
- **μ** La mobilité ambipolaire
- E Le champ électrique interne
- **S** La surface de la cellule.

II.4.2 b) Tension de circuit ouvert (Vco)

La tension de circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule photovoltaïque est nul. Le potentiel de circuit ouvert Vco correspond à la différence de potentiel maximum atteignable entre les deux électrodes. Il dépend dans les cellules organiques de la position des niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur [42]. Le Vco est affecté par les pertes de porteurs de charge dans le volume (mécanismes de recombinaison) et aux électrodes, [43], des traitements de surfaces ou l'ajout de couches interfaciales anodique ou cathodique pour améliorer l'équation entre le travail de sorte et la HOMO ou la LUMO du matériau donneur ou accepteur. La valeur de Vco est donc liée au niveau d'énergie de chaque matériau et également à leur interface, mais aussi par la morphologie de la couche active. Mais aussi elle décroit avec la température [44,45] et il peut dans certains cas être prédit à partir de l'expression suivante :

$$V_{CO} = |E_{HOMO}^{Donneur}| - |E_{LUMO}^{Accpteur}| - 0.3V \qquad \text{I.} (5)$$

Dans la pratique, il a été observé que la Vco des cellules plafonne généralement à la valeur maximale moins un facteur de perte empirique égal à 0.3 eV. L'origine de la perte de 0,3V est attribuée aux transitions polaroniques, mais également aux recombinaisons des porteurs de charges et à la microstructure de la couche active [42].

II.4.2 c) Facteur de Forme (FF)

Le facteur de forme permet d'évaluer la qualité de la caractéristique J=f (V). Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique J=f(V) ressemble à celle d'une source idéale. Dans le cas limite FF=1, la puissance extraite de la cellule est maximale. Le FF dépend également de l'efficacité de collecte des charges photogénérées au point de fonctionnement Pmax. Une barrière énergétique aux interfaces avec les électrodes conduit à de très faibles valeurs de FF. De même, le FF est dépendant des propriétés de transport des matériaux de la cellule et de la conductivité surfacique des électrodes. Il est défini par :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co}XJ_{cc}} = \frac{V_{max}XJ_{max}}{V_{co}XJ_{cc}} \qquad I. (6)$$

J cc et Vco représentent la densité de courant en court circuit et la tension de circuit ouvert. J_{max} et V_{max} représentant la densité et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule.

Le facteur de forme mesure l'écart à l'idéalité d'une cellule. Il est influencé par de très nombreux facteurs. Ceux qui affectent le Vco ou le Jcc peuvent également être néfastes pour le FF. Il en existe également d'autres facteurs : une grande résistance série, l'existence d'un courant de fuite, la présence d'une contre-diode dans la structure de la cellule, etc...
II.4.2 d) Rendement photovoltaïque (η)

Le rendement (η) des cellules photovoltaïques désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini par le rapport de la puissance maximale (par unité de surface) pouvant être générée par le rapport de la puissance initiale reçue par unité de surface :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{max} X J_{max}}{P_i} = \frac{V_{co} X J_{CC}}{P_i} X FF \qquad I. (7)$$

L'efficacité d'une cellule photovoltaïque n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'irradiation standard utilisée fréquemment correspond à un nombre de masse d'air AM 1,5 (élévation du soleil d'environ 48,2° au-dessus de l'horizon). Ajoutant à ces quatre paramètres, une caractérisation spectrale des cellules solaires est généralement effectuée. Celles-ci sont soumises à un balayage d'irradiations monochromatiques.

II.4.1 e) Le rendement quantique externe EQE

Le rendement quantique externe, noté EQE (External Quantum Efficiency), aussi appelé IPCE (Incident Photon to Current conversion Efficiency) correspond au rapport du nombre d'électrons photo-générés collectés par le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion (à la fenêtre de la cellule) et les photons transmis (absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette valeur s'appelle le rendement quantique interne, IQE (Internal Quantum Efficiency). Dans le cas contraire, ce paramètre s'appelle le rendement quantique externe, EQE et se définit comme suit :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi_{(\lambda)}} X \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}}{\varphi_{(\lambda)}} X \frac{hc}{e\lambda} = SR(\lambda) X \frac{hc}{e\lambda} \qquad I. (8)$$

Jcc La densité de courant du court-circuit,

 ϕ Le flux lumineux incident, e la charge de l'électron

E_{ph} Energie du photon (avec $E_{ph}=hc/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde).

 $SR(\lambda)$ est appelée réponse spectrale de la cellule. Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde.

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

II.5. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique

Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur-accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Son schéma équivalent (Figure I.16) est représenté par une diode idéale, montée en parallèle avec une source de courant.



Figure I. 16 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Une cellule photovoltaïque dans l'obscurité se comporte comme une diode classique. Elle obéit à la loi de Shottky.

$$I_D = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{KT} - 1\right) \right] \qquad I.(9)$$

Avec Is : Courant de saturation

- q : Charge électrique de l'électron
- K : Constante de Boltzmann
- T : Température (K)
- V : Potentiel de polarisation (V)

Sous éclairement, il faut tenir compte du photocourant généré (Iph), on obtient l'équation suivante :

$$I_D = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{KT} - 1\right) \right] - I_{ph} \qquad I. (10)$$

II.5.1 Les résistances série et parallèle : Rs et Rp

La résistance série Rs tient compte, de la résistance propre au matériau semiconducteur, de la résistivité volumique et des résistances de contact (interfaces, électrodes). La résistance série extrait de la courbe J(V) sous éclairement : dans le cas où Rp >> Rs , il est admis qu'une approximation satisfaisante de ce paramètre est donnée par l'inverse du coefficient directeur de la tangente à la courbe J(V) au point V=Vco (figure I.17). La résistance parallèle Rp, quant à elle, est liée aux pertes de charges dues aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. Tout comme la résistance série, ce paramètre est extrait de la courbe J(V) sous éclairement : il est admis qu'une approximation satisfaisante de ce paramètre est donnée par l'inverse du coefficient directeur de la tangente à la courbe J(V) au point V=0 (figure I.17).



Figure I. 17 : Résistances séries et parallèles : cas réel et idéal.

De nombreuses études ont été menées afin de comprendre les effets des résistances sur les performances. On peut citer entre autre les travaux effectués par de Yoo[46] dans son étude qui, en faisant varier les valeurs des résistances séries et parallèle, s'est intéressé à l'impact sur le FF et donc sur le rendement η . Comme on peut voir sur les courbes J(V) (figure I.18) simulées pour diverses valeurs de Rs et de Rp, ces paramètres peuvent avoir une très grande influence sur les performances finales d'une cellule. En faisant varier la résistance série, on constate que c'est essentiellement le facteur de forme qui est affecté et légèrement la densité de courant Jcc pour de grandes valeurs de Rs. Dans le cas de la résistance parallèle, c'est également le FF qui est impacté même s'il faut une forte variation de Rp pour voir leur effet sur la courbe J(V). Au final, l'amélioration des performances peut se traduire à travers les résistances par : Rs<<Rp meilleure redressement de la diode amélioration du FF et du rendement η .



Figure I. 18 : Effet des résistances série et parallèle sur la caractéristique J(V) [46].

II.6 Les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques

II.6.1 Structure monocouche

La structure monocouche a été décrite comme étant de type Schottky, car une couche de matériau organique est prise en sandwich entre deux électrodes asymétriques figure I.19. L'une des électrodes présente un contact ohmique et l'autre un contact redresseur. En général, les cellules Schottky se présentent sous la forme ITO/Semi conducteur organique/Métal. La dissociation des porteurs photo-générés s'effectue à l'interface semi conducteur électrode métallique. Une électrode transparente (anode) déposée sur du verre (ITO, SnO₂,...) et l'électrode métallique (cathode) telle que l'Al est déposée sur la couche active. La tension de circuit ouvert est donnée par la différence entre les travaux de sortie des deux électrodes : $Vco=W_{anode}-W_{cathode}$ ou W le travail de sortie

Bien que ce type de structure puisse fournir une tension de circuit ouvert Vco relativement élevée (approximativement égale à la différence de travail de sortie des deux électrodes), le photo-courant reste limité par l'extinction des excitons à l'interface M/SCO et le rendement de conversion ne dépasse pas 0.10 % [47].



Figure I. 19: Structure d'une cellule Schottky et exemples de molécules utilisées.

II.6.2 Structure bicouche

Une structure bicouche est composée d'une jonction planaire séparant le matériau accepteur et le matériau donneur (figure I.20). Cette jonction planaire est également qualifiée de jonction hétérogène ou hétérojonction D-A. Une telle hétérojonction permet la dissociation des excitons par transfert de charge à l'interface D-A. Dans ces structures, l'épaisseur des couches doit idéalement être inférieure à la longueur de diffusion des excitons (quelques nanomètres) pour réduire les pertes par recombinaison, mais dans la pratique, cela n'est pas le cas. Ainsi seule une partie du matériau est actif dans le processus photovoltaïques (quelques nanomètres de part et d'autre de l'interface).



Figure I. 20 : Structure bicouche d'une cellule solaire organique.

Dans ce type de cellule, de nombreux composés organiques peuvent être utilisés, aussi bien pour le matériau donneur que pour le matériau accepteur. En 1986, Tang [21] obtient des rendements de conversion de 0,95 % avec une structure bicouche de CuPc/PV entre une électrode d'ITO et une électrode d'argent. Cependant, l'inconvénient de cette structure en bicouche est que seuls les 10-20 nm de chaque côté de l'interface participent à la conversion photovoltaïque. Une grande partie des photons absorbés ne conduit pas à la création de porteurs libres à cause d'une distance de diffusion limitée des excitons et une distance aux sites de dissociation. Des équipes travaillent à l'optimisation des couches actives et d'électrodes pour améliorer les performances de telles cellules [48,49]. L'équipe de Forrest a réussi à obtenir des cellules, dont les deux semi-conducteurs organiques sont des petites molécules déposées par évaporation présentant des rendements atteignant les 5,7% [50]. Toutefois, en raison de leurs faibles longueurs de diffusion au sein des matériaux organiques (Ld~10-20 nm), seuls les excitons créés à une distance inférieure ou égale à Ld de l'interface D/A ont une forte probabilité de se dissocier. Par conséquent, la faible longueur de diffusion des excitons limite fortement l'épaisseur maximum de la couche active et la fraction de photons incidents que la cellule peut convertir.

II.6.3 Structure à réseaux interpénétrés

La structure à réseaux interpénétrés est un mélange aléatoire en volume d'un semiconducteur organique donneur (D) et d'un semi-conducteur organique accepteur (A) noté BHJ (bulk hétérojonction) (figure I.21). Dans une telle structure, la surface de l'interface D-A est plus importante car répartie sur tout le volume, offrant ainsi une plus grande probabilité de dissociation pour les excitons. Le transport de charges s'effectue ensuite par des chemins de percolation à travers les domaines des matériaux. La contrainte imposée par une telle structure est donc ; de maîtriser la morphologie du mélange (formation de nano-domaines dont les dimensions sont proches des longueurs de diffusion des excitons), afin d'éviter les recombinaisons de charges. Les domaines percolés D et A doivent être en contact avec leurs électrodes respectives pour que la collecte des charges ait lieu. Ainsi des domaines isolés seront optiquement actifs mais électriquement inactifs. Bien que le transport de charge soit moins efficace que dans le cas des bicouches (désordre des molécules plus important dû au mélange), le rendement de conversion de ces cellules est supérieur car l'interface D-A est plus importante. L'efficacité d'une telle architecture repose sur la maîtrise de la taille des domaines et leur organisation. Par ailleurs, chacun des domaines D et A doit présenter une bonne continuité ainsi qu'un bon contact avec l'électrode respective, afin d'assurer le transfert des charges vers le circuit extérieur. Le concept de BHJ proposé par Heeger et Friend [51, 52] à l'avantage d'une mise en œuvre simple et économique par voie humide. En dépit d'une simplicité apparente, le contrôle de la morphologie est donc de la ségrégation de phase et de la percolation des matériaux D et A s'avère très délicate et représente le problème majeur dans la fabrication des couche à réseau interpénétré.



Figure I. 21 : Structure d'une cellule solaire organique à réseaux interpénétrés.

II.6.4 Structure P-I-N

L'architecture P-I-N est une structure empruntée aux photodiodes inorganiques (figure I.22) afin de limiter la recombinaison des porteurs de charge. Elle est formée d'une zone intrinsèque (I), non dopée, intercalée entre deux zones respectivement de type P et N. Ces zones sont généralement minces et fortement dopées (donc fortement conductrices), afin d'améliorer le contact ohmique avec les électrodes métalliques. Les cellules à structure P-I-N sont souvent élaborées par évaporation successive de multicouches organiques. En particulier, le dépôt de la couche intrinsèque est réalisé par co-évaporation de petites molécules donneuses et acceptrices d'électrons [53]. Cette architecture concilie les avantages de la structure bicouche (bon contact avec les électrodes) et de la structure BHJ (interface D/A accrue dans la couche intrinsèque). Toutefois, le principal inconvénient de cette architecture réside dans l'utilisation d'évaporation sous vide dont le coût reste relativement élevé.



Figure I. 22 : Schéma d'une cellule solaire à structure PIN.

II.6.5 Structure Tandem

L'absorption d'une plus grande partie du spectre solaire est l'une des conditions pour l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques. Afin de répondre à ce besoin, de nouvelles structures dites « Tandem » ont été étudiées depuis 2006. Il s'agit de l'empilement de deux cellules l'une sur l'autre comme le montre la figure I.23. Ces deux cellules sont mises en série grâce à une couche de recombinaison des porteurs de charges. La tension de circuit ouvert du dispositif est donc la somme des tensions de circuit ouvert des cellules si elles étaient prises seules,-et le courant de court circuit est le plus faible des deux cellules [54,55]. Cette structure offre l'avantage de pouvoir utiliser deux matériaux dont les bandes interdites (les spectres d'absorption) sont différents. Le dispositif est capable d'absorber la somme des deux spectres d'absorption. Les couches actives peuvent être composées de mélanges polymère/fullerène ou de petites molécules. On peut par ailleurs utiliser de différents types de matériaux dans les deux couches, ce qui donne une grande latitude à la fabrication de la cellule.



Figure I. 23 : Schéma d'une cellule solaire à structure Tandem.

II.7 Les différentes architectures d'une cellule photovoltaïque organique

Dans les cellules solaires organiques, l'ajout des couches interfaciales et le choix des matériaux donneur et accepteur a permis d'améliorer les performances des cellules. Cependant, nous allons voir qu'il faut aussi prendre en considération l'ordre énergétique des couches constituant la cellule. En effet, les charges sont transportées de la couche active vers l'électrode transparente ou l'électrode métallique, grâce à la position des niveaux énergétiques des couches interfaciales, par rapport à la LUMO du matériau accepteur (afin d'extraire les électrons) et à la HOMO du matériau donneur (afin d'extraire les trous). En fonction des charges collectées par l'électrode transparente, on peut distinguer deux types d'architectures conventionnelle et inverse, qui sont illustrées à la figure I.24.

II.7.1 Architecture directe

Les cellules d'une architecture directe ou conventionnelle sont les premières cellules développées. Les trous sont collectés par l'électrode transparente (l'anode), et les électrons par l'électrode métallique (la cathode) qui est souvent un métal opaque tel que l'Aluminium. Afin d'avoir une bonne extraction des charges, les couches interfaciales sont ajoutées entre la couche active et les électrodes. Le PEDOT:PSS est souvent utilisé comme couche de transport de trous. D'autres oxydes comme le MoO₃, V₂O₅ ou le WO₃ se sont aussi avérés très efficaces. La couche de transport d'électron dans une architecture directe est souvent constituée de Calcium ou de Fluorure de Lithium ou encore de l'oxyde de zinc. Bien qu'elle soit utilisée depuis le début, cette architecture présente souvent le désavantage d'être instable à l'air. Cette instabilité s'explique en partie par l'utilisation d'électrodes métalliques à faibles travaux de sortie telles que l'Aluminium ou le Calcium qui sont facilement oxydables.

II.7.2 Architecture inverse

Les cellules d'une architecture inverse sont apparues comme une solution aux problèmes d'instabilité des architectures directes (liés à la réaction du l'électrode de Calcium avec l'oxygène). Pour la configuration inverse, les trous sont collectés à l'électrode métallique (l'anode comme l'Ag ou l'Au) et les électrons à électrode transparente (la cathode). L'architecture inverse tire son nom du fait qu'on inverse les couches intermédiaires afin de récolter les électrons via l'électrode transparente d'ITO et les trous via l'électrode métallique. Cette architecture de plus en plus utilisée, est plus stable à l'air ce qui offre ainsi la perspective d'une possible industrialisation des panneaux solaires organiques.



Figure I. 24 : Schéma d'une cellule photovoltaïque en architecture (a) directe et (b) inverse.

III. Stabilité des cellules solaires organiques

Ces dernières années ont permis à la filière photovoltaïque organique d'améliorer les performances des dispositifs, ce qui montre l'amélioration du rendement qui passe de 3 % en 2001 à plus de 17 % de nos jours [29]. Cette progression est une démonstration du potentiel de cette technologie dans le domaine du solaire photovoltaïque. Même si les progrès ont été obtenus par cette filière, d'autres critères restent encore à maîtriser avant d'assister à une commercialisation de ces dispositifs. La durée de vie et la stabilité, au même titre que le passage à une fabrication à grande échelle, est en effet des paramètres de grandes importances pour arriver à industrialiser ces cellules. Comme le montre la figure I.25, trois éléments sont indispensables pour faire des CSOs une technologie compétitive : le prix (procédé de fabrication), la stabilité et les performances.



Figure I. 25 : Schéma des trois facteurs à contrôler pour obtenir de bons dispositifs.

III.1 Dégradation des cellules solaires organiques

Une cellule solaire organique est un dispositif complexe présentant de nombreux matériaux et de multiples interfaces. L'irradiation lumineuse, la sensibilité à l'oxygène et à l'eau présent dans l'air, la résistance thermique, etc... sont autant de facteurs impactant la

durée de vie des cellules. Différents processus de dégradation se produisent au sein des dispositifs, que ce soit au niveau de la couche active, des interfaces ou bien des électrodes métalliques. De plus, des phénomènes extérieurs nuisent à la stabilité des cellules comme le montre la figure (I.26 a). Les deux principaux facteurs responsables de la dégradation des cellules solaires organiques sont l'oxygène et l'eau présente dans l'air. Krebes et son équipe ont étudié les différentes dégradations possibles, qu'elles soient physiques ou chimiques [56].



Figure I. 26 : (a) Principaux facteurs impactant les performances et la stabilité des cellules CSOs [57], (b) les différents mécanismes de dégradation intervenant dans une cellule solaire organique à hétérojonction en volume [58].

III.1.1 Dégradation photochimique de la couche active

Les cellules solaires organiques sont sensibles à la lumière. En effet, durant le procédé de fabrication des quantités d'oxygène et/ou d'eau peuvent être absorbées par les différentes couches et diffusent sur l'ensemble de la cellule. Rivato et al. ont étudié la dégradation des films à l'air ambiant et sous atmosphère inerte [59,60]. Après une exposition à la lumière pendant 4 heures, la couche active composée de MDMO-PPV montre un changement notable du spectre UV-visible vers 500 nm, région ou la bande absorbante est plus grande, pour ce mélange. Cela peut s'expliquer par une rupture des chaines de type vinyle, diminuant la longueur de conjugaison du polymère et la cristallinité des semi-conducteurs organiques. La principale cause de cette instabilité réside dans plusieurs mécanismes se traduisant par des dégradations photochimiques ou photo-physiques de la couche active, des couches d'interfaces ou encore des interfaces elles-mêmes.

Les matériaux donneurs et accepteurs sont susceptibles de subir des réactions de photo-oxydation. Ces réactions ont été décrites par Grisorio *et al* pour trois polymères donneurs, le MDMO-PPV, le P3HT et un polyfluorène [61], et leurs principaux impacts se

focalisent sur la morphologie. Elles peuvent également créer des niveaux énergétiques intermédiaires dans le polymère, favorisant la recombinaison électrons-trous et diminuant la mobilité des trous. Enfin, si la photo-oxydation du matériau donneur et accepteur n'est pas équilibrée, ceci peut conduire à un décalage des niveaux énergétiques [62], induisant des pertes au niveau de la tension de circuit ouvert ou encore du courant de court-circuit en défavorisant la dissociation des excitons. En addition à ces réactions photochimiques, Distler *et al* [63] identifièrent une réaction de photodimérisation du PC₆₁BM ayant pour impact une modification de la morphologie, une réduction de la mobilité et donc une diminution du courant de court-circuit et du facteur de forme.

III.1.2 Dégradation des dispositifs du à l'oxygène et l'eau

Les dispositifs photovoltaïques organiques sont également sensibles à l'oxygène et l'eau présents dans l'air. Concernant l'oxygène, son action est multiple. Premièrement, les électrodes métalliques à faibles travaux de sortie, tels que le Calcium (Ca) ou l'Aluminium (Al), peuvent être oxydés, créant ainsi des composés électriquement isolants. Deuxièmement, la pénétration de l'oxygène au sein de la couche active conduit à des phénomènes de photo-oxydation des matériaux donneurs et accepteurs [64,65]. Ces modifications ont des impacts sur les propriétés optiques des matériaux, les niveaux d'énergies et la mobilité des charges. Et enfin, troisièmement, le dopage à l'oxygène de la couche active conduit à une augmentation de la concentration en trous induisant une augmentation de pièges impactant le facteur de forme et la tension de circuit ouvert. L'eau, quant à elle, peut diffuser à travers le PEDOT: PSS et les électrodes métalliques. Son effet sera identique à celui de l'oxygène sur les électrodes métalliques à faibles travaux de sortie [66]. L'eau favorise également l'agrégation du PC₆₁ BM au sein de la couche active, diminuant ainsi le courant de court-circuit.

III.1.3 Dégradation des électrodes et architecture des cellules

Dans les cellules solaires organiques l'électrode transparente est ITO, qui possède une surface hydrophile et polaire. Dans le but d'avoir des recouvrements favorables de la couche active, il est donc nécessaire d'incérer une couche à l'interface ITO/couche active. Parmi les matériaux utilisés comme couche interfaciales, Le PEDOT :PSS est le matériau le plus utilisé, il possède une forte conductivité permettent un bon transport des trous et limite la diffusion d'oxygène provenant d'ITO vers la couche active. Cependant, le caractère très acide du polymère (pH < 2-3) grave l'ITO et ce dernier attaque la surface de l'électrode et les atomes d'indium diffuse dans toutes les couches de la cellule. L'électrode supérieure est un métal, car il est facile de disposer de fines couches par évaporation thermique ou par impression. L'électrode doit avoir un travail de sortie le plus bas possible, dans le but d'optimiser l'extraction des électrons. Les métaux utilisés qui remplissent ces conditions sont l'Alimunim et le Calcium. L'inconvénient est l'oxydation de ces métaux créant des couches d'oxydes à l'interface électrode/ couche active réduisant considérablement la durée de vie des dispositifs [67].

Nous avons vu que l'eau et l'oxygène avaient des effets néfastes sur les électrodes métalliques à faibles travaux de sortie favorisant la formation de composés électriquement isolants. Les premières CSOs étaient constituées de ces métaux, Calcium ou Aluminium, en guise de cathode située en face supérieure, donc, facilement accessible à l'eau et à l'oxygène. L'emploi d'une configuration dite inverse, où la cathode et l'anode sont inversées par rapport à une structure dite standard, permet d'utiliser des métaux à haut travaux de sortie moins sensibles à l'eau et à l'oxygène tel que l'argent et l'or. L'or étant plus cher l'argent et le métal le plus utilisé dans la plupart des travaux de recherche. Drakonakis et al [68] fabriquèrent des cellules suivant la structure inverse, ITO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/PEDOT:PSS/Ag. En comparaison à une structure standard, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/ZnO/Al, ils observèrent des performances égales à 95 % des performances initiales après 1h de stockage à l'air, alors qu'une structure classique était à seulement 20 %. De plus, l'acidité du PEDOT:PSS (pH = 1-2) détériore l'ITO sur lequel il est déposé en augmentant la mobilité de l'indium. En structure inverse, le PEDOT:PSS se retrouve alors entre la couche active et la contre électrode métallique où son impact est moindre. Cette accessibilité était responsable de la faible durée de vie de ces dispositifs. Cependant, le passage d'une architecture directe à une architecture inverse s'accompagne le plus souvent de pertes de performances provenant d'une modification de la morphologie de la couche active ou encore d'une diminution de la tension à circuit ouvert nécessitant une optimisation supplémentaire.

IV. Objectif de ce travail de thèse

Le photovoltaïque est une énergie renouvelable qui peut aider à lutter contre le réchauffement climatique et l'épuisement des ressources fossiles utilisées pour la production d'énergie. Pour couvrir les besoins énergétiques mondiaux actuels et à venir, il faudrait produire des panneaux photovoltaïques en très grande quantité. Pour que cela soit rentable, il est nécessaire de basculer vers des techniques avec bas-coût de fabrication. La filière émergente à base de matériaux organiques est très prometteuse car elle utilise des matériaux abondants et relativement faciles à mettre en œuvre qui ont montré des rendements intéressants en peu de temps. De plus, son adaptabilité à plusieurs types de substrats (verre, substrats flexibles) permet d'envisager de nombreuses applications.

Il reste cependant des verrous technologiques à lever afin de pouvoir développer cette technologie à grande échelle. L'attention est portée sur les matériaux puis sur les cellules photovoltaïques élaborées, afin de mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu et les liens entre les propriétés des matériaux et les propriétés optoélectroniques des dispositifs. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques. Le développement intensif de la recherche sur le photovoltaïque organique a conduit à intensifier la recherche dans ce domaine et chercher de nouvelles approches pour améliorer l'absorption donc le rendement de ces dispositifs. Parmi ces approches pour améliorer et augmenter l'absorption de la couche active, sans augmenter son épaisseur, consiste à exploiter *l'effet plasmon des nanostructures métalliqu*es. Les principaux objectifs de cette étude est de dresser un portrait global des connaissances relatives aux nanoparticules métalliques, puis d'étudier leur influence sur les

performances optiques et photovoltaïques de cellules solaires organiques. Nous procéderons par des réalisations expérimentales des cellules solaires dans lesquelles nous intégrerons des nanoparticules d'argent (NPs, Ag) dans les couches interfaciales pour bénéficier de la diffusion de la lumière incidente ou de résonances de plasmons de surface localisés issue de ces nanostructures.

Conclusion

Le premier chapitre avait pour but de présenter des généralités sur les connaissances de base des semi-conducteurs organiques. Puis nous nous sommes focalisés sur les cellules solaires organiques tout en expliquant leurs principes de fonctionnement, Les paramètres photovoltaïques caractéristiques des cellules solaires organiques en utilisant le circuit équivalent. Nous avons explicité le mécanisme mis en jeu dans la conversion photovoltaïque. Enfin, nous avons abordé les types des cellules organiques et les différentes architectures conventionnelles et inverses ainsi que leurs stabilités.

Chapitre II : Les cellules solaires organiques plasmoniques

Introduction

Dans ce deuxième chapitre on définit le contexte d'absorption dans les cellules solaires organiques (CSOs). Nous allons brièvement décrire quelques techniques photoniques favorisant l'absorption, ensuite présenter l'effet de plasmon de surface et l'utilisation des structures plasmoniques, dans différents emplacements dans les cellules solaires organiques.

I. L'absorption dans les cellules solaires organiques

Dans un premier temps, nous allons exposer la problématique de l'absorption dans les cellules solaires organiques, et dans un second temps, nous ferons un focus sur les mécanismes permettant le piégeage de la lumière dans un matériau absorbant afin de maximiser l'absorption dans les cellules photovoltaïques.

I.1 L'absorption de la lumière dans une cellule solaire

L'efficacité d'une cellule photovoltaïque organique dépend de plusieurs processus physiques. Le premier étant l'absorption des photons par le matériau semi-conducteur de la couche active à faible épaisseur. En négligeant les phénomènes de réflexion souvent importants qui peuvent intervenir à l'entrée d'une cellule, un rayon lumineux d'intensité initiale I_0 qui traverse un matériau absorbant d'épaisseur *d* est atténué selon la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda, d) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d}$$
 II. (1)

Où α est le coefficient d'absorption du matériau, k son coefficient d'extinction (partie imaginaire de l'indice de réfraction) et λ est la longueur d'onde du rayonnement :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi K(\lambda)}{\lambda}$$
 II. (2)

Dans une cellule solaire, la valeur du coefficient d'absorption traduit la capacité du matériau à créer des paires électrons-trous. Les matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par leurs bandes interdites (ou gap E_G). Seuls les photons dont l'énergie est comparable au gap du semi-conducteur vont être susceptibles de créer des paires électrons trous (hv~ E_G). La région spectrale où le coefficient d'absorption est maximum dépend donc de la valeur du gap des matériaux. Les semi-conducteurs utilisés dans les cellules solaires ont généralement un gap qui coïncide au mieux avec le maximum d'émission du soleil (~500nm). L'inverse du coefficient d'absorption, définit la profondeur de pénétration, c'est à dire la distance pour laquelle le rayonnement est atténué de 1/e (~36%). Cette grandeur nous indique donc l'épaisseur requise pour absorber la lumière à une longueur d'onde donnée. La profondeur de pénétration a été tracée (figure II.1) à titre d'exemple pour le Silicium (Si) et le P3HT (poly (3-hexylthiophène)). Pour le Silicium, on constate qu'afin d'absorber toute la lumière sur le spectre utile, plusieurs centaines de microns sont nécessaires. Le P3HT possède lui un

coefficient d'absorption très élevé, ce qui est une caractéristique des polymères semiconducteur, quelques microns sont nécessaires pour absorber toute la lumière [69].



Figure II. 1 : Profondeur de pénétration en fonction de la longueur d'onde pour le silicium, et le P3HT [69].

I.2 Amélioration de l'absorption dans les cellules solaires organiques

Le défi exposé par l'étude des cellules solaires est de tenter d'optimiser les différentes étapes de conversion photovoltaïque simultanément pour obtenir le meilleur rendement possible. Tout autant en réservant les dispositifs de toutes formes de dégradation au cours du temps. Pour ces raisons, la recherche dans le domaine des cellules photovoltaïques est pluridisciplinaire et regroupe de nombreuses compétences scientifiques autour de la photonique, l'électronique, et la physico-chimie des matériaux. Des raisons parmi d'autres à la fois technologiques et économiques insistent à réduire l'épaisseur des matériaux actifs. C'est pourquoi le rôle de la gestion de la lumière a pris une part importante dans la conception des architectures des cellules solaires depuis les années 1980. Tout l'enjeu est alors de savoir comment améliorer l'absorption sans augmenter l'épaisseur physique des matériaux de couche active.

I.2.1 Géométrie des dispositifs

Le concept abordé est l'optimisation macroscopique de la géométrie des dispositifs, et cela est basé sur l'optique géométrique. Le but étant de minimiser les pertes de lumière dues à la première réflexion sur la première interface. Pour cela, il est possible d'utiliser des surfaces antireflets sur la première interface ou d'opter pour des géométries particulières. Une approche est d'agencer les panneaux photovoltaïques sous la forme d'un "v" [70]. Le but de ce type de structure est de ne pas perdre complètement la première réflexion du passage de la lumière en lui permettant d'être réfléchie plusieurs fois sur la cellule (figure II.2.a). Après de multiples réflexions, il est possible d'augmenter la quantité de lumière absorbée et ainsi le rendement quantique externe de la cellule (figure II. 2.b). Une approche similaire existe aussi pour des cellules sphériques [71]. Une autre géométrie abordant ce concept, est une structure sous forme de fibre optique [72]. Une cellule solaire organique peut aussi être déposée autour

d'une fibre optique (figure II.3). La lumière est guidée dans la fibre et les fuites qui en résultent sont absorbées par la cellule solaire.



Figure II. 2 : (a) Géométrie d'une structure en V. (b) Comparaison entre le rendement quantique externe (EQE) théorique d'une cellule solaire organique plane (optimisée et non optimisée) et celle d'une structure en V non optimisée [70].



Figure II. 3: (a) Schéma d'une fibre entourée d'une cellule solaire organique. (b), Schéma du confinement interne de la lumière créée par la réflexion sur l'aluminium et les différences d'indice entre les couches [72].

I.2.2 Optimisation du champ électromagnétique

Ce concept à pour but de localiser le maximum du champ électromagnétique de la cellule dans la couche active. Il faut savoir que l'énergie dissipée Q (z, λ) au sein de l'empilement est proportionnelle au champ électrique *E* au carré:

$$Q(z,\lambda) = \alpha(\lambda) \frac{\eta_i}{\eta_0} \frac{|E(z)|^2}{|E_0|^2} \qquad \text{II.} (3)$$

Où :

- z La position en profondeur dans l'empilement,

- λ La longueur d'onde,

- α Le coefficient d'absorption

- ni et n0 respectivement sont l'indice de réfraction de la couche i et du milieu environnant

- E(z) et *E*0 respectivement le champ électrique à la position *z* et le champ électrique incident.

Ainsi, augmenter le champ E (z) à une position z située dans la couche active de la cellule permet d'augmenter l'énergie dissipée, donc l'absorption dans cette zone. Il est essentiel d'optimiser les cellules dans le but de localiser le champ électrique dans la couche active. Il y a deux solutions possibles :

- ✓ L'optimisation des épaisseurs des couches de la cellule.
- ✓ Le rajout d'un espaceur optique.

La figure II.4 (a) montre un exemple de répartition de l'intensité du champ électrique optimisé, pour lequel son maximum se situe dans la couche active. La figure II.4 (b) représente l'influence de l'épaisseur de la couche active sur le courant de court-circuit d'une cellule organique du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al [73]. Les cellules de ce type ont des dimensions inférieures à la longueur d'onde de la lumière. Il peut alors se produire de multiples réflexions générant des interférences. Augmenter l'épaisseur de la couche active ne va pas obligatoirement améliorer l'absorption. Il existe ainsi des épaisseurs dites "optimales" : 80 et 200 nm pour la couche active P3HT : PCBM.



Figure II. 4 : (a) La répartition de l'intensité du champ électrique dans une cellule organique. **(b)** La modélisation du courant de court-circuit en fonction de l'épaisseur de la couche active comparée à des mesures expérimentales [73].

L'utilisation d'un espaceur optique pour optimiser la répartition du champ électrique à l'intérieur de la cellule avec l'utilisation de couches d'oxyde telles que le ZnO ou le TiO₂ a déjà montré son efficacité pour améliorer le rendement d'une cellule solaire organique par relocalisation du champ électrique [74,75]. La couche active est prise en sandwich entre deux électrodes dont l'une est transparente et l'autre réfléchissante, afin que la lumière incidente forme une onde permanente à l'intérieur de la couche active. L'intensité du champ optique diminue jusqu'à s'annuler à l'intérieur de la couche active/électrode réflective. Au Même temps, l'intensité maximale est localisée à une certaine distance loin du miroir réfléchissant, dépendant des indices de réfraction et de l'épaisseur de la couche active. Un espace optique transparent peut redistribuer le champ électrique, ce qui améliore le courant de court-circuit (Jcc). Les espaceurs optiques s'avèrent plus efficaces avec des couches actives de faible épaisseur car limitées par la faible mobilité de charges. La figure II.5 montre l'effet de la

couche de TiOx sur la caractéristique J(v) de la cellule verre/ITO/PEDOT : PSS /couche active/TiOx/Al



Figure II. 5 : (a) Représentation schématique de la distribution spatiale du carré de la longueur du champ électrique optique |E|² (b) Les caractéristiques de densité de courant-tension des CSOs avec et sans un espaceur optique constitué d'une couche de TiOx [74].

I.2.3 Réseaux de diffraction et couche anti reflet

Une autre façon d'améliorer l'absorption de la couche organique consiste à augmenter la longueur du chemin optique parcouru par la lumière à l'intérieur de la couche. Des réseaux de diffraction peuvent donc permettre d'améliorer l'absorption de la cellule en augmentant la longueur du chemin parcouru par la lumière, et permettant sa diffraction. Ainsi la lumière n'est alors plus totalement réfléchie/transmise suivant l'angle respectant la loi de Descartes mais aussi partiellement suivant d'autres angles (appelés mode diffractés). La figure 6 schématise le phénomène de diffraction dans une couche d'indice de réfraction n_1 d'une lumière incidente issue d'un milieu environnant n_0 , avec $n_1 > n_0$ (condition obligatoire pour la réflexion totale). On remarque que les modes diffractés (ondes diffractées avec un certain angle) parcourent un chemin optique plus grand dans la couche n1 que le mode spéculaire. De plus, et parce que $n_1 > n_0$, la réflexion à l'interface n_1/n_0 est totale pour des modes ayant des angles de diffraction élevés. Ces modes-là sont dits piégés (ou couplés ou guidés) dans la couche n_0 augmentant alors significativement la longueur d'interaction entre la lumière et la couche absorbante.



Figure II. 6 : (a) Représentation schématique de la diffraction de la lumière par un réseau de diffraction. (b) Schématisation de la diffraction d'une onde et du couplage optique de certains modes diffractés.

Les réseaux de diffraction peuvent être utilisés comme couches antireflet à l'entrée des cellules lorsque le pas du réseau est bien inférieur à la longueur d'onde considérée (figure II.7a). Ils agissent ainsi comme des matériaux homogènes dont l'indice de réfraction effectif varie graduellement pour coupler efficacement la lumière dans le semi conducteur. Parmi les exemples notables, un réseau de nano-cônes a été utilisé pour des cellules à base de silicium d'épaisseur de 2 µm pour réduire la réflexion (figure II.7 (a)) et une augmentation de 25% de l'efficacité a été démontrée [76]. Un réseau de dômes a permis de réduire la réflexion à moins de 3% sur tout le spectre utile d'une cellule en silicium. Une structure en forme d'œil de mite moth-eye a été utilisée également pour augmenter sensiblement l'efficacité d'une cellule solaire organique [77]. Des gains d'efficacités de 3% ont été démontrés expérimentalement par Battaglia et Al, pour une cellule silicium d'épaisseur de 250nm fabriquée sur un substrat structuré en nano cavités aléatoires ou périodiques (figure 7b).



Figure II. 7 : (a) Images MEB de réseaux en forme de nano-cône et nano-fils utilisés comme couches anti-réflectives dans les cellules Si [76]. (b) Images MEB de cellules Si structurées sous forme de nano-cavités [77] aléatoires(b) et de pyramides(a).

I.2.4 Les cristaux photoniques

Les cristaux photoniques sont spécifiques en matière de réflexion, de diffraction et de couplage d'ondes guidées [78] Un cristal photonique est une structure pour laquelle il existe une modulation de l'indice de réfaction dont la période est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. On parle de cristal photonique pour décrire un matériau (généralement diélectrique) dont la permittivité (ou l'indice de réfraction) est modulée périodiquement à l'échelle de la longueur d'onde d'intérêt, ceci dans une, deux ou trois dimensions de l'espace. Ce qui a fait leur intérêt, est que lorsque ce matériau a un contraste d'indices suffisamment élevé, il apparait une bande interdite photonique. Ainsi, pour une bande de fréquence /longueur d'onde donnée, la propagation dans une ou plusieurs directions de l'espace n'est plus permise. Cette propriété a été utilisée par exemple dans les lasers à semi-conducteurs pour contrôler l'émission spontanée des matériaux actifs ou dans les fibres optiques pour le guidage de la lumière [79,80], ce qui permet théoriquement le contrôle de la propagation de la lumière. En effet, dans certaines conditions, il est possible de coupler la lumière incidente à des modes guidés (figure II.8 a), qui se propagent dans le plan de périodicité du cristal.



Figure II. 8 : Schémas illustrant l'utilisation possible des cristaux photoniques (a) Un cristal photonique peut être directement formé au sein du matériau actif. (b) Il peut être utilisé comme miroir en face arrière de la cellule.

Pour les cellules solaires organiques, l'utilisation possible de cristaux photoniques vise à augmenter l'absorption dans la zone proche du gap du P3HT:PCBM (entre 600 et 660nm) où l'intensité du spectre solaire reste élevée. Il est possible de créer un cristal photonique en structurant une des couches de la cellule, de façon à diffracter la lumière entre 600 et 660 nm pour la piéger dans la couche active. La figure II.9 est un exemple d'une étude qui a démontré que le cristal photonique peut piéger la lumière, mais dans la couche de PEDOT:PSS et, non dans la couche active de P3HT:PCBM (apparition d'un pic sur la courbe rouge entre 600 et 700 nm sur la figure II.9a). Ce qui a permis de délocaliser le champ électrique grâce à l'ajout d'un espaceur optique qui permet au cristal photonique de piéger une partie de la lumière dans la couche de P3HT:PCBM (figure II.9 b) et d'augmenter l'absorption dans la zone spectrale souhaitée [81].

Chapitre II. Les cellules solaires organiques plasmoniques.



Figure II. 9 : Spectres d'absorption dans la couche de P3HT:PCBM (noir) et dans la couche de PEDOT:PSS (rouge) (a) Sans espaceur optique (b) Avec espaceur optique.

I.2.5. L'effet plasmon de surface

On parle de plasmon de surface pour décrire l'excitation cohérente des électrons à l'interface de deux matériaux de permittivité différente. Ces excitations s'observent généralement à l'interface entre un matériau diélectrique et un métal qui peuvent être excités par des photons incidents dans certaines conditions. L'intérêt des plasmons de surface est qu'ils s'accompagnent d'un fort confinement du champ électrique, et donc de l'énergie électromagnétique à l'interface où ils existent. On en distingue deux types :

- Les plasmons polaritons de surface (PPS) qui sont des ondes de surfaces qui se propagent le long de l'interface entre les deux milieux. L'intensité du champ électrique décroît exponentiellement de part et d'autre de l'interface. Les PPS sont généralement excités par l'intermédiaire d'une surface périodiquement structurée.
- Les plasmons de surface localisés (PSL) sont des excitations fortement localisées à la surface de nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres. Ces nanoparticules agissent alors comme des nano-antennes qui confinent spatialement le champ électrique autour d'elles à des échelles bien inférieures à la longueur d'onde d'excitation.

En utilisant ces effets, il est possible, de tenter d'optimiser la répartition du champ électrique dans la couche photo-active des cellules photovoltaïques. Donc, l'utilisation des structures plasmoniques offre au moins trois possibilités de réduire l'épaisseur des couches actives de cellules en maintenant leurs épaisseurs optiques [1]:

Il est possible d'utiliser des nanoparticules métalliques comme des centres diffuseurs qui peuvent piéger la lumière à l'entrée des cellules pour augmenter le chemin optique par des multiples diffusions de la lumière dans la couche active ce qui augmente l'efficacité d'absorption de photons dans le dispositif (figure II.10 a). Chapitre II. Les cellules solaires organiques plasmoniques.

- En localisant les nanoparticules dans la couche active ou autour, il est possible de coupler des modes PSL pour augmenter sa section efficace d'absorption grâce à l'effet de nano-antenne (figure II.10 b).
- En structurant l'électrode métallique en face arrière de la cellule, la lumière peut se coupler à des modes PPS à l'interface avec la couche active et donc être guidée pour augmenter son parcours moyen (Figure II.10 c).



Figure II. 10 : Schémas illustrant l'utilisation possible de structures plasmoniques (a) Diffusion résonante de la lumière par les nanoparticules (b) Confinement du champ électrique autour des nanoparticules (c) Couplage à un plasmon de surface par l'intermédiaire d'une surface structurée métallique.

II. Effet plasmon de surface pour les cellules solaires organiques

II.1. Aperçu historique de la plasmonique

Les premières utilisations de matériaux de tailles nanométriques ne sont pas clairement identifiées. Cependant, les traces de nanoparticules métalliques ont été trouvées dans des cosmétiques Egyptiens. La première utilisation reconnue de ces nano-objets dans le domaine de l'art et de la décoration date du 4eme siècle. La "coupe de Lycurgus" (figure II.11) contenant des nanoparticules d'or et d'argent. La couleur de la coupe change du vert opaque à un rouge translucide lorsque l'on déplace la source de lumière de l'extérieur à l'intérieur de la tasse [82].

Certaines colorations de peintures Mayas sont dues à l'introduction de nanoparticules métalliques [83]. Les vitraux de grandes cathédrales de l'époque médiévale contiennent également des nanoparticules métalliques (par exemple : cathédrale St-Etienne de Bourges (figure II.12) ou la Sainte chapelle de Paris [85]. Le lustre de poteries de la Renaissance italienne (figure II.12) est également imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction. Celles-ci permettent d'obtenir un fort pouvoir réfléchissant [86].

Chapitre II. Les cellules solaires organiques plasmoniques.



Figure II. 11 : Photo de la coupe de Lycurgus. (a) La lumière vient de l'extérieur du vase, (b) La lumière vient du centre du vase.



Figure II. 12 : (a) Vitrail de la cathédrale St-Etienne de Bourges. (b) Photographies de poteries Italiennes lustrées [83].

II.2 Effet Plasmon

De manière générale, les métaux possèdent en plus des électrons de cœur et de valence, des électrons de la bande de conduction. Ces derniers peuvent être excités dans le visible et dans l'infrarouge. Dans ce domaine de fréquence, les électrons de conduction dans les métaux peuvent être considérés comme quasi libres, donc indépendants du noyau atomique. On peut alors considérer les métaux comme étant constitués d'un gaz d'électrons de haute densité ($\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, les densités des ions positifs sont égales à celles des électrons de conduction du métal et occupent le même volume), qui est couramment appelé plasma. Cette approche prévoit, lors de l'irradiation par une onde électromagnétique, l'existence de modes d'oscillation des électrons du plasma, appelés plasmons [87]. Ces oscillations de plasma engendrent des modifications de la densité du gaz électronique, ce qui modifie localement la neutralité du système et met en jeu des forces de rappel coulombiennes. L'action à longue distance des forces coulombiennes provoque alors des oscillations collectives d'électrons.

Sous certaines conditions, ces oscillations peuvent entrer en résonance avec une onde électromagnétique extérieure. On parle alors de résonance plasmon. Pour quantifier ces oscillations, il est nécessaire de nous rapporter à la constante diélectrique qui dépend du matériau et de la radiation excitatrice de fréquence angulaire ω , et s'écrit :

$$\varepsilon(w) = \varepsilon'_{1}(w) + i\varepsilon''_{2}(w) \qquad \text{II.} (4)$$

La condition d'existence d'un plasmon $\mathcal{E}'_1(w) < 0$, la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ permet de décrire les propriétés optiques du métal, notamment ses coefficients d'absorption et de diffusion ainsi que sa fréquence plasma. En revanche, elle ne donne aucun renseignement sur l'interaction onde électromagnétique/métal. Pour cela, on dispose d'un modèle simple datant du début du XXème siècle : le modèle de Drude [88] qui décrit les mécanismes d'interaction des électrons à l'intérieur du métal. Dans ce modèle, le métal est assimilé à un réseau ionique baigné dans un nuage d'électrons libres (les électrons de conduction). La direction de propagation d'une onde plane monochromatique est définie par un vecteur d'onde *k* parallèle à l'un des trois axes (x,y ou z) et par la pulsation ω . Le mouvement des électrons libres est alors modélisé en considérant le champ électrique *E* appliqué, la masse effective des électrons m_e , leur vitesse v et leur charge *e*, ainsi qu'une constante d'amortissement Γ (qui représente les différentes interactions comme les collisions inélastiques des électrons libres mais aussi le couplage phonon-électron, les défauts, les impuretés, etc.). On obtient alors une fonction diélectrique selon l'expression de Drude :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \qquad \text{II.} (5)$$

Ou
$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0}}$$
 II. (6)

 ω_p correspond à la fréquence plasma du métal (avec *n* le nombre d'électrons de charge élémentaire *e* et de masse *m_e*, et \mathcal{E}_0 la permittivité du vide) ; et où \mathcal{E}_r , correspondant à la partie réelle de la constante diélectrique, est la permittivité relative du milieu incluant la contribution des électrons de liaison à la polarisabilité. \mathcal{E}_r prend une valeur égale à 1 si seuls les électrons de la bande de conduction contribuent à la fonction diélectrique. Dans le domaine du visible ($\omega > \Gamma$), nous pouvons exprimer les parties réelle et imaginaire des fonctions diélectriques selon :

$$\varepsilon_1' \approx \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \quad \text{et } \varepsilon_2'' \approx \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^3}\right) \Gamma \qquad \text{II. (7)}$$

Généralement, on distingue deux familles de plasmons : les plasmons de volume qui diffèrent des plasmons de surface selon la localisation des oscillations dans un métal. Les plasmons de volume peuvent être excités lorsqu'un électron traverse un film mince métallique ou se réfléchit sur ce film, mais ne peuvent pas se coupler avec la lumière. Ils sont associés aux ondes longitudinales de fluctuation de la densité électronique qui se propagent dans le volume d'un métal massif alors que les plasmons de surface se propagent à l'interface entre un métal et un matériau non-conducteur.

II.2.1 Plasmon de surface

La théorie de Maxwell montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface entre un métal et un diélectrique, où la densité de charge possède des modes de fluctuation cohérente (oscillation collective des charges). Ces ondes associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal, ont été découvertes par Ritchie en 1957 [89], et appelées plasmons de surface. Ce sont à la fois une excitation collective des électrons et une onde électromagnétique existant à la surface du métal. On parle parfois de plasmons polaritons de surface (PPS) pour faire référence à cette nature hybride.

En considérant une interface entre un métal de constante diélectrique ε_m et un milieu diélectrique de constante ε_d , il existe des modes optiques longitudinaux dans ce plasma d'électrons libres qui correspondent à des oscillations de la densité d'électrons se propageant dans le métal avec un vecteur d'onde *k* dirigé dans le même sens que les modes d'oscillation. La figure II.13 est une représentation schématique des oscillations de charges et présente la dépendance exponentielle du champ électrique associé. Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-diélectrique. Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface, ce qui est une caractéristique des ondes de surface.



Figure II. 13 : Représentation du plasmon de surface : (a) Une vision schématique de la propagation des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal (b) La composante normale du champ électrique du plasmon de surface selon la direction z perpendiculaire à l'interface.

Deux types de plasmons de surface peuvent être excités : les plasmons de surface délocalisés qui sont des plasmons de surface se propageant sur des surfaces métalliques planes ; et les plasmons de surface localisés (ou LSP pour Localized Surface Plasmon) qui sont des excitations localisées du plasma d'électrons à l'intérieur de petites structures d'une taille de quelques dizaines de nanomètres, par exemple des nanoparticules métalliques ou des rugosités

de surface de certaines structures. On les distingue principalement par leur longueur de propagation. En effet, les plasmon de surfaces délocalisées peuvent se propager sur des distances de plusieurs micromètres, alors que la propagation des plasmons localisés ne peut se faire que sur des distances nanométriques.

II.2.2 Relation de dispersion et longueur de propagation

Les plasmons de surfaces ne peuvent exister et se propager que sous certaines conditions, à savoir à l'interface entre deux milieux de constants diélectriques opposés. Cette condition est vérifiée entre un diélectrique ($\varepsilon_d > 0$) et un métal ($\varepsilon_m < 0$). En appliquant aux équations de Maxwell les conditions de continuité des différentes composantes du champ à l'interface ($\varepsilon_m \varepsilon_d > 0$) et en négligeant le terme d'amortissement présent dans l'expression de la constante diélectrique du métal donnée par le modèle de Drude (Eq. 5), on peut établir la relation de dispersion des plasmons (polaritons) de surface se propageant à l'interface selon un vecteur d'onde propagatif qui s'écrit [90,91]:

$$k_{ps} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \qquad II. (8)$$

Avec $k_0 = 2\pi/\lambda = \omega/c$ où λ est la longueur d'onde du rayonnement et *c* la célérité.

La longueur de propagation des plasmon, qui correspond en fait à l'absorption des plasmons dans le métal, est inversement proportionnelle à la partie imaginaire du vecteur d'onde des plasmons de surface et s'écrit :

$$L = \frac{c}{\omega} \left(\frac{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}{\varepsilon'_m \varepsilon_d}\right)^{3/2} \frac{{\varepsilon'_m}^2}{{\varepsilon''_m}^2} \qquad \text{II.} (9)$$

Pour exemple, dans le domaine des longueurs d'onde du visible et dans le cas de l'argent, *L* atteint une longueur de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Pour définir la dispersion du plasmon, seule la partie propagative importe, i.e. la partie réelle du vecteur d'onde. A partir de la relation (8), nous pouvons tracer la pulsation ω_{ps} du plasmon de surface en fonction du vecteur d'onde k_{ps} . La figure II.14 présente la courbe de dispersion des plasmons à l'interface argent/air.

Chapitre II. Les cellules solaires organiques plasmoniques.



Figure II. 14 : Relation de dispersion du plasmon de surface se propageant entre l'Argent et un milieu diélectrique d'indice n. La droite horizontale en pointillés correspond à la pulsation des plasmons de surface ω_s . La droite correspondant à $\omega = c.k/n$ est la droite de lumière dans le milieu d'indice n [91].

II.2.3 Les plasmons de surfaces localisés

Un des aspects les plus intéressants des nanoparticules métalliques est que leurs propriétés optiques dépendent fortement de leur taille. Éclairé en lumière blanche, l'or massif "brille" d'une teinte jaune (en réflexion) tandis qu'une lame de verre couverte d'un film mince d'or apparaît bleu (en transmission). En outre, la couleur d'une solution colloïdale d'or varie continûment du bleu à l'orange, en passant par différentes teintes pourpres et rouges, lorsque la taille des nanoparticules est réduite jusqu'à 3 nm [92,93] (figure II.15). Lorsque leur taille est petite devant la longueur d'onde, les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont dominées par l'oscillation collective des électrons de conduction (plasmon de surface localisé) induite par interaction avec un rayonnement électromagnétique.



Figure II. 15: Photographie en lumière blanche, (a) en transmission et (b) en réflexion, de solutions colloïdales contenant des nanoparticules sphériques de différentes tailles [93].

Le champ électrique du rayonnement incident induit la formation d'un dipôle dans la nanoparticule (figure II.16). Une force de rappel s'oppose alors aux déplacements des électrons par rapport au centre de la particule (confinement spatial). Comme pour un oscillateur harmonique mécanique, l'oscillation des charges dans la nanoparticule est

résonante pour une certaine fréquence d'excitation (résonance plasmon). Seuls les métaux possédant des électrons libres (essentiellement l'Or, l'Argent, le Cuivre, et les métaux alcalins) possèdent des résonances plasmons dans le spectre visible, et présentent pour cette raison de telles couleurs intenses. La fréquence de résonance plasmon est déterminée par la force de rappel des électrons de conduction, laquelle dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la composition, la taille et la forme des particules.



Figure II. 16 : Représentation de la formation d'un plasmon de surface sur une nanoparticule métallique [94].

Lorsqu'une particule est illuminée par une onde électromagnétique, deux principaux phénomènes physiques se produisent (figure II.17). Le premier est la diffusion, lorsqu'une particule est illuminée par un champ électromagnétique, les charges électriques présentes dans l'obstacle, oscillent sous l'action du champ électrique incident. Chaque charge déplacée réémet à son tour un champ électromagnétique dans toutes les directions. Le champ diffusé par la particule correspond à la superposition du champ incident et des champs réémis par toutes les charges de l'obstacle. Le deuxième phénomène, appelé absorption, provient du fait qu'une partie de l'énergie électromagnétique incidente sera convertie sous une autre forme (sous forme d'énergie thermique principalement) par les différentes charges en mouvement.



Figure II. 17 : Diffusion par une particule.

II.2.4 Réponse optique d'une nanoparticule métallique

Nous nous intéressons à l'interaction entre une nanoparticule métallique sphérique (de volume V, de constante diélectrique, ε (w R)) insérée dans une matrice diélectrique solide de constante diélectrique ε_m) et une onde plane électromagnétique polarisée linéairement. La nanoparticule est susceptible d'absorber et de diffuser une partie de la puissance du champ incident.

II.2.4.a) Modèle électrodynamique simple

On considère que le champ extérieur polarise la nanoparticule de manière uniforme. Chaque élément de volume dV est assimilé à un dipôle élémentaire générant un champ dE_{dep} . Le champ de dépolarisation E_{dep} est la somme volumique de ces contributions dipolaires retardées calculées au centre de la nanoparticule [95]. En se limitant aux termes d'ordre 3 en x, il s'écrit :

$$E_{dep} = \left(1 - x^2 + i\frac{2x^3}{3}\right)\frac{P}{3\varepsilon_0\varepsilon_m} \qquad \text{II.} (10)$$

Où P est la polarisation volumique de la nanoparticule (supposée uniforme). A l'ordre 0, on retrouve l'expression du champ de dépolarisation statique dans une sphère polarisée uniformément.

Le champ à l'intérieur de la nanoparticule E_{int} est la somme du champ extérieur et du champ de dépolarisation. Il est donc proportionnel à E.

$$E_{int} = E + E_{dep} \qquad \text{II.} (11)$$

Le moment dipolaire de la nanoparticule p = PV est proportionnel au champ extérieur appliqué via la polarisabilité α .

$$p = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha E$$
 II. (12)

La polarisabilité se déduit aisément des équations (10) et (12) Elle s'écrit à l'ordre 3 en x :

$$\alpha = 3V \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - (\varepsilon - 1)x^2 - i\frac{2}{3}((\varepsilon - 1))x^3} \qquad \text{II. (13)}$$

On définit les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion par

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{abs} + W_{diff}}{I_0}$$
(14)
$$\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0} et \quad \sigma_{diff} = \frac{W_{diff}}{I_0}$$
II. (15)

Chapitre II. Les cellules solaires organiques plasmoniques.

Où W_{abs} et W_{diff} sont respectivement les puissances absorbées et diffusées et I_o l'intensité du faisceau incident. La première étant liée à la partie du dipôle induit en quadrature par rapport au champ imposé et la seconde au carré de ce dipôle induit, ces sections efficaces se déduisent de α par [96] :

$$\sigma_{ext} = KIm[\alpha] \qquad \text{II. (16)}$$

$$\sigma_{diff} = \frac{K^4}{6\pi} |\alpha|^2 \qquad \text{II. (17)}$$

II.2.4 .b) Approximation quasi-statique

Les dimensions des nanoparticules considérées sont faibles devant λ . L'interaction du champ *E* avec une nanoparticule satisfaisant la condition de *x* << 1, peut donc être traitée en considérant le champ appliqué comme statique. Nous ne retiendrons donc que les termes d'ordre 0 (indépendants de *x*) dans les équations (II.10) et (II.11).



Figure II. 18 : Interaction entre une nanoparticule métallique de rayon R et un champ extérieur dans l'approximation quasi-statique [96].

Dans le cadre de l'approximation quasi-statique (ou dipolaire), le champ appliqué crée une distribution de charges accumulées à l'interface nanoparticule/matrice. Cette distribution est assimilée à un petit dipôle unique p (Figure II.17). Le champ E_{int} et la polarisabilité de la nanoparticule s'écrivent:

$$E_{int} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E \qquad \text{II. (18)}$$
$$\alpha = 3V \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \qquad II. (19)$$

Les sections efficaces s'écrivent donc :

$$\sigma_{ext} = 3V \varepsilon_m^{3/2} \frac{W}{C} \frac{3\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \qquad \text{II.} (20)$$

Chapitre II. Les cellules solaires organiques plasmoniques.

$$\sigma_{diff} = (3V)^2 \varepsilon_m^2 \frac{W^4}{C} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2}{(\varepsilon_1 - 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \qquad \text{II.} (21)$$

On retrouve la dépendance en w^4 de σ_{diff} , caractéristique de la diffusion Rayleigh de particules nanométriques. Pour une même nanoparticule, le rapport des sections efficaces de diffusion et d'extinction est proportionnel au volume V:

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \qquad \qquad \text{II. (22)}$$

II.2.4. c) Théorie de Mie

La solution générale du problème de diffraction d'une sphère simple de taille arbitraire dans le cadre d'électrodynamique était d'abord donnée par Mie en 1908 [97]. C'était la variation de couleur des solutions colloïdales d'or qui a motivé Mie a appliquer la théorie générale d'extinction de lumière à des petites particules. Il a appliqué les équations de Maxwell, avec des conditions aux limites appropriées, dans les coordonnées sphériques en utilisant des expansions multipolaires des champs électriques et magnétiques incidents. Il a également offert, un calcul électrodynamique exact de l'interaction de la lumière avec les nanoparticules métalliques sphériques. La théorie décrit l'extinction (absorption et diffusion) des particules sphériques des tailles arbitraires. Les sections efficaces d'extinction et de diffusion s'expriment alors comme la somme de contributions multipolaires [98,99] :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{K^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) R\{a_n + b_n\} \qquad \text{II.} (23)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{K^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \} \qquad \text{II.} (24)$$

Les coefficients a_n et b_n sont définis par :

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)}$$
 II. (25)

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)} \qquad II. (26)$$

 ψ_n et ξ_n sont les coefficients de Ricatti-Bessel d'ordre *n* et le prime dénote la dérivée, les paramètres *x* et *m* sont la taille de la nanosphère et son indice de réfraction.

II.2.4. d) Résonance plasmon de surface

Lors de l'excitation des électrons de conduction engendrée par l'interaction avec un champ électromagnétique extérieur, il existe parfois une condition de résonance. En effet, les constantes diélectriques dépendent de la longueur d'onde employée et d'après l'équation 5 l'exaltation du champ à l'intérieur de la nanoparticule est susceptible d'être résonante à condition qu'il existe une pulsation W_r qui minimise le module du dénominateur $\mathcal{E}+ 2\varepsilon_m$. Cette condition peut être satisfaite dans les métaux pour lesquels la partie réelle de la constante diélectrique est négative dans le domaine optique. Au voisinage de w_r , le confinement diélectrique conduit à une résonance dans le spectre d'absorption et de diffusion d'une nanoparticule métallique : c'est le phénomène de résonance plasmon de surface. D'un point de vue classique, le champ extérieur exerce une force sur les électronique en créant une accumulation de charges négatives d'un côté de la nanoparticule. A la résonance, le centre de masse du nuage électronique oscille à la fréquence du champ appliqué autour de sa position d'équilibre. En oscillant, la densité surfacique de charge rayonne un champ dont l'intensité proportionnelle à σ *diff* est maximale à W_r .

II.2.5 Facteurs influençant le plasmon de surface localisé

Seuls les métaux possédant des électrons libres (essentiellement, l'Or, l'Argent, le Cuivre, et les métaux alcalins) possèdent des résonances plasmons dans le spectre visible, et présentent de couleurs intenses. La fréquence de résonance plasmon est déterminée par la force de rappel des électrons de conduction du métal, la force dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la composition, la taille et la forme des nanostructures métalliques, et leur environnement chimique.

II.2.5.a) Effet de taille

La taille des particules a une influence marquée sur le spectre d'extinction (absorption + diffusion) de nanoparticule d'un métal donné. La compétition entre les contributions de la surface et du volume aux propriétés optiques des particules aboutit à leur évolution selon une loi 1/R. La surface constitue donc une composante essentielle des effets de tailles qui affectent les propriétés optiques des particules-et tout particulièrement les caractéristiques de résonance plasmon de surfaces. Quand le rayon R de la nanoparticule est plus petit que le libre parcours moyen du métal massif, les électrons de conductions sont diffusés par la surface et le libre parcours moyen R_{eff} devient :

 $R_{eff} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R_{bulk}} \qquad \text{II.} (27)$

Cette équation est vérifiée par Kreibig pour l'or et l'argent avec R< 2 nm [100].

Chapitre II. Les cellules solaires organiques plasmoniques.

La position du maximum de la bande plasmon et sa largeur dépendent respectivement des dimensions des nanoparticules et de leur dispersion en taille (figure II.19). Plus la taille des nanoparticules est petite (avec une limite inférieure de 2 nm) plus le maximum de la bande plasmon est déplacée vers le bleu. Vice-versa, plus les nanoparticules sont grandes plus le maximum de la bande plasmon se situe vers le rouge du spectre. En dessous de 2 nm, on n'observe plus de bande plasmon, car en dessous de 2 nm la surface est trop faible pour qu'un plasmon puisse apparaître.



Figure II. 19 : Dépendance de la position de la bande plasmon en fonction de la taille des nanoparticules [101].

II.2.5 .b) Effet de forme

La forme de la nanoparticule influence la bande plasmonique puisque le plasmon de surface est en fonction de l'énergie de surface des particules. En changeant la forme de la particule, il est possible de modifier son interaction avec la lumière. Suivant la géométrie de la particule, une fréquence de résonance va correspondre à un mode d'oscillation des électrons de surface, qui va être propre à la géométrie de la particule. Par conséquent, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composeront la bande plasmon. Par exemple, pour une géométrie sphérique, il existe un seul mode propre de résonance. Il n'y aura donc qu'une fréquence de résonance associée. Pour une forme ellipsoïdale, il existe deux modes de résonance des électrons dus à l'existence de deux axes de symétrie. La bande plasmon est alors composée de deux bandes d'absorption dont les positions correspondent aux fréquences d'oscillation du mode transverse et du mode longitudinal (figure II.20).

Chapitre II. Les cellules solaires organiques plasmoniques.



Figure II. 20 : Bande plasmon et géométrie des nanoparticules [102,103].

Considérons des nanoparticules non sphériques, de forme ellipsoïdale de type prolate (ellipsoïde de révolution de forme allongée) ou bien de type oblate (ellipsoïde de forme aplatie). Un ellipsoïde est défini par ses axes a, b et c (a > b > c et $a \ll \lambda$) et ses coefficients géométriques L_i, ou correspond à l'axe i tel que la somme des Li soit égale à 1. Pour une sphère L_i = 1/3. Suivant la direction de polarisation i, la longueur d'onde de résonance λ_{RPS} est déterminée par la relation

$$L_i \varepsilon_1 \left(\lambda_{PRS}^i \right) + (1 - L_i) \varepsilon_m = 0 \qquad \text{II.} (28)$$

Dans le cas d'un sphéroïde, c'est-à-dire d'un ellipsoïde pour lequel deux axes sont identiques (b = c), L_i ne dépend que de son rapport d'aspect n=c/b. Cette déformation s'accompagne d'une levée partielle de dégénérescence du mode de plasmon dipolaire de nanoparticule. Dès , lors, celle-ci ne possède plus une seule fréquence de résonance plasmon, comme dans le cas de la sphère, mais deux fréquences qui sont associées à une

oscillation du nuage électronique soit le long de l'axe de révolution, soit dans le plan perpendiculaire à cet axe. La figure II.21 présente le spectre d'absorption des particules d'argents prolates pour deux valeurs du rapport d'aspect.



Figure II. 21 : Spectre d'absorption de particules d'argent prolates pour $\eta = 0.5, 0.9$ [104].

II.2.5 .c) Effet des métaux des nanoparticules

La composition des nanoparticules affecte directement la fréquence plasmonique. La constante diélectrique des différents métaux modifie l'énergie des électrons de surface responsables de la formation du dipôle de la particule. L'exemple de la figure II.22 démontre bien l'effet de la composition de la nanoparticule sur la position de la bande plasmonique. En variant la concentration de l'alliage Argent-Or, le plasmon peut être modulé entre 400 nm et 550 nm. Ce ne sont ici que deux exemples de métaux utilisés, mais plusieurs autres métaux tels que l'Indium, l'Aluminium, le Cuivre et le Platine peuvent être utilisés comme matériaux plasmoniques. Cependant, bien que ces métaux puissent former un plasmon de surface à l'état nanoscopique, la force de chacun d'eux dépend principalement du matériel utilisé. Les métaux nobles comme l'Argent et l'Or ont les meilleures propriétés plasmoniques.


Figure II. 22 : Spectres d'absorption de la bande plasmonique de nanoparticules avec différentes proportions d'un alliage d'argent et d'or [105].

II.2.5.d) Effet de milieu environnement diélectrique

Un autre paramètre à considérer lors de l'analyse des propriétés d'un système complexe composé de nanoparticules métalliques est la fonction diélectrique du milieu dans lesquelles elles sont dispersées. La polarisabilité effective des électrons de surface de la particule (qui sont ceux contribuant le plus à la résonance plasmonique) est affectée par la polarisabilité du milieu environnant. A cause de cette contribution externe à la polarisation, une matrice transparente présentant un indice de réfraction plus élevé que celui du vide aura pour effet d'atténuer la charge nette à la surface de la particule. Cette diminution de la charge nette de surface a pour effet de réduire la force de rappel de l'oscillateur, causant ainsi un déplacement de la fréquence de résonance vers le rouge. La figure II.23 représente la résonance plasmon surface nanoparticule d'argent insérée dans de d'une une matrice de verre (SiO₂, ε_m =2.25) ou d'oxyde de titane (TiO₂, ε_m =4).

La position de la résonance plasmon de surface se déplace de manière monotone vers le rouge (de 400 à 420 puis 440 nm). Ce déplacement correspond à une augmentation de la constante diélectrique ε_m en passant de l'air à SiO₂ puis TiO₂. Plus ε_m est élevé plus le milieu extérieur est polarisable, donc susceptible d'écarter les charges accumulées à la surface de la nanoparticule.

Chapitre II. Les cellules solaires organiques plasmoniques.



Figure II. 23 : Spectres d'extinction des films de nanoparticules d'argent dans différents milieux diélectriques (air, SiO₂ et TiO₂) [106].

II.2.5.e) Le couplage plasmonique

Si deux nanoparticules métalliques se trouvent suffisamment prés l'une de l'autre, leurs modes plasmoniques résonants ont la possibilité d'interagir, ce qui donne naissance à de nouveaux modes couplés dont la fréquence et l'intensité différent du mode individuel. Ce phénomène de couplage des plasmons affecte considérablement le spectre d'extinction de particules se trouvant dans l'état agrégé. Le couplage plasmonique est un phénomène complexe. Il se produit lorsque plusieurs nanoparticules plasmoniques se retrouvent à proximité. À une certaine distance, les nuages d'électrons des plasmons vont se coupler. Selon l'orientation des particules, il y aura modification du mode plasmonique.



Figure II. 24 : Représentation des modes plasmoniques et spectre d'extinction du couplage plasmonique de trois nanoparticules d'or [107].

II.3 Les applications de plasmonique

La première mise en évidence volontaire de l'effet plasmon a été réalisée par A. Otto en 1968 [108]. En rapprochant un prisme diélectrique à proximité d'une couche métallique, A. Otto a constaté que la réflexion diminuait lorsque le prisme était à une distance inférieure à la valeur de la longueur d'onde incidente. Cette diminution de la réflexion était alors difficile à interpréter puisqu'elle était en contradiction avec le modèle corpusculaire de la lumière. A. Otto présenta alors l'hypothèse de l'excitation d'ondes de surface dans le métal. Moins d'un an plus tard, E. Kretschmann et al. [109] observèrent le même phénomène en plaçant un prisme en verre en contact avec une couche mince métallique, une configuration qui porte aujourd'hui son nom. Actuellement, la plasmonique et les nanoparticules sont ciblées pour de nombreuses applications comme celles abordées précédemment : les vitraux, les matériaux dichroïques et les colorations. Elles sont aussi utilisées dans d'autres applications telles que : - Le cosmétique (historiquement des traces de nanoparticules métalliques ont été retrouvées

dans des cosmétiques égyptiens)

-Les guides d'ondes et le transfert optique de données

- Les superlentilles
- Le biomédical (test de grossesse, diagnostic, traitement photothermique du cancer...)
- Les diodes
- Les systèmes à transmission extraordinaire
- Les lasers
- Les commutateurs de dimension nanométrique
- Les métamatériaux
- Les capteurs
- Les nano-antennes et les rectennas
- Différents types de caractérisation et effets non linéaires (SERS, microscopie...)
- Les cellules solaires photovoltaïques.

III. Application de l'effet plasmon aux cellules solaires organiques

Les plasmons de surface localisés ont une large plage d'application dans de nombreux domaines en raison de leurs caractéristiques de diffusion et d'absorption de la lumière. Ces dernières années, l'utilisation de l'effet plasmon a attiré l'attention de chercheurs surtout dans le domaine photovoltaïque. Les nanoparticules métalliques sont intégrées dans les différentes couches d'une cellule solaire afin d'améliorer son absorption et donc ses performances. Dans cette section, nous allons nous focaliser sur le mécanisme de l'absorption photonique, par effet plasmon au sein des CSOs.

III.1. L'incorporation des nanoparticules dans les cellules solaires organiques

Dans les CSOs, les NPs peuvent être utilisées comme diffuseurs de lumière à l'interface entre deux diélectriques, et la lumière diffusera préférentiellement dans le milieu diélectrique qui a la plus grande permittivité. Elle pourra être piégée à l'intérieur de la couche active de la cellule solaire, si elle est réfléchie au delà de l'angle critique de réflexion. Par

ailleurs, le chemin optique de la lumière dans la couche active pourra être allongé en plaçant un miroir à l'arrière du dispositif de cellule solaire, de sorte que la lumière incidente passera plusieurs fois par le milieu actif (couche semi-conductrice), ce qui entrainera une augmentation de l'absorption de la lumière. L'efficacité de diffusion croit avec l'augmentation de la taille des NPs. Ainsi, le mécanisme de diffusion (effet champ lointain) s'applique généralement aux NPs de taille suffisamment grande pour produire une forte diffusion de la lumière. La diffusion peut provoquer des réflexions multiples de la lumière et augmenter ainsi la longueur moyenne du trajet des photons dans les systèmes nano composites métalliques semi-conducteurs. Les cellules solaires plasmoniques ont trois configurations majeures de dispositifs, selon la position des nanoparticules dans les cellules solaires : les nanoparticules insérées dans la couche photo-active, dans la couche tampon et entre les couches aux interfaces (Figure II. 25) [110].



Figure II. 25 : Schémas de différentes configurations des CSOs avec différentes incorporations des NPs (a) les NPs dans la couche active, (b) NPs dans les couches interfaciales, (c, d) dans les interfaces.

III.1.1 Dans la couche photo-active

Dans les cellules solaires à hétérojonction en volume BHJ, les nanoparticules (NPs) plasmoniques peuvent être mélangées avec les matériaux semi-conducteurs organiques (donneurs et accepteurs) de la couche active. Lorsque la taille des nanostructures est inférieure à ~30 nm, l'effet LSPR joue le rôle principal pour obtenir une meilleure absorbance. Simultanément, les irradiations incidentes peuvent également être diffusées par les NPs pour augmenter la longueur de propagation qui conduit à l'augmentation de l'absorption. L'augmentation de l'absorption optique est le résultat d'une absorption optique locale plus le champ intense aux proximités des NPs qui donne lieu à un meilleur rendement d'excitation des CSOs à structure simple et à multi-jonction (Tandem). L'effet d'amélioration s'étend à des longueurs d'onde étroite que la longueur d'onde de résonance du plasmon pour laquelle les pertes dans les NPs métalliques deviennent insignifiantes. D'autre part, un troisième processus important qui agit contre les effets de récolte de lumière est la recombinaison de l'exciton à l'interface NP-mélange, cette dernière devrait être minimisée afin que l'incorporation des NPs

ait un effet positif sur le rendement. En général, l'optimisation des dispositifs plasmoniques s'effectue par l'ajustement du matériau NPs, y compris les mélanges et alliages, les géométries caractéristiques, telles que la distribution de la taille et la forme, ainsi que l'architecture des cellules solaires.

Le travail sur l'ajout de petites quantités de NPs métalliques comme l'Argent et l'Or dans la couche photo active a été réalisé par Kim et Carroll [111]. Les NPs avaient des diamètres de 5-6 nm et étaient stabilisées avec le dodelcyl amine. Une amélioration des performances de plus de 70 % est principalement attribuable à l'introduction des états dopants dans la couche active ou les interfaces. Ce qui permet d'améliorer la conductivité électrique et la résistance en série. L'amélioration due à la diffusion a été signalée comme un effet mineur. Améliorations apportées aux CSOs (rendement) grâce à une meilleure diffusion par grand octaèdre tronqué d'Or de taille 70 nm NPs, et des NPs d'Ag de diametre 40 nm [112] intégrés dans un la couche PCDTBTBT:PCBM ont récemment été signalés avec des améliorations de 13% et 16 %, sur le rendement, respectivement. Dans le cas des NPs d'Or, l'amélioration de rendement a été attribuée à l'amélioration de l'absorption de la lumière due à la diffusion par les modes LSPR des NPs. D'autre part, l'amélioration du transport de charges à cause de l'amélioration de rendement de cellules à base de NPs d'Ag. Lorsque les NPs d'Ag se trouvent dans la couche photo-active, l'amélioration de rendement est habituellement corrélée à l'augmentation Jcc, qui est du principalement à l'effet LSPR en champ proche.

Un travail de simulation démontre que, pour la taille des NPs d'Argent et d'Or qui passe de 10 à 80 nm, la longueur d'onde LSPR correspondante passe de 413 à 446 nm pour les NPs d'Ag intégrées dans P3HT:PCBM. Pour les NPs d'Or, la longueur d'onde de résonance se situe dans la plage de 626-641 nm [113]. D'après la comparaison de l'effet plasmonique des nanorodes et des nanoparticules (NRs/NPs) de l'Argent et de l'Or avec des tailles moyennes de 50 nm, on peut voir que l'absorption optique et le transport du porteur de charge peuvent être améliorés par l'ensemble des NPs/NRs incorporés dans la couche active. Le calcul (FDTD) basés sur la théorie de Mie suggère que l'amélioration provient du LSPR et de la diffusion de la lumière.

Malgré le fait que l'insertion des nanoparticules sert de bon choix pour l'amélioration plasmonique, certaines études soulignent que les surfaces métalliques nues (sans enveloppe) des NP/NRs peuvent servir de centres de recombinaison pour les trous et les électrons, qui peuvent détériorer les caractéristiques photovoltaïques des cellules. Une solution proposée est de recouvrir le métal d'une enveloppe avec des matériaux inorganiques pour former des structures noyau-enveloppe. Des travaux ont démontré que les NPs d'Ag d'un diamètre de 46 à 60 nm qui ont été enveloppées par une couche de TiO₂ de 2 nm d'épaisseur ont donné les résultats suivants le décalage du pic de résonance plasmonique de 430 à 438 nm, en raison de l'indice de réfraction relativement élevé de TiO₂ (>2,4). L'efficacité quantique externe (EQE), des cellules solaires ont présenté l'amélioration maximale aux longueurs d'onde proches du pic LSPR de Ag NPs@TiO₂.

Enfin, la forme des NPs indique l'influence des performances des cellules plasmoniques. En particulier, une comparaison directe entre les NPs et les NWs d'Ag ont été

réalisées, et montre des améliorations sur les rendements qui présentent 18% et 7,5 %, respectivement. Les NWs métalliques peuvent fournir une plus grande amélioration que les NPs en raison de l'amélioration du transport d'électrons présentées par les dispositifs respectifs [114]. Dans d'autres travaux, l'effet de forme des NPs a été étudié. Les NPs d'Ag ont été comparées à celles des nanoplates d'Ag comme additifs dans la couche P3HT-PCDBM. Le résultat a montré une amélioration du rendement de 25 % et de 37,5 % pour les NPs et les nanoplaques, respectivement. Les performances des nanoplaques sont attribuées à leur forme, qui favorise à la fois la diffusion et le piégeage de la lumière [115]. L'utilisation de nanostructures métalliques asymétriques, comme les nano-étoiles, est un procédé simple et prometteur pour améliorer l'absorption des réseaux à large bande. L'asymétrique plasmonique qui résulte du couplage noyau-branche augmente de manière significative l'intensité du champ local, ce qui permet d'augmenter l'intensité du champ local de l'amélioration de l'absorption dans la couche active. Les nano-étoiles d'or aident également à transférer la puissance optique de la couche de transport de charge vers le milieu absorbant la lumière et donc améliorer l'absorption. Les pics d'absorption des modes plasmoniques asymétriques d'ordre supérieur sont cohérents avec l'amélioration de l'EQE, le rendement passe jusqu'à 10,5 % [116].

III.1.2 Dans les couches inerfaciales

Malgré les effets positifs qui ont été rapportés pour les dispositifs CSOs avec les nanostructures plasmoniques intégrées dans la couche photo-active, il convient de noter que certains effets secondaires négatifs peuvent être introduits est diminuent les performances photovoltaïques. Premièrement, les surfaces des nanomatériaux peuvent servir de centres de recombinaison pour les porteurs de charges, réduisant ainsi le nombre de charges libres collecté aux électrodes [117]. Deuxièmement, les nanostructures ne forment pas de réseau continu et le transport de charge entre les nanomatériaux et le semi-conducteur accepteur pourrait être faible que dans le réseau continu du matériau accepteur d'électrons. Pour éviter ces inconvénients, les nanostructures plasmoniques ont été placées dans les couches de transport de charges (CTL), à savoir la couche de transport d'électrons (ETL), ou la couche de transport de trous (HTL). La diffusion peut se faire vers l'avant ou vers l'arrière, selon le cas la localisation spécifique des nanostructures. Lorsque les nanomatériaux sont encastrés dans le CTL avant, l'irradiation incidente est diffusée par les NPs dans la couche active pour allonger le trajet optique, les NP situés dans le CTL arrière des dispositifs CSOs peuvent suprimer les pertes d'énergie par absorption des métaux par la diffusion de la lumière.

Les NRs/NPs d'Or avec des tailles autour de 40 nm dopées dans les couche TiOx ou ZnO peuvent améliorer les rendements de ~20% et 7,86% significativement par rapport à la cellule de contrôle [118]. L'amélioration du rendement est attribuée au piégeage de la lumière principalement causé par les plasmons due à la diffusion du champ lointain. De plus, des simulations ont révélé que le champ électromagnétique peut être amélioré dans la couche active même lorsque les nano-métaux sont totalement localisés dans CTL. En plus des NPs/NRs classiques, d'autres types de nanostructures ont été explorées, comme les nano-flèches ou les NPs hybridées avec des nanotubes de carbone (CNT). L'incorporation de nano-flèches d'or dans la couche de ZnO peut diminuer la résistance série et améliorer le Jcc et EQE. La concentration de dopage optimisée de 1,5 % en poids a entraîné une augmentation de

27,3 % de rendement [119]. Des couches ZnO@CNT-Au, ZnO NP hybride et NPs d'or décorées CNT carboxyliques, ont été préparées comme couche interfacialle. Les NPs d'or induisent le plasmon de surface pour augmenter l'absorption de la lumière. Les CNT fournissent un modèle pour la croissance des NP de ZnO, en formant des couches homogènes avec moins de défauts et une conductivité plus élevée. En employant ZnO@CNT-or la recombinaison de charge a été diminuée et la collecte d'électrons a été augmentée. Par conséquent, la cellule avec ZnO@CNT-Or a montré une amélioration significative de PCE jusqu'à 7,9%, qui offre une méthode prometteuse pour améliorer le rendement des CSOs [120]. D'autre part, les NPs métalliques ont été dopées dans les couches HTL comme PEDOT:PSS, WO₃ par exemple, les Au-Ag NPs dans la couche de WO₃ (HTL) ont étendu les longueurs d'onde d'absorption de la lumière grâce à la diffusion et l'effet LSPR [121].

Lorsque les nano-métaux sont placés dans le CTL frontal, c'est-à-dire HTL de type conventionnel ou ETL des cellules solaires inversées, la configuration métal / diélectrique / métal (M/D/M) ou le champ électrique peut être fortement confiné dans les matériaux diélectriques. Une telle structure est mieux pour l'absorption de la lumière du soleil dans la couche photo-active avec des mécanismes plasmoniques tels que la diffusion vers l'avant, le LSPR. Les nanométaux sont dispersés de façon relativement aléatoire dans le CTL, s'ils sont mélangés dans la solution précurseur du CTL avec le spin-coating.

III.1.3 Aux interfaces

Comme nous l'avons déjà mentionné, afin d'améliorer la performance des CSOs à l'aide de NPs, et le piégeage des exciton par transfert d'énergie non radiative entre la couche active et les NPs doit être minimisée par le contrôle des protocoles de synthèse de NPs. Au contraire, le piégeage des excitons peut être évité lorsque les NPs sont placées aux interfaces entre la couche active et les couches ITO ou PEDOT:PSS. Grâce à l'incorporation de NPs aux interfaces dans les CSOs, il est possible d'exciter les modes LSPR à proximité et les SPP le long des surfaces planes intermédiaires. Le rôle des NPs est donc double, à savoir, d'une part, améliorer l'absorption et d'autre part, collecter les porteurs de charge. Dans la plupart des travaux, l'incorporation des NPs aux interfaces des CSOs s'effectue par dispersion dans la solution. Le premier rapport sur le placement de nanoclusters de Cuivre à l'interface ITO/CuPc a été rapporté par Stenzel et al. en 1995[122]. Une augmentation du photocourant d'un facteur 2,7 a été enregistrée. L'amélioration a été attribuée au renforcement du champ électrique induit par le LSPR. West phalen et al. ont ensuite démontré que les plasmons excités sont capables d'émettre des électrons directement en supposant que les NPs soient placées à l'intérieur d'une direction préférentielle, en supposant que les NPs soient placées à l'intérieur d'un champ électrique orienté [123]. Cependant, Rand et al. ont incorporé des nanoclusters d'Ag comme couche intermédiaire dans des cellules Tandem [124]. Une amélioration de l'efficacité par un facteur de plus de deux a été observée. Il a été démontré que le champ optique était amélioré à la fois par le LSPR et par la diffusion. Plus tard, Xue et al ont utilisé des nanoclusters d'Ag en cellules Tandem basées sur deux BHJ, ce qui a permis d'obtenir une efficacité de 15 % supérieure à celle de la cellule référence [125]. De plus, les NRs d'Or avec une épaisseur de couche de silice de ~3 nm intercalée entre la couche active et la couche transport d'électrons ont amélioré le Jcc et le PCE des cellules solaires organiques,

principalement grâce à l'augmentation du champ électromagnétique local. Ce qui conduit à une intensité de champ locale élevée dans la couche active et à une absorption accrue de PTB7 [126].

III.1.4 Dans les électrodes

L'ITO est couramment utilisé comme électrode transparente, mais il présente certains inconvénients tels que la fragilité et la rareté de l'Indium. En tant que candidat prometteur pour l'électrode transparente destinée à remplacer l'ITO, les nanostructures métalliques présentent plusieurs caractéristiques bénéfiques pour les dispositifs CSOs, comme une flexibilité accrue et une meilleure absorption proche infrarouge (NIR) due à l'effet plasmonique. Les NRs d'Ag possédant d'excellentes propriétés optiques et électriques sont des candidats prometteurs pour les électrodes transparentes. Cependant, les NRs purs ont un faible point de fusion. Les réseaux de NR d'Ag s'agglomèrent facilement à l'intersection sous contrainte thermique. Ces dernières années, des structures multicouches ont été développées avec des nanostructures métalliques intercalées. La structure multicouche peut bloquer la migration et le mouvement thermodynamique des NRs métalliques pour agrégation. Par conséquent, les propriétés optiques et électriques, ainsi que la stabilité thermique, peuvent être améliorées. De plus, les deux couches au-dessus et au-dessous de la couche métallique peuvent contribuer à présenter des interférences constructives pour le champ électromagnétique, augmentant ainsi l'effet plasmonique de la cellule.

Par exemple, Chalh et al. ont fabriqué des électrodes ZnO NP/Ag NR/ZnO NP (ZAZ), qui sont complètement solution traitable [127] La transmission du ZAZ dépasse celle de l'ITO à des longueurs d'onde supérieures à 470 nm. L'interférence constructive de la lumière incidente dans le ZAZ a produit une meilleure transmission que les NRs d'Ag pur. Alors que l'ITO présente une faible transmittance dans la région UV, les électrodes flexibles à base NR d'Ag présentent une transmittance uniforme de plus de 90% dans toutes les régions de longueur d'onde. Lorsque la couche supérieure de ZnO est suffisamment mince (\leq 11 nm), le champ électrique dans la couche active peut être intensifié par l'effet plasmonique. Lee et al. ont utilisé une structure graphène-Ag-graphène (GAG), le rôle des couches de graphème est de protéger les nanostructures contre la dégradation thermique. La résistance mécanique à la traction et la stabilité thermique sont nettement améliorées dans la structure graphène-Aggraphène (GAG) [128,129].

Conclusion

Ce chapitre présente les principales techniques photoniques exploitées pour augmenter l'absorption optique. Ensuite, nous avons introduit les notions d'effet Plasmon, de Plasmon de Surface Délocalise et de Résonance de Plasmon de Surface Localise (RPSL) des nanoparticules métalliques. En particulier, les facteurs qui influent sur la RPSL des NPs (taille, forme, milieu environnant et couplage inter-particules) ont été soulignés. Les mécanismes qui peuvent améliorer l'efficacité de la collecte de la lumière dans des CSOs à partir de l'excitation des RPSL par des NPs ont été présentés, ainsi que l'effet de diffusion de la lumières. Enfin, nous avons donné diverses configurations citées dans la littérature des CSOs plasmoniques avec des NPs, et décrire les principaux résultats obtenus.

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes étapes de synthèse des nanoparticules métalliques en argent (NP, Ag). On présente les méthodes d'élaboration, les techniques de caractérisations et la mise au point des conditions expérimentales, des cellules solaires organiques inversées complètes à base de mélanges P3HT:PCBM. Afin de porter l'observation de l'influence des principaux paramètres expérimentaux sur les performances des dispositifs.

I. Synthèse des nanoparticules métalliques

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes conduisant à un objet dont au moins l'une des dimensions est de taille nanométriques. La synthèse de nanoparticules s'effectue aujourd'hui par deux principales approches rémunères sur la figure III.1, il s'agît de l'approche (Top–down) et de l'approche (Botton-up).



Figure III. 1 : Approches d'élaborations des nanoparticules.

I.1 Les approches de synthèse des nanoparticules

I.1.1 Synthèse des nanoparticules par approche (Top-down)

Partant d'un matériau massif, l'approche top-down consiste à transformer ce dernier en petites particules de taille nanométriques. Dans ce cas, les nanoparticules principalement

fabriquées par réduction de taille des fragments de métaux ou d'oxydes métalliques. Comme exemple de méthode de synthèse, on peut citer :

- ✓ La mécanosynthèse
- ✓ La lithographie

I.1.2 Synthèse des nanoparticules par approche (Bottom-up)

Contrairement à l'approche Top down, cette approche permet d'obtenir des nanoparticules par les processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés. Elle implique l'utilisation de phénomènes physicochimiques à l'échelle atomique et nucléaire afin de transformer chimiquement un processeur en particules métalliques. L'assemblage et le positionnement des atomes, des molécules ou des particules permet de réaliser où élaborer des nanostructures simples. En général, dans l'approche (Bottom-up), on distingue deux catégories de réactions : **les réactions de réduction** et **les réactions de décomposition**. Ces deux réactions peuvent avoir lieu en phase gazeuse, liquide ou solide. Comme procèdes de synthèse par cette méthode on peut citer :

- Procèdés d'élaborations des nanoparticules par voie physiques
 - ✓ La pyrolyse laser
 - ✓ La synthèse par dépôt de vapeurs chimiques (CVD)
- Procèdes d'élaboration des nanoparticules par voix chimiques (colloidales)

✓ La réduction

La réduction d'un ion ou d'un complexe peut se faire par un réducteur chimique ou biologique ou encore par la production d'espèce réductrice comme des radicaux ou des électrons par radiolyse, photolyse ou sonochimie.

✓ La réduction chimique

Elle reste de loin la méthode la plus utilisée pour la synthèse des nanoparticules. L'obtention des nanoparticules métalliques s'effectue ici en milieu liquide. Elle peut être réalisée en phase aqueuse ou organique ou les principaux réactifs sont les suivants :

Sel métalliques + solvant + réducteur + surfactant

Dans cette méthode de synthèse, le sel est un précurseur contenant le métal, le solvant peux être aqueux ou organique et doit être polaire possédant un moment dipolaire assez élevé pour pouvoir rompre les liaisons de sel et le dissoudre. Le réducteur est choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes afin qu'ils précipitent en particules métalliques. En ce qui concerne le surfactant, il joue le rôle d'agent protecteur des particules métalliques en s'adsorbant à la surface des particules permettant ainsi d'éviter qu'elles s'agglomèrent. La morphologie ainsi que la distribution en taille des nanoparticules sont contrôlés par les paramètres tels que la cinétique de réduction et la nature de stabilisant.

I.2. Synthèse de nanoparticules d'argent de différentes tailles (10, 20, 30,40, 50 et 70 nm)

Dans ce travail, des nanoparticules d'argent sont élaborées et caractérisées pour les appliquer dans les cellules solaires organiques. Les nanoparticules d'argent (NPs d'Ag) sont synthétisées par la méthode de réduction chimique avec modification du pH de la solution [130] de croissance de sel d'argent, en utilisant le Nitrate d'Agent (AgNO₃) comme source d'argent ionique, le bromure de cétrimonium (CTAB) et Hydroxyde de sodium (NaOH) comme agent stabilisateur, le Brohydrure de sodium (NaBH₄) comme réactif. Les évolutions microstructurale, élémentaire et optique ont été suivies par la microscopie électronique en transmission (TEM), et la spectroscopie UV-visible. L'utilisation d'une approche de croissance par la solution mère, des nanoparticules d'argent de différentes tailles ont été préparées à partir de nanoparticules d'argent presque sphériques de 4 nm. Des nanoparticules d'argent d'un diamètre moyen de 10 ± 2 , 20 ± 2 , 30 ± 2 ,5, 40 ± 3 , 50 ± 3 et 70 ± 5 nm ont été synthétisées.



Figure III. 2 : Photographie de solutions colloïdales contenant des nanoparticules sphériques de différentes tailles.

I.3 Caractérisation des nanoparticules

Nous présentons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanoparticules d'argent, qui sont la microscopie électronique à transmission (TEM) et spectroscopies UV-visible.

I.3.1 Caractérisations optiques

Le spectrophotomètre UV-Visible permet de visualiser le spectre d'absorption des NPs dans le domaine de visible et définir le pic d'absorption pour les nanoparticules de différentes tailles. Les spectres UV visibles ont été enregistrés avec un spectrophotomètre à matrice de diodes Hewlett Packard 8452A.

I.3.2 Caractérisations structurales

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil fondamental pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Cette technique permet en effet de déterminer

la morphologie, la taille, la polydispersité et la cristallinité des nanoparticules synthétisées. La détermination du diamètre moyen se fait par mesure manuelle du diamètre avec logiciel Image G. La microscopie électronique à transmission (TEM) utilisée est une machine Hitachi H-7000, fonctionnant à une tension d'accélération de 75 kV.

I.4 Les résultats de caractérisations des nanoparticules d'Argent

Les caractérisations des NPs d'Ag confirment l'échelle nanométrique, la forme et la nature cristalline des nanoparticules et des agrégats des NPs d'argent élaborées. L'analyse élémentaire confirme la pureté des nanoparticules d'Ag élaborées et la réactivité de leurs surfaces spécifiques à travers le phénomène de résonance des plasmons de surface. L'étude optique par la spectroscopie UV-visible témoigne la formation des NPs d'Ag métallique ainsi que l'existence des ions d'argent et des agrégats d'argent ionique. La fonction d'autocorrélation mesurée par la diffusion dynamique de la lumière montre un caractère monodispersé des NPs d'Ag. Plusieurs études démontrent l'effet des réactifs sur la forme et la taille des nanoparticules [131]. La figure III.3 montre les spectres d'absorption UV-vis des particules NPs d'Ag dans l'eau. Le pic d'absorbance des nanoparticules est passé de 410 à 470 nm, ce qui correspond à l'absorption et à la diffusion des nanoparticules. La largeur à mihauteur (FWHM) des spectres augmente avec l'augmentation de la taille des particules, ce qui peut être un effet d'agrégation dans les suspensions.



Figure III. 3 : Spectres d'absorption UV-vis des NPs, Ag préparés avec différentes tailles dans l'eau.

La forme et la taille des nanoparticules d'argent ont été déterminées par TEM. Les nanoparticules NPs, Ag telles que préparés avaient une forme sphérique et des diamètres relativement uniformes, comme le montre la figure III.4. Les tailles moyennes des NPs, Ag sont d'environ 10 ± 2 , 20 ± 2 , 30 ± 2 ,5, 40 ± 2 , 50 ± 3 et 70 ± 5 nm, respectivement. La plupart des nanoparticules NPs, Ag ont une forme sphérique et une taille mono-disperse.

Chapitre III. Méthodes et contexte d'approche expérimentale / Elaboration et caractérisation des cellules solaires organiques.





Figure III. 4 : Images TEM et les organigrammes, pour les nanoparticules d'argent ont différentes taille (a) 10 ± 2 (b) 20 ± 2 , (c) 30 ± 2.5 , (d) 40 ± 3 , (e) 50 ± 5 nm et (f) 70 ± 5 nm.

II. Techniques et méthodes utilisées dans la réalisation et la caractérisation des cellules solaires organiques

II.1 Matériels et méthodes de dépôt

Plusieurs techniques de dépôts ont été utilisées lors de ce travail, en fonction de la nature des matériaux ou de leurs disponibilités. La plupart des matériaux liquides sont déposés par enduction centrifuge. L'électrode d'Argent et la couche de MoO_3 ont été déposées par évaporation sous-vide.

II.1.1 Dépôt par enduction centrifuge (Spin Coating)

Le dépôt par enduction centrifuge (spin coating) est une technique utilisée au départ pour déposer des résines photosensibles en microélectronique. Cette technique de dépôt par voie liquide, s'est rapidement imposée dans le domaine des CSOs, principalement à l'échelle du laboratoire, car elle permet de déposer des couches de faible épaisseur en jouant sur la dépendance épaisseur/paramètres de rotation (accélération, vitesse de rotation, temps de rotation). Elle permet également de contrôler la rugosité d'une couche et sa morphologie dans le cas d'un mélange de plusieurs matériaux. Le principe de fonctionnement de l'enduction centrifuge peut être décomposé en trois grandes phases :

- ✓ La première phase consiste à déposer le matériau organique en solution sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une pipette. Le substrat est fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration.
- ✓ La deuxième phase consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat, couvert de solution, jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se repartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge.
- ✓ La troisième phase s'effectue à vitesse constante. Elle permet l'évaporation du solvant. Les traces de solvant résiduel sont éliminées.

L'épaisseur dépend essentiellement de la concentration et de la vitesse de rotation selon la relation :

$$L \propto \frac{C^2}{\sqrt{\Omega}}$$
 III. (1)

Où Ω est la vitesse de rotation, c la concentration de la solution et L est l'épaisseur.

La centrifugation peut être réalisée par rotation à vitesse constante ou bien faire appel à des programmes plus complexes impliquant des paliers de durée variable à différentes vitesses de rotation.



Figure III. 5 : Image de l appareil et le principe du procède spin coating (a) dispersion de la solution sur le substrat, (b) solution diluée, comme substrat (c) film formé en fin de centrifugation, le solvant résiduel s'évapore.

II.1.2 La technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est un procède de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Différents mécanismes physiques permettent de générer les espèces qui constituent le dépôt, la figure III.6 illustre le principe de ce procédé. Cette méthode consiste simplement à évaporer le matériau à déposer dans un creuset sous vide, en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un

filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. Le premier procédé sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute, Le dépôt de l'électrode métallique, de l'argent dans notre cas, est effectué par la technique dite d'évaporation thermique sous vide dans un bâti placé en atmosphère inerte et sous une pression avoisinant les 1×10^{-6} bar lors des dépôts.



Figure III. 6: Principe du procèdé PVD.

II. 2. Techniques et méthodes de caractérisations

II. 2. 1 Caractérisation électrique I(V)

Les courbes courant-tension I(V) sont obtenues à l'aide d'un appareil Keithley 4200, qui permet de mesurer la différence de potentiel appliquée au dispositif. Pour faire la mesure, on éclaire la cellule grâce à un simulateur solaire AM1.5, et on relie une source de tension qui effectue un balayage en tension. Pour obtenir une irradiance équivalente à une masse d'air AM1.5 (100 mW.cm²), on fait un calibrage de l'irradiance du simulateur solaire à l'aide d'une cellule référence à base de silicium. A chaque tension appliquée, on mesure l'intensité du courant produit par la cellule, qui est communiqué au système d'acquisition. Le logiciel Carac IV permet d'obtenir la caractéristique courant tension d'une cellule sous éclairement ou à l'obscurité ; qui mesure le courant généré par la cellule en fonction de la tension appliquée à ses bornes (entre -2V et 2V, avec un pas de 2 mV). On enregistre d'abord les courbes dans le noir, puis sous illumination. Les quatre cellules sont caractérisées successivement afin d'obtenir une valeur moyenne des grandeurs caractéristiques, la tension de circuit ouvert (V_{CO}), la densité de courant de court-circuit (Jcc), le facteur de forme (FF), le rendement de conversion (η) et les résistances séries et parallèles (Rs et Rp).



Figure III. 7 : Photo Keithley 2400 measurement source et le simulateur solaire.

II. 2. 2 Caractérisation spectrale

La mesure du rendement interne et du rendement quantique externe (EQE) permet d'avoir la réponse du dispositif photovoltaïque et de quantifier le nombre de photons convertis en électrons à chaque longueur d'onde λ . Le faisceau provenant de la source est focalisé sur la surface active de la cellule à tester, après avoir passé dans un monochromateur. Le détecteur synchrone (pico-ampèremètre) mesure le signal électrique à chaque longueur d'onde par le dispositif qui à son tour est retransmis au système d'acquisition. Le logiciel programmé en Labview permet de réaliser un balayage en longueur d'onde et ainsi d'obtenir la courbe EQE en fonction de la longueur d'onde λ . D'un point de vue formel, l'intégrale du spectre EQE sur l'irradiance solaire AM 1.5 permet d'évaluer le courant de court-circuit, que la cellule peut débiter sous éclairement selon la relation :

$$J_{cc} = q \int b(\lambda) . EQE(\lambda) . d\lambda \qquad III. (2)$$

Avec $b(\lambda)$ le flux de photons incidents déduit de l'irradiance standard du spectre AM 1.5, et q la charge élémentaire.

La figure (III.8b) représente l'image du banc de mesure disponible au laboratoire. La mesure se repose sur l'utilisation d'une détection synchrone permettant de ne détecter que le signal électrique modulé à la fréquence du signal optique (modulé à l'aide d'un hacheur). Ce type de montage permet d'obtenir un rapport signal sur bruit élevé, compte-tenu des faibles courants pouvant être délivrés à une longueur d'onde donnée par une cellule particulière (de quelques nA pour les régions du spectre où la couche active absorbe peu à quelques µA, pour les régions de forte absorption). Un spectre de calibration de la source lumineuse utilisée est réalisé à l'aide d'une photodiode au Silicium de réponse spectrale connue. Dans un second temps, le spectre de photocourant de la cellule à tester est enregistré et le spectre de

calibration, permet d'estimer le rendement quantique externe. Les mesures du rendement quantique externe ont été effectuées à l'aide d'un banc de mesure (QEX 7 (PV Measurement) système connecté à un ordinateur. Une interface personne-machine installée sur un ordinateur permet de contrôler le tout.



Figure III. 8 : (a) Schéma du banc de mesure EQE (b) Photo QEX 7 (PV Measurement) système.

II.2.3 Caractérisation optique

II. 2. 3 a) Le spectromètre UV-Visible

Pour les applications photovoltaïques, la spectroscopie d'absorption UV-visible est un des outils les plus efficaces pour déterminer les propriétés optiques et électriques. Ces propriétés apportent des informations sur la structure électronique des matériaux : largeur de bande interdite optique, type de transition (directe ou indirecte) entre les bandes mises en jeu, bord fondamental d'absorption (ou queues d'Urbach). Ces propriétés de la structure électronique influencent énormément les performances des cellules photovoltaïques. La technique UV-visble est intéressante dans le cas des dispositifs organiques à hétérojonction de volume en réseau interpénétré de P3HT :PCBM, sans ou avec NPs Ag, pour lesquels chaque

constituant apporte sa contribution pour absorber les photons, dans un domaine spectral particulier. La clé des performances des cellules photovoltaïques tient dans la capacité à absorber un maximum de lumière sur une gamme spectrale étendue. L'étude de l'absorption permet de comprendre les effets et les contributions des constituants de nos dispositifs pour mieux les optimiser. A l'aide du principe d'absorbance donné par la relation de Beer-Lambert.

$$A = \frac{\log I_0}{I} \qquad \text{III.}(3)$$

Avec I₀ l'intensité du rayon incident et I l'intensité résultante après avoir traversé la couche mince.

La figure (III.9 a) illustre le schéma de principe d'un spectromètre UV-Visible et l'image de spectroscopie UV- Visible Hewlett Packrd 8452A diode Array Spectrphotometer utilisé dans le laboratoire est présente sur la figure (III.9 b).



Figure III. 9 : (a) Schéma de principe d'un spectromètre UV-visible. (b) dispositif complet de la technique spectroscopie.

II. 2. 3 b) La spectroscopie par photoluminescence (PL).

Le principe de la photoluminescence (PL) consiste en l'excitation d'un échantillon à l'aide d'un faisceau laser, dont l'énergie des photons est supérieure à celle de la bande

interdite du matériau étudié. La photoluminescence est l'émission spontanée de lumière suite à la photo-excitation d'un matériau. En analyse PL, les spectres consistent à comparer l'émission d'un film mince de polymère ou un mélange d'une petite molécule par exemple. La trempe (quinching) observée des spectres dans le cas du mélange de matériaux donneur/accepteur et renseigne sur le transfert de charge du polymère à la petite molécule. En plus de sonder la dynamique de transfert de charges dans le mélange film mince, la méthode peut être utilisée pour évaluer comment les matériaux composites dans les films minces sont mélangés (séparation de phase) [132]. Le montage expérimental pour les mesures PL comprend un laser avec une longueur d'onde spécifiée (longueur d'onde d'excitation), qui sert à exciter la surface de l'échantillon. L'échantillon émet la photoluminescence caractéristique, à travers une lentille mesurée par un spectromètre. La spectroscopie PL peut également fournir des informations importantes relatives aux processus de recombinaison dans la couche active des CSOs [133]. La figure III.10 montre un exemple expérimental de configuration pour les mesures du spectre PL.



Figure III. 10 : Configuration expérimentale pour les mesures du spectre de photoluminescence.

II.2.4 La caractérisation structurelle

II.2.4.a) Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique, notée AFM (Atomic Force Microscopy), est une technique de microscopie à sonde locale (champ proche) de haute résolution qui permet, entre autres, d'acquérir des images tridimensionnelles de la surface d'un matériau à l'échelle atomique. Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique est basé sur la détection de faibles forces inter-atomiques (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui s'exercent entre les atomes d'une pointe fine (sonde) associée à un levier (cantilever) de constante de raideur fixée et la surface d'un échantillon, se situe à une distance de quelques nanomètres. Cette technique de mesure permet également de visualiser la surface des couches de ZnO dopées par les nanoparticules Ag et la couche active P3HT : PCBM, mais de manière quantitative ; C'est-à-dire que l'on peut obtenir la valeur moyenne RMS (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. Cette valeur RMS est en fait la

moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope. La figure (III.11 a,b) représente le schéma de principe d'un microscope à force atomique, schéma de l'ensemble support du porte pointe, porte pointe et pointe. La figure III.12 illustre l'image du dispositif complet de la technique de caractérisation AFM Veeco IIIa.



Figure III. 11 : (a) Schéma de principe d'un microscope à force atomique, (b) Schéma de l'ensemble support du porte pointe, porte pointe et pointe



Figure III. 12 : Dispositif complet de la technique de caractérisation AFM Veeco IIIa.

II.2.4.b) Microscopie Électronique en Transmission

Le microscope électronique en transmission (MET) ou Transmission Electron Microscopy (TEM) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince afin d'observer la morphologie (taille, forme et, cristallinité) des NPs. Le principe de la microscopie MET consiste à placer un échantillon sous un faisceau d'électrons (émis par un canon d'électrons) et à concentrer ce faisceau sur l'échantillon en utilisant un système de lentille électromagnétique qui, après avoir traversé l'échantillon et les atomes qui le composent, génère différentes sortes de rayonnement. Dans la plupart des cas, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur qui transforme le signal en images optique. La préparation des échantillons est, simple, le support est une grille de cuivre d'environ 3 mm de diamètre, recouverte d'un film mince de carbone

amorphe. Deux gouttes de solution de nanoparticules dispersées dans un solvant apolaire, sont déposées sur cette grille, elle même placée sur un papier absorbant. Le solvant drainé, s'évapore et laisse les nanoparticules sur la membrane de carbone.

II.2.4.c) La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (θ , 2 θ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre. Cette technique nous permet d'identifier et de quantifier des phases cristallines, de déterminer des structures cristallines, d'observer in situ des transformations structurales et microstructurales en fonction de plusieurs paramètres la température, l'atmosphère, la pression et du potentiel électrochimique de l'échantillon. Le procèdé expérimentale diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons est le Xpert Pro Phillips powder X-ray diffractometer with Cobalt xray tube (λ =1.54 Å), Iron filter, graphite crystal monochromatique. La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de 2 θ avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données. En suite, nous donne un diffractogramme, seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en prévélligeant certaines directions suivant la loi de Bragg [134].

 $2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda$ III. (4)

d_{hkl} : Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille

 λ : Longueur d'onde de rayonnement x incident (λ = 1.54 Å correspondant à la raies K α du cuivre).

n: L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

 θ : L'angle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour la quelle un plan (hkl) vérifie la loi de Bragg sont révélées par le détecteur qui va les transmettre à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire (2 θ). L'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées. La géométrie DRX d'une couche mince et le diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X au laboratoire sont présentés à la figure (III. 13 a, b), respectivement.





II.2.5 Mesure d'épaisseur

La mesure de l'épaisseur est effectuée avec un profil-mètre de type DEKTAK IIA, en scannant mécaniquement la surface d'un échantillon par une pointe. Pour effectuer la mesure, le film est rayé avec un cutter, afin de créer un canal ayant l'épaisseur du film. La pointe est déposée au voisinage de la rayure. Le scanning de la surface permet d'obtenir le profil de la surface, et par conséquent, l'épaisseur de la couche. La pression de la pointe doit être bien réglée, ni trop forte ni trop faible, afin d'assurer une bonne qualité des mesures.



Figure III. 14 : Schéma d'un trait sur un échantillon pour mesurer l'épaisseur d'une couche de matériau.

III. Mise en œuvre des dispositifs

III.1. La boite à gants

La boite à gant (figure III.15) est destinée à la manipulation de produits chimiques sensibles à l'oxygène et à l'eau. Elle fonctionne en circuit fermé d'atmosphère inerte d'argon et en suppression par apport à l'extérieur (100 à 300 Pa), afin de protéger les produits à l'intérieur de l'enceinte de l'atmosphère extérieure. La boite à gants est reliée à un module de purification du gaz neutre de manière continue. Afin d'éliminer l'eau et l'oxygène, le module est équipé d'une pompe à vide, d'un ventilateur, d'electro-vannes et d'un analyseur de concentration (en O_2 et en H_2O). Un écran permet d'afficher cette concentration. Elles sont généralement de 1.5 ppm en O_2 et de 1 ppm en H_2O .



Figure III. 15 : Image de la boite à gant.

III.2. Elaboration des cellules solaires organiques (CSOs)

La fabrication des cellules photovoltaïques nécessite des paramètres cruciaux permettant d'altérer sur les performances caractérisant ces cellules et aboutir à des résultats reproductibles, l'environnement de leur réalisation ainsi que les techniques de dépôt. Dans cet ordre d'idées, les étapes de préparation préalables des substrats seront décrites. Les composants que nous avons réalisés tout au long de ce travail sont basés sur une couche active à hétérojonction volumique à base de P3HT:PCBM. Ces couches sont déposées à la tournette sur des substrats de verre/ITO/ZnO, couvertes d'une électrode métallique d'Ag déposée par évaporation sous vide. Les détails expérimentaux sont décrits dans cette section. Afin d'évaluer les performances photovoltaïques des cellules, nous avons réalisé des cellules complètes, que nous avons ensuite testé lors des mesures des caractéristiques courant-tension. Un dispositif typique est fabriqué sur un substrat de verre et contient quatre CSOs de 6 mm² de surface active.

III.2. 1 Nettoyage des lames d'ITO

Les substrats utilisés sont des plaques de verre de 2 cm par 2.5 cm sur une épaisseur de 1 mm. Ils sont recouverts d'une fine couche d'ITO mesurant 135 nm d'épaisseur. Le substrat d'ITO est déposé selon un motif présenté en figure III.16, permettant la création de quatre cellules identiques.



Figure III. 16 : Représentation d'un substrat du verre recouvert d'un motif ITO.

Les échantillons sont ensuite nettoyés par un bain ultrasons dans une série de solvants, y compris le toluène, l'acétone, l'éthanol, l'isopropanol, l'eau distillée et l'eau désionisée, pendant 10 minutes chacun. Après le nettoyage par ultrasons, les échantillons sont séchés par soufflage à l'air comprimé et chauffés à 110°C sur une plaque chaude pour évaporer complètement tout résidu de solvant. Ensuite, les échantillons sont laissés de côté dans une boîte de Pétri, et placé dans un nettoyeur à plasma cleaning.

III.2. 1 a) Nettoyage au plasma

Le nettoyage au plasma est largement accepté comme méthode efficace pour modifier la surface de l'ITO [135,136], afin de nettoyer les impuretés organiques formées pendant l'élaboration ou les autres étapes de traitement, et d'améliorer la propriété hydrophile pour un meilleur revêtement de la couche de polymère. Le nettoyage au plasma est supposé favorable pour la surface de ZnO, avec l'élimination des composés organiques sont restés de la décomposition du précurseur et du nettoyage organique en solution.



Figure III. 17 : Substrat verre ITO (a) Vue de dessus et (b) Vue transversale.

III.2. 2 Préparation et dépôt de la solution de ZnO

Les couches d'oxyde de zinc, en tant que couches interfaciales sont largement utilisés dans les cellules solaires en raison de leur haute stabilité chimique, surface texturée, grande transparence dans la région visible et haute conductivité [137]. Le dépôt de couches minces de ZnO de haute qualité est rapporté en utilisant, plusieurs techniques, telles que l'évaporation réactive, la pulvérisation cathodique, dépôt AALD, dépôt chimique en phase vapeur, pyrolyse

par pulvérisation, méthode sol-gel et dépôt électrochimique[138,139]. Bien que ces techniques aboutissent à une production différente de couches de ZnO, leur applications dans la fabrication de cellules solaires est requise par les architectures de dispositifs.

III.2. 2 a) Préparation de la solution ZnO

La solution de ZnO est est préparé avec du Zinc acetate dihydrate $(Zn (CH_3COO)_2 \cdot (H_2O)_2)$, du 2-méthoxyéthanol et de l'éthanolamine (de Sigma Aldrich) en tant que produit de départ, solvant et stabilisant, respectivement. Initialement, 5 ml de solution ZnO sont préparés en ajoutant 4,8 ml de 2-méthoxyéthanol, 0,2 ml d'éthanolamine et 0,5g d'acétate de zinc dihydraté dans un petit flacon en verre le tout est met pour l'agitation avec un agitateur magnétique pendant 12 h heures à 60°C. Enfin, un vieillissement pendant 24 heures pour donner une solution claire et homogène.





III.2. 2 b) Dépôt de la couche ZnO par méthode spin coating

On dépose les solutions de ZnO et ZnO :Ag NPs à la tournette, afin d'obtenir des films transparents ayant une épaisseur approximative de 30 nm. Les paramètres de la tournette pour obtenir l'épaisseur désirée sont :

- ✓ Une vitesse de 3500 tours par minute
- ✓ Une accélération de 1750 tr/min².
- \checkmark La durée de rotation est de 40s.

On procède au nettoyage de contact anode cathode à l'aide d'un coton-tige plat imbibé pour enlever les traces de ZnO. Ensuite, les films sont directement placés sur la plaque chauffante et chauffés à 200° C pendant 30 min. Afin d'éliminer les traces éventuelles de solvant.



Figure III. 19 : Dépôt à la tournette de la couche de ZnO : Ag NPs (a) vue de dessus (b) vue transversale.

III.2. 3 Dépôt de la couche active

Pour le dépôt de la couche active, qui est une hétérojonction en volume P3HT: PCBM, une solution est réalisée en mélangeant 20mg/ml, de P3HT et 16 mg/ml, de PCBM dans 1ml de Di chlorobenzène (DCB) et agiter avec un agitateur magnétique pendant 12 heures. La solution résultante est sensible à la lumière, à l'oxygène et à l'humidité. Donc, il est scellé avec de paraffine et recouvert d'une feuille d'Aluminium pendant le stockage. Après que la solution a été agité, il est filtré à l'aide d'une seringue et d'un filtre à seringue (40 um), et déposé à l'aide d'une pipette sur l'échantillon ITO/ZnO, puis centrifugé à 600 rpm pendant 60 secondes. Les paramètres de dépôt à la tournette sont cruciaux, car ils conditionnent l'épaisseur de la couche active. Enfin, l'échantillon est recuit à 110°C pour 10 min. L'ensemble du processus, y compris le filtrage, le spin coating et le recuit devrait être fait dans une boîte à gants d'azote avant d'effectuer la métallisation de la cathode. Enfin, on nettoyai à nouveau la reprise de contact anode cathode à l'aide d'un coton-tige plat imbibé pour enlever les traces de la matière organique.





III.2. 4 Dépôt des couches de MoO₃ et Ag

Ce système PVD permet le dépôt respectif de deux matériaux sans interruption. Pour le l'électrode supérieure (l'anode), une couche de transport de trou à grand travail de sortie (HTL) est d'abord déposée. Dans notre cas, on a utilisé une fine couche d'oxyde de molybdène (MoO₃) de 5 nm d'épaisseur, le réactif utilisé est disponible sous forme de poudre. Après le dépôt de la couche transport de trou, une couche d'argent d'épaisseur 100 nm est déposée. Le substrat d'argent est disponible sous forme de fil de diamètre de 2 mm, coupé en segments d'environ 5 mm de longueur; ces segments sont placés dans un petit creuset. Le système PVD

dispose d'une pompe turbo-moléculaire soutenue par une pompe primaire, le processus de dépôt peut commencer une fois un vide de 10^{-6} m Bar est atteint. Le port d'échantillons a une capacité de 8 échantillons. Un masque d'électrode spécialement conçu pour la forme souhaitée de l'électrode et ensuite placé sur le support, sur les diapositives. La forme de l'électrode supérieure couramment utilisée est représentée par les zones de têtards gris (la figure III.21). La surface de l'électrode produite est d'environ 0,06 cm². Le masque utilisé dans cette manipulation permet d'avoir quatre modules de cellules donc quatre surfaces actives sur le même substrat. Une fois le dépôt terminé, la chambre à vide est ventilée avec de l'azote, et les échantillons sont retirés du système.



Figure III. 21 : (a) Dépôt des contacts arrières (anode) par évaporation sous vide (b) Vue de dessus et (c) Vue transversale.



Figure III. 22: (a) Alignement du niveau d'énergie, (b) image des cellules solaires élaborées.

III.3. L'effet de la couche interfaciale ZnO pour les cellules solaires organiques

Dans les cellules solaires organiques inversées, la nature de la collecte des charges est inversée, un métal à grand travail de sortie, comme Au ou Ag, utilisés comme une anode tandis que la cathode est composée d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO). L'utilisation de matériaux d'interface comme les métaux oxydés tels que TiO₂, ZnO [140,141], a été effectuée afin d'améliorer l'efficacité des dispositifs CSOs. L'oxyde métallique le plus approprié dans la structure inversée est l'oxyde de zinc (ZnO) en raison de sa mobilité électronique relativement élevée, de sa stabilité environnementale et de sa transparence élevée. De plus, ce matériau peut créer un contact ohmique avec P3HT: PCBM dans une structure inversée. La couche ZnO permet la facilité du transfert d'électrons étant donné que le bord de la bande de conduction du ZnO (-4,4 eV) se situe entre le bord de la bande de conduction de l'ITO (-4,7 eV) et le plus faible niveau énergétique dans l'orbite moléculaire inoccupée (LUMO) (-3,7 eV) de PCBM. Dans cette section de travail on va étudier les caractéristiques de la couche de ZnO de taille de 30 nm déposé sur un substrat de verre/ITO.

III.3.1 Etude des films de ZnO dépose sur verre/ITO

III.3.1 a) Absorption

La couche de ZnO est transparente comme le montre la figure III.23, son spectre d'absorption est constant dans la région du visible, ceci peut être induit par le processus de réforme du nanocristallin ZnO. La transparence de la couche de blocage est importante pour garantir une intensité lumineuse appropriée atteignant la couche photo-active organique dans la cellule, pour une intensité lumineuse élevée et l'excitation photo-générée. La bande interdite optique de la couche la plus mince de ZnO (30 nm) est estimée à environ 375 nm (3,3 eV).



Figure III. 23 : Spectre d'absorption de la couche de ZnO.

III.3.1 b) Cristallinité (XRD)

La caractérisation structurale des couches minces a été effectuée en utilisant un diffractomètre de rayon X (XRD). La figure III. 24 montre le diagramme de diffraction des rayons X de films ZnO. Le spectre XRD de la couche de ZnO montre les positions des pics indiquent la formation de pics hexagonaux qui donne la structure cristalline de wurtzite avec

trois orientations préférées (1 0 0) (0 0 2) et (10 1), qui sont en très bon accord avec la norme JCPDS (N0-36-1451). Ces trois sommets ont confirmé qu'il ne s'agit pas de phase secondaire. Les pics de diffraction obtenus sont forts et étroits, ce qui indique la couche de ZnO à une bonne cristallinité. Ceci suggère une structure cristalline bien définie pour les principales couches de notre dispositif.



Figure III. 24: Spectre DRX de la couche ZnO.

III.3.1 c) L'analyse morphologique

La morphologie de la couche de ZnO déposée par spin coating sur le substrat d'ITO a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) en mode contact (Taiping mode). Le film de ZnO d'épaisseur de 30 nm avec un recuit de 200°C est continu et dense avec une rugosité de 3.05 nm (figure III.25). On peu suggérer sous l'effet du recuit, l'énergie transmise aux particules de ZnO leurs permet de se réorganiser à la surface pour trouver un état de stabilité et une structure homogène.



Figure III. 25 : Images AFM 2D et 3 D de l'échantillon ITO/ZnO et la valeur de rugosité.

III.3. 2 Etude des couches interfaciales de ZnO insérées dans les CSOs complètes

En raison de ses propriétés intéressantes, Le ZnO s'impose aujourd'hui comme l'un des matériaux les mieux adaptés aux couches interfaciales cathodiques appliquées dans les cellules photovoltaïques organiques (conventionnelles et inverses) [142]. Cela est dû à ses propriétés intrinsèques : la bonne stabilité chimique, le travail d'extraction correspondant aux niveaux d'énergie de la couche active à base de P3HT : PCBM, les caractéristiques optiques favorables: bonne transparence et absorption des photons dans la zone d'émission des ultraviolets et la forte conductivité électrique [143, 144]. Ces propriétés permettent une large utilisation de ZnO comme couche intefaciale conductrice d'électrons coté cathode au sein des cellules inversées. Pour comprendre le rôle de la couche de ZnO entre l'électrode ITO et la couche active.

III.3.2 a) Analyse par absorption

La figure III.26 montre les spectres UV-Vis des couches P3HT : PCBM et ZnO/ P3HT : PCBM. Ces spectres se ressemblent étroitement, mais l'absorption excessive de photons est clairement visible à une longueur d'onde inférieure à 328 nm, c'est-à-dire une tendance croissante de l'absorption avec la couche de ZnO. Comme il s'agit d'un semi-conducteur d'oxyde métallique à large bande interdite (~3,34 eV) [145], la couche de ZnO absorbe les rayons UV. Une forte absorption, observée dans la région visible avec des pics intenses s'est produite à environ 518 et 550 nm (émission verte visible), correspond à la transition π - π * en P3HT tout en étant associé à la formation d'excitons avec les phonons [146]. Les spectres des films ZnO/P3HT : PCBM et P3HT : PCBM montrent les bandes d'absorption du mélange et du ZnO qui se chevauchent. Les deux exposent une épaule pointue à 602 nm, correspondant à une caractéristique vibronique, qui est attribuée à l'épaulement ordonné de structure du polymère conjugué et interaction à l'intérieur de la matrice [147].



Figure III. 26 : Spectres d'absorption des couches de P3HT : PCBM et ZnO/ P3HT : PCBM.

III.3.2 b) Caractéristique courant-tension J (V)

On observe que pour le dispositif de référence (ITO/P3HT: PCBM /MoO3/Ag), les caractéristiques courant-tension J(V) montrent de faibles performances de dispositif. Cela peut être dû à un mauvais contact à l'interface de la couche active avec l'électrode ITO. De plus, la couche active a probablement une surface rugueuse à cause des traces de solvants, ce qui empêche le transport de charge et réduit les performances du dispositif. La figure III.27 montre les caractéristiques J(V) de la cellule référence et ITO/ZnO/P3HT : PCBM/ MoO3/ Ag. Les performances des positifs sont présentées dans le tableau III.1. L'ajout d'une couche de ZnO en tant que couche d'extraction d'électrons améliore le rendement de la cellule. Il a été constaté que la résistance série (Rs), diminue de 20.01 Ωcm^2 à 18.43 Ωcm^2 , alors qu'il y a une augmentation de la résistance parallèle (Rp), passant de 689.40 Ωcm^2 jusqu'au 895.40 Ωcm^2 , ce qui montre l'amélioration des performances ; le rendement PCE qui passe de 1.57 % à 2,19%. Cette progression peut s'expliquer par l'amélioration des contacts ou/et des transferts de charge entre la couche interfaciale ZnO et la couche active P3HT:PCBM.

Device	Vco(V)	Jcc (mA cm ⁻²)	FF (%)	$Rs(\Omega cm^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE%
Sans ZnO	0.48	-6.46	50.69	20.01	689.40	1.57
Avec ZnO	0.54	-7.90	51.49	18.43	875.40	2.19

Tableau III. 1 : Les paramètres des cellules avec et sans couche de ZnO.



Figure III. 27 : Caractéristiques J(V) des cellules avec et sans la couche de ZnO (a) Sous éclairement (b) Dans l'obscurité.

III.3. 2.c) Le spectre de conversion quantique externe (EQE)

L'efficacité de conversion quantique externe (EQE) a été mesurée après les mesures J(V). Comme le montre la figure III.28, la réponse spectrale de dispositif montre une augmentation considérable d'EQE en raison d'une plus grande dissociation des porteurs de charge à 550 nm. L'importante valeur de EQE due à la présence de la couche de ZnO peut s'expliquer par une bonne récolte de la lumière, une meilleure séparation et transfert de

charges, d'où une amélioration du courant à l'interface ZnO/P3HT : PCBM, où la couche de ZnO se comporte comme une fenêtre lumineuse et une couche porteuse de charge. Le résultat est largement en accord avec ceux donnée dans la réference [148].



Figure III. 28 : Spectres de conversion quantique externe (EQE) sans et avec la couche de ZnO.

III.3.3 Optimisation des paramètres de la couche de ZnO

III.3.3 a) Effet de l'épaisseur du ZnO sur les performances des CSOs

Les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires inversées avec des couches de ZnO ont été examinées dans cette partie, pour étudier l'effet de l'épaisseur de la couche ZnO allant de 20 à 70 nm sur les performances des CSOs. Nous avons étudié les caractéristiques J(V) de toutes les cellules sous éclairement AM 1.5. Les spectres mesurés sous sont présentés en figure III. 29, tandis que les paramètres des cellules sont résumés dans le tableau III. 2. Les meilleures caractéristiques sous éclairement sont obtenues pour les dispositifs avec une épaisseur de film ZnO de l'ordre de 30 nm cela est peut-être lié à l'effet de transport de charge et la morphologie sur l'extraction de charges. Ces dispositifs présentent un rendement de 2,22 % est un FF le plus élevé, soit 52 %, ce qui donne une amélioration de l'extraction de charges et par conséquent le meilleur rendement de conversion, qui est en corrélation avec la morphologie et l'efficacité de régénération des porteurs. Ces changements dans les valeurs du facteur de forme sont directement liées à la perte dans le transport charge à l'interface. La rugosité des couches sur des substrats d'ITO peut aider à une meilleure adhérence du mélange P3HT:PCBM et peut entraîner une diminution de la résistance en série. Ces résultats démontrent une relation complexe entre l'épaisseur et morphologie des couches, et les performances du dispositif.

Device	Vco(V)	Jcc(mA cm ⁻²)	FF(%)	$Rs(\Omega cm^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE(%)
20 nm	0.53	-7.67	51.03	18.85	491.40	2.07
30 nm	0.55	-7.82	51.58	18.00	871.20	2.22
50 nm	0.51	-8.19	51.14	14.65	314.40	2.13
70 nm	0.50	-8.24	50.12	15.73	300.00	2.06

Tableau III.2 : Les performances des cellules solaires avec différentes épaisseurs de couche de ZnO.



Figure III. 29: Caractéristiques J(V) pour différents épaisseur de la couche de ZnO.

✓ L'analyse morphologique AFM pour différentes épaisseurs

La figure III.30 montre les images topographiques de la couche de ZnO de différentes épaisseurs déposées sur le substrat ITO. Les valeurs de rugosité moyenne RMS de ces couches sont 4,25 ; 3,60 ; 3.21 et 2.98 nm pour les films ZnO d'épaisseur 70, 50, 30 et 20 nm respectivement. Ces images illustrent clairement l'effet de l'épaisseur des couches sur la morphologie qui pourrait jouer un rôle important pour la collecte des charges dans les cellules solaires. Alors que les films ZnO de 70 nm d'épaisseur présentent des caractéristiques légèrement allongées, la structure devient beaucoup plus fine pour les films d'une épaisseur de 20 et 30 nm. Ainsi, élucider collectivement le rôle de l'épaisseur de la couche de ZnO sur la morphologie et rugosité, où les couches d'une épaisseur de 30 nm présentent le moins d'irrégularités rugosité et une microstructure plus dense. L'impact de l'épaisseur sur l'évolution de la morphologie pilotée [149].
Épaisseurs de ZnO (nm)	La rugosité RMS (nm)
20 nm	2.98
30 nm	3.21
50 nm	3.60
70 nm	4.25

Tableau III. 3 : La rugosité des couches de ZnO à différentes épaisseurs.





III.3.3 b) Effet de recuit de la couche de ZnO

Pour utiliser l'oxyde de zinc dans les dispositifs photovoltaïques, la couche doit avoir une orientation cristalline nécessitant un recuit à une certaine température pour avoir de meilleurs rendements pour les CSOs. Les caractéristiques J(V) des dispositifs fabriqués étaient analysées sous éclairement afin d'étudier l'effet des couches de ZnO préparées à différentes températures de recuit, comme illustrée à la figure III.31. Les dispositifs réalisés à l'aide de film de ZnO recuit à 100 °C présente les faibles rendements de dispositifs. L'énergie du niveau de conduction du ZnO recuit à 100 °C n'est pas adapté pour le transfert de charge des molécules de PCBM ; en fait, en extrapolant les niveaux d'énergie des films de ZnO traitées à différentes températures [150,151], à la température à 100° C de l'énergie de niveau de conduction du ZnO est supérieur au niveau LUMO du fullerène utilisé ce qui indique l'absence de transport de charge, l'extraction d'électrons et la mobilité des électrons dans la couche de ZnO. Ce ci mène à des faibles performances photovoltaïques pour ces dispositifs. Le meilleur rendement a été obtenu pour le dispositif avec la couche de ZnO recuit à 200 °C. La densité de courant de court-circuit passe de -6.14 à 7.74 mA/cm², Comme indiqué ci-dessus. Avec l'augmentation de la température du recuit, la transmittance de la couche ZnO augmente : ainsi, la lumière qui atteint la couche photoactive est améliorée pour toutes les cellules. Les performances des dispositifs fabriqués avec du ZnO recuit à différentes températures sont résumées en tableau III.4. Le facteur de forme montre une amélioration pour les cellules avec ZnO recuit à 150 et 200°C. La faible résistance parallèle (Rp) et des valeurs élevées de résistance en série (Rs) reflètent des bons contacts à l'interface ZnO/couche active.

 Tableau III. 4 : Les performances des cellules solaires avec différentes températures de recuits de couche de ZnO

Device	Vco(V)	Jcc(mA cm ⁻²)	FF(%)	$Rs(\Omega cm^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE%
100 °C	0.52	-7.44	50.19	20.40	621.64	1.94
150 °C	0.52	-7.67	51.69	17.73	510.33	2.06
200 °C	0.52	-7.92	53.72	17.18	555.81	2.20





III.4 Optimisation de la couche active P3HT : PCBM

Les cellules photovoltaïques organiques basées sur la technologie le polymèrefullerène sont principalement intéressantes en raison de leur production simple. À cet égard, le mélange P3HT : PCBM représente un mélange optimisé du polymère conjugué en tant que donneur et le fullerène comme accepteur. De nombreuses études ont montré que le P3HT offre un avantage supplémentaire tendance à s'auto-organiser, ce qui permet de contrôler la morphologie du mélange et faire varier les conditions de traitement [152,153] Dans cette section, des expériences sont menées pour optimiser la couche active P3HT: PCBM en modifiant les paramètres du processus de solution, les épaisseurs des couches et les procèdes de recuit. Dans cette section de travail on va optimise les paramètres de dépôt et recuit de la couche active (P3HT : PCBM).

III.4.1 Rapports massiques P3HT: PCBM

Le rapport massique de mélange des solutions doit être pris en compte. Des essais ont été réalisés pour optimiser le rapport P3HT: PCBM dans la solution de mélange utilisée afin d'améliorer les performances des dispositifs. Dans cette expérience, des solutions de mélange avec cinq rapports différents sont appliqués par centrifugation sur des substrats d'ITO/ZnO. Le rapport massique des solutions passe de 1: 0,4 à 1: 1,2 pour les mélanges, Les dispositifs sont assemblés et caractérisés, comme le montre la figure III.32. Des améliorations significatives ont été apportées aux résultats, en particulier sur Jcc, Vco et FF. La valeur de Jcc augmente de 5,80 mA/cm² à 7.75 mA/cm² et diminue à 6,32 mA/cm² avec le rapport massiques 1:1,2, car une augmentation de la quantité de PCBM dans les solutions conduit à une diminution de Jcc. Des tendances similaires apparaissent également pour le Vco et FF. On remarque que les meilleurs résultats de Vco et FF sont obtenus pour les dispositifs avec la composition en rapport massique 1: 0,8 pour les mélanges des solutions. Il a été établi qu'un mélange assez homogène est obtenu pour des teneurs en PCBM allant jusqu'à 50% en poids, et qu'à forte teneur en PCBM, les domaines riches en PCBM commencent à se séparer [154]. En raison de mobilité électronique élevée dans le PCBM, les domaines riches en PCBM peuvent aider à la collecte de charges dans les mélanges, ce qui induit l'amélioration des performances du dispositif. Cependant, une nouvelle augmentation en PCBM induit une diminution de la collecte des porteurs de charge en raison de la recombinaison dans les domaines riches en PCBM trop élargis.

La figure (III.32 b) présentes, la courbe du rendement quantique du dispositif fabriqué avec différents rapports en masse de P3HT et PCBM. Il était tout à fait clair que les performances de dispositif diminuent avec l'augmentation ou la diminution de la concentration de l'accepteur de PCBM dans la composite P3HT. Avec différentes concentration de PCBM dans le P3HT, la formation de la structure cristalline dans le composite du film varié qui affecte les performances de la cellule. Il a été reporté que la concentration des clusters de PCBM et leurs taille sont en corrélation avec la quantité de PCBM continue dans le mélange [155] La croissance des nano-cristaux de PCBM conduisent à la formation de chemins de percolation, améliorant ainsi le courant photoélectrique et les performances globales de dispositifs. Au-delà d'une certaine concentration, les nano-cristaux de PCBM fournissent une contrainte mécanique sur l'électrode métallique, ce qui peut endommager l'interface, ce qui entraîne une baisse des performances du dispositif. L'optimisation du rapport en masse des composite révèle le rôle joué par la morphologie pour les propriétés de transport dans les cellules solaires à base d'hétérojonction en P3HT : PCBM.

		▲			-	
Device	Vco(V)	$Jcc(mA cm^{-2})$	FF(%)	$Rs(\Omega cm^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE(%)
P3HT:PCBM	0.50	-5.94	51.50	17.81	782.42	1.53
(1:04)						
P3HT:PCBM	0.51	-6.41	51.59	16.48	487.87	1.68
(1:06)						
P3HT:PCBM	0.53	-7.83	52.90	14.99	780.33	2.19
(1:08)						
P3HT:PCBM	0.52	7.78	50.92	14.82	960.22	2.07
(1:1)						
P3HT:PCBM	0.52	-7.49	50.08	20.61	502.33	1.95
(1:1.2)						

 Tableau III. 5: Les paramètres des cellules pour différents rapport de masse de la couche active

 P3HT : PCBM.



Figure III. 32 : (a) Caractéristiques J(V) des cellules solaires pour différents rapport de masse de la couche active (b) spectres EQE des cellules solaires pour différents rapport de masse.

III.4.2 Effet de l'épaisseur des couches active P3HT: PCBM

Dans les cellules solaires organiques, 60% de l'intensité lumineuse pourrait être absorbée par la couche de P3HT : PCBM à une épaisseur de 100 nm au pic d'absorption de 500 à 650 nm. Après absorption de photons et dissociation exciton, les porteurs de charge libres doivent être collectés et transférés aux électrodes avant la recombinaison. En raison de la courte durée de diffusion des excitons, la possibilité d'extraction de charge est beaucoup plus élevée dans une couche mince. Ce qui est attribué à un faible taux de recombinaison au cours de transport de charge. De plus, la propriété de sélection du porteur de charge des couches de ZnO en cellules solaires inversées pourraient améliorer efficacement le transfert de charge et réduire la recombinaison à l'interface avec la couche active [156]. Donc, les performances des CSOs inversées peuvent être encore améliorées en optimisant l'épaisseur de la couche active pour une meilleure absorption et une bonne collecte de charges. Au départ, l'épaisseur croissante des films mélangés est considérée comme responsable de l'amélioration significative du Jcc et du rendement, en raison de l'absorption améliorée des photons et le taux de porteurs de charge consécutivement photogénéré. Alors que l'épaisseur de la couche active

augmente de 180 nm à 220 nm, il en résulte une légère baisse des performances du dispositif. Cela, pourrait s'expliquer par l'extraction de charge réduite due à l'épaisseur de la couche active. Des couches actives à base de mélange P3HT : PCBM avec quatre épaisseurs différentes sont disposées sur le substrat ITO/ZnO. En résumé des résultats, l'épaisseur optimisée pour la couche active est 180 nm, qui présente la meilleure efficacité pour les dispositifs. L'épaisseur de la couche de mélange est contrôlée par l'optimisation des paramètres de dépôt la solution du mélange: avec une concentration accrue de solution de P3HT de 20 mg / ml et 16 mg / ml, de PCBM, tandis que le rapport massique P3HT: PCBM reste constant à 1: 0,8. Les épaisseurs des couches de mélange sont mesurées avec du Dektak qui sont de (80, 120,180 et 220nm). Les spectres d'absorption des films sont mesurés par spectromètre UV-vis, et les performances du dispositif sont caractérisées par la caractérisation J(V). Comme le montre la figure III.34, l'absorption des cellules solaires a été fortement influencée par la l'épaisseur des couches active qui augmente avec l'épaisseur de la couche active, qui passe de 80 nm à 220 nm. Pour une longueur d'onde de 500 nm à 650nm, le pic d'absorption est principalement attribué à l'absorption de P3HT [157]. Cette dépendance à l'épaisseur de la couche de mélange suit la loi de Lambert-Beer, définie comme l'absorption de la lumière par rapport à la proportion de la matière à travers lequel la lumière passe [158].



Figure III. 33 : Spectres d'absorptions en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Les caractérisations J(V) sont effectuées sous illumination solaire de 100W/cm². Les valeurs moyennes sont données de calcul des cellules solaires. Les valeurs moyennes des paramètres représentant les performances des cellules solaires sont données dans le tableau III.6. Il est indiqué que l'épaisseur de la couche active influence considérablement les performances du dispositif. Le rendement et le courant Jcc augmentent avec l'épaisseur croissante de la couche active et leurs valeurs maximales sont de 2,19% et 7,83 mA/cm², respectivement sont obtenus pour les cellules avec la couche active d'épaisseur 180 nm. Cependant, même si l'épaisseur de la couche active augmente davantage, le rendement de conversion et Jcc diminue. Comme la tension Vco est principalement liée aux niveaux d'énergie du donneur : accepteur, cette valeur reste constante pour toutes les cellules.

Device	Vco(V)	Jcc(mA cm ⁻²)	FF(%)	$Rs(\Omega cm^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE%
80 nm	0.54	-5.82	49.63	24.96	1063.23	1.56
120 nm	0.53	-7.74	51.11	18.75	661.81	2.09
180 nm	0.53	-7.83	52.90	14.99	700.62	2.19
220 nm	0.51	-8.03	50.10	15.09	238.83	2.05

Tableau III. 6 : Les paramètres des cellules pour différentes épaisseurs de la couche active.



Figure III. 34 : Caractéristiques J (V) des cellules pour les différentes épaisseurs de la couche active.

III.4.3 L'effet de température de la couche active P3HT:PCBM

III.4.3 a) Procédé de recuit thermique

L'étape de recuit thermique des cellules solaires organiques est aujourd'hui une pratique courante dans tous les laboratoires. Deux processus de recuit différents pour les cellules solaires ont été fait. Un pré-recuit est effectué avant le dépôt de la couche MoO₃ et de l'électrode d'Ag par contact supérieur à 110 °C pendant 10 mn. Et un post-recuit est appliqué sur les cellules après un dépôt de contact supérieur à 140 °C pendant 10 minutes. De plus, une cellule sans recuit est présentée à titre de référence. Les courbes J(V) de tous les dispositifs illustrés sur la figure III.35 indiquent que le pré-recuit et le post-recuit peuvent améliorer les performances des cellules solaires. En appliquant les deux processus, une amélioration significative de l'efficacité de dispositifs, avec une valeur aussi élevée que 2.18 %, soit une augmentation de près de 20 % par rapport aux cellules sans recuit. Il a été démontrés qu'avec le recuit, les films P3HT améliorent la cristallisation et augmentent la mobilité des porteurs dans les cellules solaires photovoltaïques [159]. Le recuit des films à croissance lente pourrait principalement aider à enlever le solvant résiduel et de réduire le nombre de sites de piégeage pour un meilleur transport et une meilleure extraction des charges. Un autre potentiel positif

du processus de recuit est une morphologie de surface lisse obtenue des couches photoactives qui peut améliorer le contact couche organique / cathodique [160].

Device	Vco(V)	Jcc(mA cm ⁻²)	FF(%)	$Rs(\Omega cm^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE%
Sans recuit	0.55	-6.83	49.91	21.05	220.74	1,87
Pré recuit	0.57	-7.24	50.06	19.09	914.58	2.06
Pré et post recuit	0.57	-7.60	50.40	17.27	947.33	2.18

 Tableau III. 7 : Les paramètres des cellules sans et avec différent recuit.



Figure III. 35 : Caractéristiques J(V) des cellules sans recuit et avec prés et post recuit.

III.4.3 b) Température de recuit thermique de la couche active

Les films de P3HT : PCBM sont tous déposés par centrifugation à une vitesse de 600 tr/min pendant 50 s, suivis du recuit thermique à trois températures différentes 80; 110 et 130° C pendant 10 min et une cellule de référence sans recuit. La figure III.36 montre les caractéristiques J(V) sous éclairement des cellules ayant subi un recuit thermique après le dépôt de la couche active et les différents paramètres des dispositifs à savoir ; le courant de court-circuit Jcc, le facteur de forme FF, et PCE en fonction de différents températures de recuit, et sans recuit qui sont regroupés dans le tableau III.8. Les performances de la cellule dépendent fortement de la température de recuit. Pour les cellules à couches actives sans recuit, on remarque que leurs performances sont faible et présentent un rendement de 1.15% est un FF égal à 40.54 %. Les paramètres s'améliorent avec le recuit, les valeurs les plus élevées des cellules sont obtenues à 110° C, avec Jcc=8.60 mA/cm², FF=0.51 et PCE=2.20%. Cette amélioration peut être attribuée à l'élargissement de la zone d'interface donneuraccepteur induit par la couche P3HT: PCBM à lente croissance via le processus d'autoorganisation. Avec le recuit thermique, il a été démontré que les films P3HT améliorent la cristallisation et augmentent la mobilité des porteurs dans les cellules solaires photovoltaïques. Le recuit des films aide à enlever le solvant résiduel et réduit le nombre de

sites de piégeage pour un meilleur transport et une meilleure extraction des charges. Un autre potentiel positif du processus de recuit est une morphologie de surface lisse obtenue des couches photo-actives qui peut améliorer le contact couche active/cathode [151]. Pour le recuit à 130° C, on remarque que les performances diminuent. Les raisons de la baisse des performances des CSOs à structure ITO/ZnO/P3HT: PCBM/MoO3/Ag lors du recuit peuvent être multiples : i) recombinaison des porteurs de charge à l'interface et à la surface défauts au cours du processus de dépôt qui peuvent limiter le PCE [146] ; (ii) l'augmentation de la température de recuit peut provoquer la formation d'une couche d'oxydes à l'interface semiconducteur-métal [147]. Cette couche d'oxyde est électriquement isolante, ce qui crée une barrière de transport et éventuellement, dégrade les performances des CSOs.

			active.				
Device	Vco(V)	Jcc(mA cm ⁻²)	FF(%)	$Rs(\Omega cm^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE%	
Song magnit	0.40	5 70	40.54	22.06	400.02	1 1 5	

	;	active.			

Tableau III. 8 : Les paramètres des cellules avec différents temps de recuit de la couche

Sans recuit	0.49	5.79	40.34	52.90	400.92	1.15
Recuit à 80° C	0.50	-5.94	51.50	17.81	489.33	1.53
Recuit à 110°C	0.54	-7,94	51,48	17.58	782.47	2.20
Recuit à 130°C	0.53	-7.74	51.11	18.75	661.82	2.09





\checkmark La morphologie de la couche active avec différentes températures de recuit thermique

Les films P3HT:PCBM ont été déposés par la tournette sur les couches d'ITO/ZnO. Ces mesures ont été effectuées afin de présenter l'impact des différentes approches de cellule

sans et avec recuit thermique de couche active à 80°C, 110°C et 130°C sur les morphologies de surface des ces couches. Les images AFM indiquent l'état de surface avec une rugosité de surface 2.35 nm tandis que le recuit produit une augmentation de la rugosité de surface (figure III.37). Les images AFM enregistrées avant et après recuit de 80 et 110°C révèlent une augmentation de la rugosité attribuable à la ségrégation de phase entre les deux constituants du mélange qui présente une rugosité de 2.35 à 2.78 nm respectivement. Le recuit à 110 °C entraîne une surface de couche active plus rugueuse. La meilleure performance des dispositifs pour les surfaces polymères les plus rugueuses qui suggère une interface métal-polymère les plus adaptée aux bonnes performances des dispositifs.





III.4.3 c) Effet du temps de recuit thermique de la couche active à 110° C pendant différent temps 5min 10min 15 min.

Pour étudier l'effet du temps de recuit sur le transfert de charge entre le P3HT et le PCBM, des spectres PL statiques ont été enregistrés et sont présentés à la figure III.38. On peut observer que dans les films recuits à 110°C pendant 15 min l'intensité des spectres de PL diminuent. On a observé une diminution importante de l'intensité du PL, mais reste toujours inférieure à celle des films préparés à 5 et 10 min, cette diminution de l'intensité du PL peut être due à :

1) Augmentation de la cristallinité du polymère, car les excitons peuvent facilement se diffuser à l'interface [162].

2) Diffusion de PCBM dans les chaînes P3HT, ce qui augmentera le transfert de charge.

En augmentant le temps de recuit à 15 minutes, l'augmentation de la cristallinité du polymère a été inférieure à celle de 5 minutes. Dans le même temps, la diminution de l'intensité du PL après un recuit de 15 minutes était de 58,32 % par rapport à celle du recuit de 5 minutes. Ce changement indique que la première raison n'est pas la seule ayant une incidence sur le piégeage. Nous concluons que, le piégeage est également affecté par la diffusion du PCBM dans les chaînes P3HT. Cette observation est conforme aux travaux d'Ostwald [163,164]. Ce phénomène entraîne la dissolution de petits cristaux au fil du temps et leur dépôt en cristaux plus gros. Les petites particules ont une énergie de surface plus grande-donc une énergie de Gibbs totale plus élevée que les particules plus grandes, ce qui entraîne leur dissolution. Cette dissolution entraîne d'abord une diminution de l'intensité du PL. En chauffant pendant de plus longues durées, ces particules commencent à s'agréger et l'intensité du PL augmente.



Figure III. 38: Spectres photoluminescence de la couche P3HT: PCBM recuit a 110°C à différent temps de recuit.

Conclusion

Nous avons pu cerner grâce à ce chapitre la méthode de synthèse de différentes tailles de nanoparticules. Nous avons présenté un résumé des quelques techniques de caractérisation utilisées pour analyser des différentes propriétés structurales et optiques des solutions et couches minces élaborées. Ensuite, nous avons décrit la procédure expérimentale utilisée, pour l'élaboration des cellules photovoltaïques. Nous avons détaillé, l'architecture de nos cellules et les matériaux utilisés. Nous avons étudié l'apport des couches interfaciales de ZnO déposées par spin coating sur les performances des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse.

Introduction

Ce chapitre s'étalera essentiellement sur la présentation des résultats expérimentaux de nos travaux sur l'élaboration et des caractérisations des cellules solaires organiques (CSOs) avec les nanoparticules d'argent (NPs, Ag) intégrées dans les couches interfaciales PEDOT-PSS et ZnO. Nous décrivons dans la première partie, l'incorporation des NPs d'Ag avec différentes concentrations en pourcentage volumique dans la couche de PEDOT :PSS, pour la structure ITO/ZnO/ P3HT :PCBM /PEDOT :PSS/Ag. Nous présenterons ensuite dans la deuxième partie les résultats issus de la réalisation et des caractérisations des cellules solaires avec la couche de ZnO et les nanoparticules de taille de 40 nm incorporées dans la couche de transport d'électrons ZnO. Enfin, la troisième partie, est consacrée aux résultats issus de l'intégration des nanoparticules de différentes tailles (10,50 et 70 nm) dans la couche ZnO, ceci afin d'exploiter l'effet de taille de nanostructure sur l'amélioration des performances des cellules plasmoniques.

I. Empilements organiques avec incorporation de nanoparticules d'Ag dans la couche de PEDOT:PSS

L'incorporation de nanoparticules métalliques (MNPs) dans les cellules solaires organiques, peut améliorer l'absorption de la lumière dans la couche active en augmentant la longueur effective du chemin optique, par le couplage avec le champ proche des MNPs induit par la résonance de plasmon de surface localisée, ou même en renforçant la dissociation des excitons [165]. Afin d'exploiter les avantages de la diffusion de la lumière et la résonance de plasmons de surface localisés dans les cellules solaires organiques. Nous avons réalisé des cellules avec l'incorporation des NPs d'Ag dans la couche PEDOT:PSS des cellules solaires à hétérojonction P3HT : PCBM, cette section présente les résultats obtenus.

I.1 Le PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS est un polymère conducteur, il se compose d'un mélange de deux polymères, le poly(3,4 ethylenedioxythiophene) (PEDOT) et le poly(styrene sulfonate) de sodium (PSS) (figure VI.1) avec une bande HOMO située entre 5,2 et 5,3 eV par rapport au niveau du vide. Il est utilisé comme couche interfaciale cathodique dans les CSOs à configuration inversée tandis que dans la configuration standard, il est souvent utilisé comme couche interfaciale anodique pour faciliter le passage des trous à travers l'interface couche photoactive / ITO [166]. Le PEDOT:PSS permet aussi de niveler la surface rugueuse de l'ITO, qui pourrait générer des courts-circuits à travers les CSOs. De plus, il joue le rôle d'une couche tampon pour empêcher la diffusion de l'oxygène et de l'indium vers la couche active organique, puisque ces impuretés peuvent agir comme pièges pour les porteurs de charges ou comme centres de recombinaison pour les excitons [167].

I.2 Des nanoparticules Ag incorporées dans la couche de PEDOT :PSS à différentes concentrations en pourcentage volumique % (taille de NPs d'Ag 10 nm)

Pour étudier les effets des NPs d'Ag sur les performances des CSOs, nous avons réalisé une cellule de référence sans NPs Ag et 3 cellules plasmoniques avec différentes concentrations en pourcentage volumique de NPs d'Ag dans la couche de PEDOT : PSS.





I.3 Protocole de réalisation des cellules solaires organiques inversées ITO/ZnO/P3HT : PCBM/PEDOT :PSS : Ag NPs /Ag

Pour la réalisation des cellules de structure inversée ITO/ZnO /P3HT :PCBM /PEDOT :PSS : Ag NPs /Ag plusieurs étapes ont été suivi :

1. Nettoyage des substrats d'ITO

Le plasma cleaning pendant 15 min pour une pression 600 mbar

- 2. Dépôt de ZnO par spin coating (30 nm)
 - ✓ Vitesse de dépôt: 3000 rmp
 - ✓ Le temps : 30 s
 - ✓ Recuit à 200° C pour 30 min
- 3. Dépôt de couches active P3HT : PCBM dans la boite à gant (180 nm)
 - ✓ Vitesse de dépôt : 600 rpm
 - ✓ Le temps : 50 s
 - ✓ Recuit 110 ° C pour 10 mn
- 4. Dépôt de PEDOT : PSS en dehors de la boite à gants avec 1% de Tritan X 100
 - ✓ Vitesse de dépôt : 2000 rpm
 - ✓ Le temps : 60 s
 - ✓ Recuit 140 °C pour 20 mn
- 5. Dépôt de l'électrode Ag sous vide avec la technique PVD, sous un vide de $2.2 \ 10^{-6}$ mbar
 - ✓ Vitesse de dépôts A/S : 1
 - ✓ Epaisseur : 100 nm





Figure IV. 2 : Protocole de fabrication des cellules avec incorporation des NPs d'Ag dans la couche de PEDOT :PSS.

1.4 Résultats des caractérisations et interprétations

1.4.1 Caractéristiques courant-tension J (V)

Les caractéristique J(V) pour les cellules sans et avec différentes concentrations en pourcentage volumique de nanoparticules d'argents (NPs d'Ag) dans la couche PEDOT : PSS sont présentées en figure (VI.3.a). Les différents paramètres des cellules sont résumés dans le tableau VI.1. Nous avons trouvé qu'avec l'ajout de NPs d'Ag, la densité de courant de court circuit Jcc des dispositifs augmente. Il est à noter que la densité de courant de court-circuit est affectée par divers facteurs, tels qu'une faible absorption du spectre solaire et le faible transport de charges ainsi que la collecte des porteurs de charges séparées [168]. Le Jcc est passé de 6.61 mA/cm² pour le dispositif de contrôle sans NPs d'Ag à -7.45 mA/cm² avec 10% vol d'Ag à une valeur maximale de -8.68 mA/cm², après avoir ajouté 20% vol de NPs d'Ag. Pour la concentration qui passe à 30% en volume, le Jcc a diminué avec une valeur de -7.74 mA/cm². L'augmentation de la densité de courant peut être attribuée à la modification de travail de sorti de la couche PEDOT:PSS par l'ajout des NPs d'Ag et l'amélioration de collectes de trous à l'interface PEDOT :PSS/Ag. Le rendement PCE est passé de 1.44 % de cellule de contrôle à 2.18 % lorsque la concentration des NPs d'Ag dans le PEDOT:PSS a été de 20 % vol. Mais l'ajout de NP d'Ag à concentration de 30 % vol a entraîné une baisse du Jcc, ce qui a réduit le rendement à 1.90 %. Pour la valeur de tension de circuit ouvert (Vco), on a constaté une amélioration qui passe de 0.45 à 0.51V pour la cellule avec 20% vol, ceci est dû à l'amélioration de contact ohmique de l'interface PEDOT :PSS :Ag NPs /Ag. Les valeurs de Vco dans les cellules avec différentes concentrations de NPs d'Ag restent constantes. La figure VI.4 montre les graphes des différents paramètres photovoltaïques (Jcc, Vco, FF et PCE) des cellules sans et avec différentes concentration en pourcentage volumiques des NPs d'Ag. On remarque que les paramètres augmentent avec l'augmentation de la concentration des NPs dans la couche de PEDOT :PSS et les meilleures résultats sont obtenus pour les cellules avec la concentration 20% Vol de NPs d'Ag, avec un meilleur rendement, et en passant à une concentration 30% Vol de NPs d'Ag, on constate une diminution des paramètres photovoltaïques des cellules.

Les valeurs des résistances série (Rs) des dispositifs diminuent à une valeur minimale lorsque on utilise 20 % vol de NPs d'Ag. La diminution de Rs est attribuée à la réduction de travail de sortie de la couche PEDOT:PSS. Une étude plus approfondie de l'effet de la concentration des NPs d'Ag dans la couche PEDOT:PSS sur les performances des dispositifs est réalisée en utilisant les caractéristiques J(V) des dispositifs mesurées à l'obscurité qui sont représentées sur la figure (VI.3.b). Lorsque la concentration de NPs d'Ag dans le PEDOT:PSS augmente, le courant de fuite dans les biais avant et arrière augmente au début à une valeur maximale de 20% vol en concentration d'Ag. Le courant de fuite est probablement dû aux défauts dans la couche de transport des trous, qui agissent comme des centres de recombinaison. À plus faible concentration, le courant de fuite diminue ce qui donne une grande valeur pour la résistance parallèle. Toutefois, lorsque la concentration est de 20% vol de NPs d'Ag, la conductivité de la couche PEDOT:PSS s'améliore, ce qui facilite le déplacement des trous vers l'anode. Cela conduit à une réduction de piégeage des excitons et donc moins de recombinaison de charges. La réduction de piegeage des excitons compenserait les inconvénients du courant de fuite ce qui mène à une augmentation de la résistance parallèle Rp.

Device (X vol %	Vco(V)	Jcc(mA cm ⁻²)	FF(%)	$Rs(\Omega cm^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE%
of Ag NPs)						
(0% vol)	0.45	-6.61	47.09	24.21	220.36	1.40
(10% vol)	0.52	-7.45	48.74	21.28	547.82	1.88
(20% vol)	0.51	-8.68	49.28	18.55	580.12	2.18
(30% vol)	0.51	-7.74	48.22	20.93	400.69	1.90

Tableau IV. 1 : Les paramètres photovoltaïques des cellules à différentes concentrations enpourcentage volumiques de NPs d'Ag.





Figure IV.3 : Caractéristiques J(V) pour les Verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag sans et avec différentes concentrations des NPs d'Ag (**a**) sous éclairement (**b**) sous obscurité.





Figure IV. 4 : graphes de Jcc, Vco, FF et PCE en fonction de la concentration des NPs d'Ag dans la couche de PEDOT:PSS des CSOs.

I.4.2 Caractérisation spectrophotométrique

Les spectres d'absorption optique ont été mesurés pour les couches P3HT:PCBM/ PEDOT :PSS avec différentes concentrations de NPs d'Ag comme le montre les mesures UVvis à la figure VI.5. La mesure par UV-vis n'a pas montré une amélioration dans l'absorption de la couche active. Les spectres présentent presque les mêmes absorptions et cela est due au fait que les NPs d'argents sont insérés dans le côté face arrière de la cellule et la taille des NPs est 10 nm, alors l'amélioration des performances des dispositifs revient à l'amélioration électrique des couches PEDOT :PSS par la présence des NPs d'Ag. On remarque que le spectre d'absorption de la couche active pour la cellule avec la concentration de 30% Vol de NPs d'Ag montre une diminution d'absorption, ce qui revient à l'interface électrode/couche active affectée par la concentration importante de NPs dans la couche de PEDOT :PSS.



Figure IV. 5 : Spectres d'absorption mesurés pour les dispositifs sans et avec différentes concentrations en volumes de NPs d'Ag.

I.4.3 L'étude morphologique

La morphologie de la surface de la couche PEDOT :PSS a été étudiée par la mesure de microscopie à force atomique (AFM) (figure VI.6). La surface du PEDOT:PSS s'est révélée lisse. L'ajout d'une faible concentration de NPs d'Ag, jusqu'à 20% vol, n'a pas affecté la topographie de la surface. La valeur quadratique moyenne de la rugosité ou RMS (en anglais : Root Mean Square) est de 0.360 nm pour l'échantillon sans NPs et de 0.557 nm, pour la couche avec des NPs d'Ag. On constate que l'incorporation des NPs modifie la rugosité de la couche, qui peut entraîner une augmentation de la zone d'interface entre anode et la couche active. Ce qui permet de raccourcir le chemin de transport pour que les trous se rendent à l'électrode Ag. Cela permet l'amélioration non seulement, la collecte des trous mais aussi leur mobilité, et pourrait également contribuer à la forte densité de courant vue dans les caractéristiques J(V).



Figure IV. 6 : Images AFM de dépôts de PEDOT:PSS (a) sans NPs, (b) avec 20% Vol de NPs d'Ag.

En résumé, nous avons amélioré les performances des CSOs inversées, de structure Verre/ITO/ ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag avec des nanoparticules d'argent de taille 10 nm qui ont été incorporées dans la couche de PEDOT :PSS. Les caractéristiques optiques et électriques ont été mesurées à l'aide des caractéristiques UV-Visible et la caractéristique courant-tension J(V). Nous observons que le rendement de conversion des cellules solaires s'est amélioré à 2,18% par rapport à 1,40% pour la cellule sans NPs d'Ag. l'amélioration des performances des dispositifs revient à l'amélioration électrique des couches PEDOT :PSS par la présence des NPs d'Ag. Comme on n'a pas eu des améliorations d'absorption de la couche active dans les dispositifs.

II. Les nanoparticules d'argent dans la couche de transport d'électrons ZnO pour les cellules organiques inversées.

Le principal défi dans la technologie des cellules solaires organiques repose sur le développement des méthodes pour améliorer l'absorption de la couche active sans autant augmenter son épaisseur. L'une de ces méthodes est d'exploiter l'effet plasmon des nanomatériaux pour exalter le champ électromagnétique autour de la couche active. Pour cela, nous nous intéresserons à l'intégration des nanoparticules d'argent dans des cellules solaires organiques à base de P3HT: PCBM et cela par une méthode très simple en mélangeant les NPs d'Ag en solution directement avec la solution de ZnO. De ce fait, nous proposons de démarrer notre étude de rôle de la couche de ZnO dans les CSOs. Ensuite, les différents résultats seront présentés pour les cellules plasmoniques avec insertion des NPs d'Ag dans la couche de ZnO.

II.1 Le ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur transparent binaire du groupe II-VI, avec une large bande interdite (3,37 eV) [169] à température ambiante, il a une bonne capacité de blocage des trous et une bonne transparence dans le domaine du visible. Il possède une mobilité électronique élevée (0,066 cm²./V. s) et un niveau de Fermi de 4,4 eV [170]. Toutes ces propriétés font du ZnO un bon matériau interfacial pour faciliter, non seulement le transfert de charges électroniques du PC₆₁BM vers le ZnO, mais aussi l'extraction ou la collecte d'électrons vers la cathode. Ces propriétés permettent une large utilisation du ZnO comme couche interfaciale conductrice d'électrons cotés cathode au sein des cellules inversées ou comme espaceur optique dans les CSOs à architecture standard (conventionnelle) [171,172].

II.2 Amélioration des performances des cellules solaires organiques inversées à l'aide d'une couche de transport d'électrons en ZnO et de nanoparticules d'argent.

Nous démontrons dans cette section les performances des cellules solaires organiques inversées à base de poly (3-hexylthiophène) (P3HT) et d'ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl-C61-butyrique (PCBM) avec et sans la couche d'oxyde de zinc (ZnO) et un dispositif avec des nanoparticules d'argent (NPs d'Ag) intégrées dans la couche de ZnO.

II.2.1 Les propriétés des couches ZnO et ZnO : NPs d'Ag

II.2.1.a) Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX)

Les caractérisations DRX de la couche ZnO sans et avec NPs d'Ag ont été mesurées et sont présentées dans la figure VI.7. Tous les spectres montrent la structure hexagonale de wurtzite de ZnO avec les pics de diffraction (100), (002), (101), (102), (110) et (112). L'intensité des pics correspondante de la couche ZnO dopée de NPs d'Ag est augmentée, confirme la présence des nanoparticules Ag. Les changements dans la formation des phases et la cristallinité des films causés par l'introduction des NPs d'Ag n'ont pas été observés. Étant donné qu'il n'y a pratiquement aucun changement dans les résultats du DRX, il est confirmé que l'ajout d'une petite quantité de NPs d'Ag n'affecte pas la structure de la couche ZnO [173].



Figure IV.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) mesurés des couche de ZnO sans et avec NPs d'Ag de taille de 40 nm.

II.2.1.b) Etude morphologique

Afin d'approfondir les recherches sur les couches de ZnO et le ZnO : Ag-NPs, les morphologies de surface ont été mesurées par la microscopie à force atomique (AFM). Les résultats sont illustrés à la figure VI.8. Ces images AFM indiquent que les NP sont bien dispersées sur les films ZnO. Comme on peut le constater, la surface de la couche ZnO : Ag-NPs est plus rugueuse que la couche ZnO pur et les valeurs (RMS) de la rugosité de surface passent de 3,18 nm à 3,45 nm pour l'immersion NPs d'Ag. Plus la couche ZnO est rugueuse, plus la surface de contact avec la couche active augmente, ce qui peut être bénéfique pour la collection d'électrons permettant ainsi une augmentation du J_{CC} . Il est raisonnable de penser que la rugosité de la cathode, peut entraîner un élargissement de la zone d'interface. Ce qui permet à l'électron d'atteindre la cathode sur un trajet relativement court et améliorer l'efficacité de la collecte des électrons. Cette amélioration du Jcc peut être attribuée à la fois à l'augmentation de la collection d'électrons et à l'absorption de la lumière de la couche active par l'effet LSPR.



Figure IV.8 : Images AFM de la couche de (a)ZnO, (b) ZnO: Ag-NPs.

II.2.2 Protocole de réalisation des cellules solaires organiques inversées ITO/ZnO :Ag NPs/P3HT : PCBM/MoO₃/ Ag

Nous avons élaboré des cellules solaires organiques présentant une structure inversées comme la montre la figure 9, Chaque couche de l'empilement constituant la cellule solaire à un rôle crucial, afin d'assurer le bon fonctionnement de la cellule conduisant à des bonnes performances photovoltaïques, l'élaboration des cellules plasmoniques passe par plusieurs étapes :

Les substrats en verre ITO (2 × 2,5 cm²), 15 Ω par carré, avec une épaisseur de film ITO de 135 ± 15 nm).

- Nettoyage des substrats d'ITO Le plasma cleaning pendant 15 min pour une pression 600 mbar
- 2. Dépôt de la couche de ZnO par la tournette sur l'ITO (30 nm)
 - ✓ Vitesse de dépôt : 3500 rmp
 - ✓ Le temps : 40 s
 - ✓ Recuit à 200°C pour 30 min
 - ✓ Dépôt statique
 - ✓ Dopage de ZnO avec des NPs d'Ag de taille 40 nm avec une concentration 2 % en volume.

Cellule 1 : sans couche de ZnO

Cellule 2 : avec couche de ZnO sans nanoparticules

Cellule 3 : avec NPs d'Ag de taille 40 nm dans la couche de ZnO

- 3. Dépôt de couches active P3HT : PCBM (1 :0.8) dans la boite à gant avec la tournette sur la couche ZnO (180 nm).
 - ✓ Vitesse de dépôt : 600 rpm
 - ✓ Le temps : 50 s
 - ✓ Recuit 110 $^{\circ}$ pour 10 mn
- 4. Dépôt de la couche MoO3 sous vide par PVD vide $2.2 \ 10^{-6} \ \text{mB} \ (5 \text{nm})$
 - ✓ Taux de dépôt A/S : 0.5
 - ✓ L' épaisseur KA : 0.06
- 5. Dépôt de la couche Ag sous vide PVD vide $2.2 \ 10^{-6}$ mB (100nm)
 - ✓ Taux de dépôt A/S : 1
 - ✓ L' épaisseur KA : 1.

La surface active des cellules est de 6 mm^2 , les structures de toutes les cellules sont représentées sur la figure VI.9.



Figure IV. 9 : Structures de dispositifs CSOs inversés avec structure détaillée.

II.2.3 Résultats des caractérisations et interprétations

II.2.3.a) Caractéristiques courant-tension J(V)

La figure VI.10 montre les caractéristiques courant-tension J(V) de toutes les cellules. Pour la cellule 1 (ITO/P3HT: PCBM/ MoO3/Ag), de faibles performances ont été obtenues. Cela peut être dû à un mauvais contact à l'interface de la couche active avec les électrodes. De plus, la couche active a probablement une surface rugueuse en raison des traces de solvants, ce qui empêche le transport des charges et réduit les performances du dispositif. La résistance série, résultante du contact de la couche active et de l'électrode, est l'un des facteurs qui affectent la densité de court-circuit et le rendement. L'amélioration des performances par l'ajout d'une couche tampon ZnO pour la cellule 2 (ITO/ZnO/P3HT : PCBM/ MoO3/Ag) avec une augmentation de Jcc et FF avec les valeurs de -7.24 mA/cm² et de 53.99% respectivement. L'augmentation du FF peut être due à la réduction de la recombinaison de charge et à l'augmentation de la résistance parallèle (Rp) due à l'amélioration du contact de l'interface. La cellule 3 avec des nanoparticules Ag dans la couche de ZnO avec structure (ITO/ZnO:Ag NPs/P3HT: PCBM/MoO3/Ag), on remarque que la densité de courant (Jcc) de cette cellule est supérieure à la cellule 2 avec une valeur de -9.88 mA/cm², dû à une augmentation du nombre d'excitons dans la couche active P3HT:PCBM ou à la diminution de la résistance série (Rs) après incorporation des NPs d'Ag. Cette observation est raisonnable puisque les NPs d'Ag sont des bons conducteurs, la tension de circuit ouvert (Vco) de la cellule solaire avec les NPs d'Ag reste identique. Le rendement de conversion (PCE) de la cellule 3 est supérieur à celui de la cellule 2 et présente une valeur de 3,02 %. Par conséquent, l'augmentation de Jcc doit être la raison principale de l'amélioration du PCE dans la cellule solaire plasmonique. Le tableau VI.2 présente les paramètres des différentes cellules.



Figure IV.10 : Caractéristiques J(V) des dispositifs P3HT:PC₆₁BM avec et sans couche de ZnO et le dispositif avec NPs d'Ag dans la couche de ZnO.

Device	Vco(V)	Jsc(mA cm ⁻²)	FF(%)	$Rs(\Omega cm^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE%
Cellule 1	0.50	-6.71	50.00	23.45	532.50	1.68
Cellule 2	0.56	-7.24	53.99	16.03	595.74	2.19
Cellule 3	0.56	-9.88	54.69	12.18	559.32	3.02

Tableau IV.2 : Les paramètres caractéristiques de tous les dispositifs.

II.2.3.b) L'absorption et le rendement quantique externe

Les spectres de rendement quantique externe (EQE) de tous les dispositifs sont illustrés à la figure VI.11. Par rapport à la valeur maximum d'EQE qui est de 44,29% pour la cellule sans ZnO, les dispositifs avec couches tampon ZnO ont le maximum de rendement quantique externe de valeur de 47,44 % et 61,64% pour les dispositifs avec ZnO:Ag-NPs à la longueur d'onde autour de 500 nm, respectivement. L'amélioration de rendement quantique externe due à l'incorporation du ZnO peut s'expliquer par une bonne absorption de lumière, une meilleure séparation et transfert des charges, d'où une amélioration du courant à l'interface ZnO/PCBM:P3HT, où la couche de ZnO se comporte comme une fenêtre optique et une couche de transport d'électrons [175]. Nous attribuons l'augmentation de 23,03 % d'EQE observée pour la cellule 3 en raison de l'effet plasmonique des nanoparticules d'Ag de taille 40 nm dans la couche de ZnO. Les valeurs Jcc intégrées des spectres EQE sont 6,56, 7,13, 9,44 mA.cm⁻² pour les cellules sans ZnO, les cellules avec CanO:Ag-NPs respectivement, qui sont proches du J_{CC} mesuré. Les résultats des mesures EQE confirment également que le dispositif avec la couche tampon ZnO:Ag-NPs a les meilleures performances.



Figure IV.11 : Spectres de rendement quantique externe (EQE) des cellules solaires P3HT:PC61BM inversées. Avec la couche ZnO et les NPs d'Ag dans la couche de ZnO.

Comme le montre la figure VI.12, l'absorption de la couche active avec la couche tampon ZnO et la couche ZnO : Ag-NPs est un peu plus élevé aux longueurs d'ondes de 400 nm à 600 nm par rapport au dispositif sans couche de ZnO. Les spectres d'absorption des couches P3HT:PCBM avec et sans couche tampon ZnO sont très proches les uns des autres, mais l'excès d'absorption de photons est clairement visible à une longueur d'onde inférieure à 335 nm dans cette dernière tendance de l'absorption avec la diffusion interne de la couche ZnO. Étant un semi-conducteur d'oxyde métallique à large bande interdite (~3,34eV), le ZnO absorbe les radiations UV [176]. Pour les dispositifs contenant des NPs d'Ag dans le ZnO l'absorption de la couche active est améliorée. La raison de l'amélioration de l'absorption peut être attribuée à l'effet de résonance du plasmon de surface localise LSPR dû à l'utilisation de NP métalliques, améliorant l'efficacité d'absorption de la lumière dans la couche active [177].



Figure IV.12 : Spectres d'absorption pour la cellule référence, la cellule avec la couche de ZnO et la cellule avec des NPs d'Ag dans la couche de ZnO.

En résumé, nous avons amélioré les performances des CSOs inversées en utilisant la couche ZnO, entre l'électrode ITO et la couche active P3HT: PCBM et les nanoparticules d'argent ont été incorporées dans la couche de ZnO. Les caractéristiques optiques et électriques ont été mesurées à l'aide des caractéristiques UV-Visible et la caractéristique courant-tension I(V). Nous observons que le rendement de conversion des cellules solaires s'est amélioré à 2,19% par rapport à 1,69% pour la cellule sans la couche de ZnO. Le rendement amélioré du dispositif à base de ZnO peut être attribué à l'écart de bande correspondante au transport efficace de charges à l'interface ZnO couche active. L'utilisation de couches minces de ZnO améliore sensiblement l'efficacité des cellules solaires en réduisant les pertes résistives et donc en minimisant les pertes optiques. La couche ZnO : Ag NPs comme couche transport d'électrons dans les CSOs inversées a montré une extraction améliorée de charges, attribuée à l'injection des charges par les NPs d'Ag dans la couche ZnO. Le rendement augmente à une valeur de 3,02 %, pour les cellules avec NPs d'Ag dans la couche ZnO par apport à la cellule avec la couche transport d'électrons ZnO avec un PCE de 2,19 %. L'amélioration du rendement provient principalement de l'amélioration du Jcc due à l'effet plasmonique produit par les nanoparticules d'argent.

II.3 Etude de l'influence de différentes tailles des nanoparticules Ag dans la couche de ZnO (10, 50 et 70nm)

Dans cette partie, on présente les performances des cellules solaires organiques inversées de structure ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag élaborées avec différentes tailles de NPs d'argent (10, 50 et 70 nm) incorporées dans la couche de ZnO afin d'étudier l'effet plasmon en fonction de la taille des NPs.

II.3. 1 Résultats des caractérisations et interprétations

II.3. 1.a) Caractéristiques courant-tension J(V)

Les caractéristiques densités de courant-tension J(V) des cellules avec les NPs d'Ag de différentes tailles (10 nm, 50 nm et 70 nm) dans la couche tampon ZnO ainsi qu'une cellule sans NPs comme cellule de référence sont présentés à la figure VI.13. Les performances photovoltaïques des dispositifs sont résumées dans le tableau VI.3. Pour les cellules avec l'incorporation des NPs d'Ag de taille 10 nm dans la couche de ZnO, les résultats présentent un Jcc amélioré de 8.79 mA/cm², un même facteur de forme 51,31%, et un PCE de 2.52%. Il est intéressant de noter que les dispositifs avec des NPs d'Ag de tailles 50 nm ont montré de meilleures performances avec le Jcc amélioré à -10.45 mA/cm², FF amélioré à 52,58% et Vco a légèrement augmenté, ce qui a donné le rendement le plus élevé, soit 3.18%. Les cellules avec des NPs de taille 70 nm aient montré une valeur Jcc diminué de valeur -9.65 mA/cm², ce qui conduit a la chute de valeur de rendement à 2.75%. On observe que le PCE des cellules est amélioré de 52 %, il est passé de 2,08% pour cellule de référence à 3.18%, pour les cellules avec la taille des NPs qui passe de 0 nm à 50 nm et cela est du à l'effet de diffusion de lumière par les NPs d'Ag [178]. De cela on peut observer qu'il a une amélioration des paramètres des cellules aves différentes tailles de NPs d'Ag se qui présente une amélioration des paramètres photovoltaïques des cellules avec l'augmentation de la taille des NPs jusqu'à

50 nm, ce qui donne le meilleur rendement des cellules et en passant à des NPs plus grandes, on constate que les performances ont diminué.

 Tableau IV.3 : Les performances des dispositifs photovoltaïques sans et avec différentes tailles de NPs d'Ag dans la couche de ZnO

Device	Vco(V)	Jsc(mA cm ⁻²)	FF(%)	$Rs(\Omega \text{ cm}^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE%
ref	0.57	-7.12	51.34	18.70	615.41	2.08
10 nm	0.56	-8.79	51.31	15.81	335.87	2,52
50 nm	0.58	-10.45	52.58	13.27	587.77	3.18
70nm	0.57	-9.64	50.14	16.03	300.12	2.75



Figure IV.13 : Caractéristiques J(V) pour les cellules : Verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃ /Ag avec et sans NPs d'Ag.

II.3. 1.b) Mesures spectrophotométriques

Afin de vérifier le degré de contribution de l'effet de LSPR et de diffusion de lumière par les nanoparticules, nous avons mesuré les spectres d'absorption des couches actives de P3HT: PCBM au-dessus de l'ITO/ZnO :Ag NPs avec les différentes tailles de nanoparticules, comme le montre la figure VI.14. Lors de la mesure de l'absorption de la lumière, nous avons éliminé l'absorption de l'ITO/ZnO : Ag NPs. Les spectres d'absorption représentent donc l'absorbance de la lumière dans la couche active uniquement. Il est intéressant de noter que les cellules avec des petites NPs d'Ag (10 nm) n'ont pas de différence significative d'absorption par rapport à la cellule de contrôle (0 nm) alors qu'il y a des améliorations évidentes d'absorption dans les cellules avec des NPs plus grands (50 nm et 70 nm). Dans les cellules plasmoniques, en fonction de la répartition spatiale des NPs, le changement d'absorption de la lumière peut être divisé en deux cas :

(1) Lorsque la taille des NPs d'Ag est inférieure à l'épaisseur de la couche de ZnO (les NPs de taille de 10 nm), les NPs seraient complètement couverts par le ZnO, Dans cette situation, aucun changement d'absorption n'est attendu ;

(2) Une fois la taille des NPs d'Ag est plus grande que l'épaisseur de la couche de ZnO (les dispositifs avec des NPs d'Ag de taille 50 nm et 70 nm), les NPs dépasseraient la surface de ZnO puis pénétreraient dans la couche active adjacente, ce qui entraînerait une amélioration évidente de l'absorption de la couche active de P3HT:PCBM.

L'effet de diffusion de lumière pour NPs apparaît car leur taille dépasse 50 nm, ce qui améliore l'absorption. Pour les NPs d'Ag de taille 70 nm qui pénètrent dans la couche active et affectent la morphologie de cette dernière ce qui diminue l'absorption de lumière.



Figure IV.14 : Spectres d'absorption UV-Visible mesurés pour les dispositifs verre/ITO/ZnO/ P3HT:PCBM/MoO₃/Ag sans et avec NPs d'Ag de différentes tailles dans la couche de ZnO.

II.3. 1.c) Les mesure rendement quantique externe (EQE)

Des mesures de rendement quantique externe (EQE) des CSOs sont effectuées pour mieux élucider l'amélioration du Jcc induite par les NPs d'Ag. La figure VI.15 montre les mesures EQE des dispositifs sans et avec différentes tailles de NPs dans la couche de ZnO. Même s'il n'y a pas de changement significatif de l'absorption de la couche active dans les cellules avec des NPs d'Ag de taille de 10 nm, la mesure EQE de ces dispositifs s'améliore considérablement. On constate aussi que le pic EQE le plus élevé de 65% à 500 nm dans le dispositif avec des NP Ag de taille de 50 nm, avec une amélioration de 62.4% du dispositif de contrôle (0 nm). En augmentant encore la taille des NPs d'Ag, le pic d'EQE diminue. Ceci est en bon accord avec les résultats de l'absorption. Ainsi, l'augmentation des spectres EQE pour les cellules ayant des NPs d'Ag de taille 50 nm dans la couche ZnO peut être attribuée à l'effet plasmonique par la diffusion de lumière par des NPs d'Ag. Cependant, ces travaux ont montré que les dispositifs avec des NPs d'Ag de taille de 50 nm présentent une augmentation d'environ 52 % de PCE en raison de l'amélioration notable du Vco, Jcc et de l'amélioration de facteur de forme. L'amélioration EQE peut être interprété par le fait que son intensité ne dépend pas seulement des propriétés optiques, mais aussi des propriétés électriques telles que

les taux de dissociation des excitons, les taux de transport des charges et l'efficacité de la collecte des charges [179].Les valeurs Jcc intégrées des spectres EQE pour les dispositifs les plus performants sont respectivement de 6.93, 8.25, 10.31 et 9.30 mA/cm². Les valeurs Jcc intégrées et mesurées sont proches, ce qui indique la bonne précision des mesures.



Figure IV. 15 : Courbes EQE des cellules Verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃ /Ag sans et avec NPs d'Ag de différentes tailles dans la couche de ZnO.

II.3. 1.d) Caractérisation morphologique

Dans les couches de ZnO les distributions des NPs de différentes tailles étudiées par microscopie à force atomique (AFM) les images en 2D des couches l'ITO/ZnO :Ag NPs avec des différentes tailles, comme le montre la figure VI.16. Il est clair que les NPs d'Ag de différentes tailles sont tous bien dispersés dans la couche ZnO. La rugosité moyenne quadratique (RMS) de la couche ZnO sur ITO est mesurée à 3.18 nm, alors que ZnO mélangé avec des NPs d'Ag, montre une rugosité RMS légèrement plus grande que la couche ZnO. On pourrait donc s'attendre à ce que tous les NPs d'Ag soient plantés dans la couche ZnO, de sorte que la rugosité RMS est passée de 3.18 à 3.28, 3.89, et 4.81 nm, respectivement. Il est raisonnable de penser que la rugosité augmentera à mesure que la taille des NPs augmentera. Il a été signalé que l'augmentation de la rugosité de la surface de la cathode peut entraîner un élargissement de la zone d'interface entre l'électrode et la couche active [180], ce qui permet aux électrons d'atteindre la cathode par un chemin relativement court et améliore également l'efficacité de la collecte des électrons, augmentant ainsi le Jcc des dispositifs résultants. C'est la raison pour laquelle les dispositifs avec des NP d'Ag de taille 10 nm ont présenté une légère amélioration de Jcc, il n'y a pas d'amélioration significative de l'absorption dans ces de dispositifs. Pour les cellules avec des grandes NPs d'Ag de taille 50 et 70 nm, on obtient des densités de courant Jcc accrus de 10.45 mA/cm² (50 nm) et 9.64 mA cm² (70 nm) par rapport aux Jcc de 7.12 mA/cm², pour les cellules de contrôle. Cette augmentation importante de Jcc peut être attribuée à la fois à l'augmentation de la collecte des électrons et à l'absorption de la lumière par le couche active due à l'effet LSPR et la diffusion de lumière.



Figure IV.16 : Images AFM de la couche de ZnO (**a**)couche sans NPs d'Ag (**b**) couche avec NPs d'Ag de 10 nm (**c**) couche avec NPs d'Ag de 50 nm et (**d**) couche avec NPs d'Ag de 70 nm.

 Tableau IV. 4 : Les valeurs RMS et Ra des différentes couches ZnO avec des NPs d'Ag de différentes tailles.

Cathode des cellules	Rms (nm)	Ra (nm)
ITO/ZnO	3.18	2.46
ITO/ZnO: Ag NPs 10 nm	3.28	2.67
ITO/ZnO: Ag NPs 50 nm	3.89	3.15
ITO/ZnO: Ag NPs 70 nm	4.81	2.82

II.3. 1.e) Les mesures de photoluminescence

L'extinction de la photoluminescence est liée à la dissociation de l'exciton. Par conséquent, l'intensité de la photoluminescence dans les CSOs permet d'estimer la qualité de l'interface donneur-accepteur et l'efficacité de la séparation de charges. Dans les réseaux interpénétrés, une intensité de photoluminescence élevée correspond à une génération d'excitons loin de l'interface donneur accepteur [181]. Les mesures de photoluminescence

(PL) ont été faites pour étudier l'éventuelle influence de l'effet plasmon des NPs sur le taux de génération des excitons. Nous avons mesuré les spectres de photoluminescence des ITO/ZnO :Ag NPs /P3HT:PCBM avec des différentes tailles utilisant une source d'excitation de 407 nm (figure VI.17). Dans les spectres PL, nous observons l'augmentation de l'intensité PL lors de l'augmentation de la taille des NPs d'Ag, avec une augmentation maximale de 39% à 710 nm. L'intensité du spectre PL dans les dispositifs avec des NPs d'Ag de taille 50 nm et 70 nm est améliorée, comme nous l'avons déjà démontré expérimentalement que l'absorption de la lumière dans les cellules avec les NPs d'Ag de 50 nm et les 70 nm augmentent de manière significative. Ce résultat confirme que le champ électromagnétique intense contribue à une plus forte génération d'excitons dans les structures avec des NPs d'Ag comparant aux cellules sans NPs. Ces améliorations sont attribuées à l'excitation des plasmons de surface des dispositifs contenant des NPs.



Figure IV. 17 : Spectres de photoluminescence des cellules Verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃ /Ag sans et avec NPs d'Ag de différentes tailles dans la couche de ZnO.

En résume, l'amélioration de l'efficacité de la collecte des électrons et l'amélioration de l'absorption de la lumière précédemment étudiées peuvent entraîner une tendance à l'augmentation de Jcc. La densité de courant Jcc dans nos dispositifs dépend de la concurrence entre ces deux tendances. L'augmentation de la taille des NPs d'Ag entraîne l'augmentation de la rugosité de surface des zones interfaciales ZnO/P3HT:PCBM, qui peuvent collecter plus d'électrons à la cathode. Lorsque les NPs d'Ag sont incorporés dans la couche de ZnO, le fort LSPR en champ proche autour des NPs d'Ag est principalement dû à leur efficacité de diffusion supérieure par rapport aux autres métaux. Alors que l'augmentation de la taille à 70 nm, une réduction de la zone de jonction D/A implique une réduction de l'efficacité de dissociation des excitons, ce qui entraîne une baisse de Jcc, comme le montre le tableau 3. La combinaison de la tendance de Jcc et la tendance de FF précédemment étudiée, nous obtenons un PCE de 3.18 % pour le dispositif avec des NPs d'Ag de taille 50 nm, avec une amélioration maximale de 52.88%.

II.4 Stabilité des cellules avec et sans les nanoparticules d'argent

Les performances des cellules photovoltaïques organiques diminuent au cours du temps. Il est intéressant de noter que les NPs d'Ag contribuent à l'amélioration de la stabilité des cellules solaires organiques. Dans cette partie, on va étudier la stabilité des cellules sans et avec NPs d'Ag.

II.4.1 Résultats des caractérisations et interprétations

II.4.1.a) Caractéristiques courant-tension J(V)

Après avoir réalisé des CSOs performantes intégrant des nanoparticules d'Ag, il est important de suivre leurs évolutions au cours du temps. Pour cela, nous avons stocké nos cellules en boîte à gant sous atmosphère inerte et sous éclairement ambiant. Les caractéristiques J(V), en fonction du temps pour les cellules basées sur P3HT :PCBM sans NPs d'Ag et les cellules avec NPs d'Ag de taille 50 nm dans la couche de ZnO à environ 170 h sont illustrées en figure (VI.18 a,b). Les tableaux 4 et 5 décrivent les performances des différentes cellules solaires. Les cellules avec des nanoparticules d'Ag de taille 50 nm présentent une stabilité à long terme bien meilleure que celles sans nanoparticules.

Pour le premier intervalle de temps, pendant les 24 premières heures, qui correspondaient à une journée, un vieillissement lent de la cellule de référence a été détecté, causé essentiellement par une décroissance exponentielle de Jcc, alors que Vco est relativement stable sur cette période. Au contraire, sur la même échelle du temps, le taux de dégradation du dispositif à base de NPs d'Ag est plus lent, préservant plus de 90 % de son rendement initial.

En deuxième intervalle de temps, au bout de 4 jours (96h), on peut noter que le rendement a diminué de 32.12% pour les cellules sans NPs, ceci est lié à la combinaison des trois paramètres (Vco, Jcc, FF), qui ont chuté au cours du temps ; c'est principalement le courant de court-circuit qui impacte le rendement. Le fait que Jcc se détériore de façon continu indique que les cellules ont des problèmes de stabilité. Toutefois, les dispositifs avec NPs d'Ag restent plus fonctionnels à la même durée de vie avec leur rendement qui diminue 13.53%.

Dans le dernier intervalle de temps après 7 jours (169 h), le Vco et le Jcc se dégradent rapidement passant de 0.57V (0 hr) à 0.49V (169 h) et le Jcc qui passe de 7.60 mA/cm² (0h) à 5.79 mA/cm² (169 h), tandis que le FF se dégrade rapidement, qui chute de 50.09 % (0 h) à 40.54% (169 h), ce qui détermine la durée de vie des cellules sans NPs réservant 52.57% de rendement initiales. Cette dégradation rapide est attribuée à la dégradation des interfaces organiques-électrodes déclenchée par le rayonnement solaire et le vieillissement des matériaux organique de la couche active. Dans ce même temps, pour les cellules avec nanoparticules, la dégradation est moins agressive, les paramètres (Vco, Jcc, FF) passent de 0.58V, 10.54 mA/cm² et 52.58% (0 h) à 0.56V, 8.65 mA/cm² et 49.96 %(169 h) préservant plus de 76.10% de rendement initiales. On remarque que par le taux de dégradation de rendement qui est de 23.09 % pour les cellules plasmoniques et 47.43% pour les cellules sans NPs d'Ag. La stabilité remarquablement améliorée a été principalement attribuée aux NPs d'Ag agissant comme une barrière, qui empêchait la diffusion de l'oxygène et réduisait la

dégradation des couches photo-actives. Il est bien connu que la diffusion de l'indium de la couche ITO dans la couche active pourrait être néfaste aux performances des cellules [182,183]. La figure VI.19 montre les courbes qui comparent l'évolution au cours du temps des rendements des cellules solaires de référence et des cellules solaires à base de NPs d'Ag. On a constaté que la chute des valeurs des rendements au fils du temps est plus remarquable pour les cellules sans NPs d'Ag en comparant aux diminutions des PCE pour les cellules avec NPs d'Ag dans la couche de ZnO.

Tableau IV.5 : Les performances des cellules photovoltaïques sans NPs d'Ag dans la couche de ZnO caractérisées à différent laps de temps.

Device	Vco(V)	Jcc(mA cm ⁻²)	FF(%)	$Rs(\Omega cm^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE%
0 h	0.57	-7.60	50.40	17.28	711.94	2.18
24 h	0.57	-6.94	50.06	18.51	644.48	1.98
96 h	0.48	-6.25	49.57	20.00	410.54	1.48
168 h	0.49	-5.79	40.54	32.96	401.43	1.15

Tableau IV. 6 : Les performances des cellules photovoltaïques avec les NPs d'Ag de taille 50 nmdans la couche de ZnO caractérisées à différents laps de temps.

Device	Vco(V)	Jcc(mA cm ⁻²)	FF(%)	$Rs(\Omega cm^2)$	$Rsh(\Omega cm^2)$	PCE%
0 h	0.58	-10.45	52.58	13.27	739.18	3.18
24 h	0.58	-10.11	51.33	13.64	587.81	3.01
96 h	0.57	-9.64	50.14	16.03	283.53	2.75
168 h	0.56	-8.65	49.96	16.22	250.92	2.42



Chapitre IV. Les nanoparticules d'argent dans les cellules solaires organiques.



Figure IV.18 : Caractéristiques J(V) pour les cellules : Verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag mesurées à différents temps. (a) sans nanoparticules (b) avec NPs d'Ag de taille 50 nm.



Figure IV.19 : L'évolution au cours du temps des rendements de conversion pour les cellules sans et avec NPs d'Ag.

II.4.1.b) Caractéristiques de l'absorption

La figure VI.20 montre les propriétés optiques des cellules avec la couche active P3HT :PCBM sans et avec les NPs dans la couche de ZnO mesurées en différents temps, une diminution importantes de l'absorption des cellules sans NPs en comparant aux cellules avec les NPs d'Ag dans la couche de ZnO montre une dégradation au cours de temps. La cellule sans NPs d'Ag a atteint 52.75 % de rendement initial après 170 h, alors que le dispositif avec NPs d'Ag déposé pour atteindre le même niveau il a fallu un plus de temps. Comme on remarque que l'absorption est presque inchangée après 24 h mais après 7 jours, ce qui donne une dégradation agressive de l'absorption (figure VI. 20 a) suggère que la dégradation des cellules solaires principalement attribuées à des défaillances électriques et optique par la destruction des interfaces électrodes couches actives [184]. Pour les cellules avec les NPs, la

dégradation de l'absorption est de même intensité au cours des différents temps, le spectre d'absorption de la cellule diminue après 170 h et cela est dû à la présence de NPs dans la couche de ZnO qui préserve la couche active de différentes dégradations.



Figure IV.20 : Les spectres d'absorption des cellules à base de P3HT :PCBM mesurés à différents temps (a) sans nanoparticules (b) avec NPs d'Ag de taille 50 nm.

En résumé, les modifications des paramètres photovoltaïques des cellules ainsi que leurs absorptions au cours du temps pendant l'illumination, décrite ci-dessus, étaient probablement une source de la dégradation des caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires. La comparaison dans le temps et les données sur les performances des cellules montrent que l'incorporation des NPs d'Ag stabilise la couche photo-active, permettant ainsi la préservation des performances des cellules, ce qui conduit à une stabilité accrue au fil du temps.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des cellules solaires organiques incorporant des nanoparticules métalliques sous deux configurations différentes. A travers la première partie de ce chapitre, nous avons étudié expérimentalement des structures plasmoniques ITO/ZnO/P3HT : PCBM/ PEDOT :PSS/Ag en incorporant des NPs d'Ag de taille de 10 nm avec différentes concentration en pourcentage volumique dans la couche de PEDOT :PSS. Nous avons ainsi démontré l'apport bénéfique d'un point de vu électrique de nanostructures métalliques sur la couche PEDOT : PSS. Dans la deuxième partie du chapitre notre étude s'est portée sur le rôle de la couche transport de trous ZnO ajouté dans une cellule photovoltaïque organique et l'effet plasmon des nanoparticules d'Ag de taille de 40 nm insérées dans cette couche. Pour étudier l'effet de taille des nanostructures sur l'amélioration d'absorption de lumière de la couche active par l'effet plasmon. Dans la troisième partie, des nanoparticules d'Ag de différentes tailles (10,50 et 70 nm) intégrées dans la couche de ZnO. L'apport optique bénéfique de nanostructures métalliques a été démontré surtout avec les nanoparticules qui dépassent la taille de 50 nm. Ce qui améliore les performances des cellules solaires organiques plasmoniques.

Conclusion générale
Conclusion générale

Le domaine du photovoltaïque organique est très dynamique en termes d'avancées scientifiques et technologiques. Il est particulièrement ambitieux de vouloir apporter sa pierre à l'édifice dans ce domaine. Nos travaux de thèse ont porté sur l'étude des nanoparticules métalliques afin d'améliorer l'absorption de la lumière dans les cellules solaires organiques. Dans les semi-conducteurs organiques, la faible mobilité des porteurs de charges (~100 nm) impose l'utilisation de couches dont l'épaisseur n'excède pas quelques centaines de nanomètres. Malgré les forts coefficients d'absorption des matériaux, l'intérêt de pouvoir maintenir une faible épaisseur tout en absorbant le plus de lumière reste un défi important.

Nous avons démontré dans ce travail, que l'utilisation des propriétés des nanoparticules métalliques pouvait permettre d'exalter le phénomène d'absorption. Cela consiste, via l'excitation de modes optiques résonants, à augmenter la durée d'interaction entre les photons incidents et le milieu photo-actif. Dans le cadre de cette thèse nous avons étudié l'influence de nanostructures plasmoniques sur les performances optiques et photoélectriques de cellules solaires organiques photovoltaïques. Nous avons présenté la démarche suivie, dans le cadre de cette thèse, pour améliorer les performances des CSOs via l'utilisation de l'effet plasmonique.

Dans le cadre des travaux expérimentaux que nous avons effectués nous avons, dans un premier temps, étudié et mis en place des protocoles adéquats qui nous ont permis de réaliser la synthèse de nanoparticules d'argent (NPs, Ag) en solution. Les résultats des différentes caractérisations montrent que des nanoparticules de différentes tailles de 10 à 70 nm de diamètre ont été synthétisées avec succès. Nous avons également élaboré des cellules solaires organiques à structure inversée dans le but d'optimiser les différents paramètres de dépôt et de recuit des couches d'oxyde de zinc (ZnO) et P3HT:PCBM, ceci afin d'avoir des dispositifs avec de bonnes performances.

Dans le second temps, l'étude a porté sur l'effet plasmonique de nanoparticules (NPs) métalliques sur les propriétés optiques et électriques des cellules solaires organiques. Dans ce sens des nanoparticules métalliques ont été intégrés au sein des cellules solaires organiques à structure inversée, avec la configuration (Verre/ITO/ZnO /P3HT:PCBM/ PEDOT:PSS : NPs Ag /Ag) dans laquelle nous avons incorporé différentes concentrations en pourcentage volumique des NPs d'Ag dans la couche de PEDOT : PSS. Les résultats de la réalisation de ces dispositifs nous ont permis d'obtenir un rendement de **2.18 %**, soit une augmentation de **55.17%** par apport à la cellule sans NPs d'Ag. La structure plasmonique n'a pas conduit à un confinement amélioré de la lumière dans la couche active mais a conduit à l'amélioration des caractéristiques électriques de la couche de PEDOT:PSS en présences de nanostructures métalliques.

Nous avons intégré des nanoparticules d'argent dans la couche de transport d'électrons ZnO pour les cellules à configuration (Verre/ITO/ZnO :NPs Ag /P3HT:PCBM/Ag). Nous avons alors observé une augmentation de l'absorption optique dans la gamme spectrale utile à la photo-conversion ; le rendement de conversion de ces dispositifs atteint alors **3.02%**. A la suite de ces travaux, nous avons inséré les NPs d'Ag avec différentes tailles dans la solution de ZnO pour exploiter l'effet de taille des nanoparticules pour augmenter l'absorption de la couche active. Nous avons effectué, dans ce cas, des mesures courant-tension par les caractérisations J(V) ; les résultats montrent un alors un rendement **3.18%** pour les cellules avec des NPs d'Ag de taille 50 nm, ce qui représente une augmentation de **52.88 %** par rapport à la cellule sans NPs, ceci revient à l'effet de diffusion de lumière par effet plasmon des nanostructures métalliques. Nous devons préciser qu'il s'agit bien d'apprécier l'apport de l'introduction de nanoparticules d'argent (NPs,Ag) sur **l'amélioration relative du rendement** de conversion de cellules organiques avec (NPS,Ag) par utilisation d'effet plasmon par rapport à celles sans (NPs,Ag). L'apport de ces nanoparticules avec effet de diffusion de lumière par effet plasmon sur les cellules organiques est donc un résultat constituant une contribution importante dans les domaines des cellules solaires organiques.

Outre les résultats significatifs obtenus, ces travaux de thèse peuvent constituer une ouverture très intéressantes à de nouvelles et nombreuses perspectives pour l'avenir des cellules solaires organiques plasmoniques ; parmi ces perspectives :

- ✓ L'étude et la réalisation de cellules solaires plasmoniques avec différents types de métaux (Or, Cuivre....) et différentes formes pour les nanoparticules (nano-étoile, nano bâtonnets) tout en étudiant leur stabilité au cours du temps.
- ✓ Il serait également crucial d'étudier les propriétés des nanoparticules de types corps schell et penser à envelopper les nanoparticules avec une enveloppe en en silice ou bien en oxydes métalliques.
- ✓ De même, il serait innovant d'intégrer les nanoparticules plasmoniques dans différents emplacements comme dans les couches interfaciales et les couches actives dans les cellules de type pérovskite au vu des rendements de conversions intéressants de ce types de cellules.

- [1] Stallinga, P. Electrical characterization of organic electronic materials and devices. John Wiley & Sons. (2009).
- [2] Yacobi, B. G. Semiconductor materials: an introduction to basic principles. Springer Science & Business Media. (2003).
- [3] Hoppe, H., Niggemann, M., Winder, C., Kraut, J., Hiesgen, R., Hinsch, A., ... & Sariciftci, N. S.
 "Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction solar cells". Advanced Functional Materials, 14(10), (2004). 1005-1011.
- [4] Stübinger, T., & Brütting, W. "Exciton diffusion and optical interference in organic donoracceptor photovoltaic cells". Journal of Applied Physics, 90(7), (2001). 3632-3641.
- [5] <u>http://www.orgapolym.com/pdf/cahier2/rappel_hybridations.pdf</u>
- [6] Devynck, M. "Transistors à effet de champ: étude des interfaces et amélioration des performances". Thèse de doctorat. Bordeaux 1. (2012).
- [7] Warta, W., & Karl, N. "Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities". Physical Review B, 32(2), (1985).1172.
- [8] Miller, A., & Abrahams, E. "Impurity conduction at low concentrations." Physical Review, 120(3), (1960). 745.
- [9] Linford, M. R., Fenter, P., Eisenberger, P. M., & Chidsey, C. E. "Alkyl monolayers on silicon prepared from 1-alkenes and hydrogen-terminated silicon." Journal of the American Chemical Society 117.11 (1995): 3145-3155.
- [10] Horowitz, G., Hajlaoui, R., & Delannoy, P.. "Temperature dependence of the field-effect mobility of sexithiophene. Determination of the density of traps." Journal de Physique III 5.4 (1995): 355-371.
- [11] Horowitz, G., Hajlaoui, M. E., & Hajlaoui, R."Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors." Journal of Applied Physics 87.9 (2000): 4456-4463.
- [12] Günes, S., Neugebauer, H., & Sariciftci, N. S. "Conjugated polymer-based organic solar cells." Chemical reviews 107.4 (2007): 1324-1338.
- [13] Arias, A. C., MacKenzie, J. D., McCulloch, I., Rivnay, J., & Salleo, A."Materials and applications for large area electronics: solution-based approaches." Chemical reviews 110.1 (2010): 3-24.
- [14] Shirota, Y." Organic materials for electronic and optoelectronic devicesBasis of a presentation given at Materials Chemistry Discussion No. 2, 13–15 September 1999, University of Nottingham, UK." Journal of Materials Chemistry 10.1 (2000): 1-25.
- [15] Hertel, D., & Bässler, H. "Photoconduction in amorphous organic solids." ChemPhysChem 9.5 (2008): 666-688.
- [16] Neuteboom, E. E., Meskers, S. C., Van Hal, P. A., Van Duren, J. K., Meijer, E. W., Janssen, R. A., ... & Brédas, J. L."Alternating oligo (p-phenylene vinylene)– perylene bisimide copolymers: synthesis, photophysics, and photovoltaic properties of a new class of donor– acceptor materials." Journal of the American Chemical Society 125.28 (2003): 8625-8638.
- [17] Erten, S., Meghdadi, F. A. R. I. D. E. H., Gunes, S., Koeppe, R. O. B. E. R. T., Sariciftci, N. S., & Icli, S. I. D. D. I. K. "Donor-acceptor heterojunction solar cells based on perylene dimide and perylene bisbenzimidazole." The European Physical Journal Applied Physics 36.3 (2006): 225-229.
- [18] Jarowski, P. D., Wu, Y. L., Schweizer, W. B., & Diederich, F. "1, 2, 3-triazoles as conjugative πlinkers in push- pull chromophores: Importance of substituent positioning on intramolecular charge-transfer." Organic Letters 10.15 (2008): 3347-3350.
- [19] Kallmann, H., & Pope, M."Photovoltaic effect in organic crystals." The Journal of Chemical Physics 30.2 (1959): 585-586.
- [20] Ghosh, A. K., & Feng, T. "Merocyanine organic solar cells." Journal of Applied Physics 49.12 (1978): 5982-5989.
- [21] Tang, C. W. "Two-layer organic photovoltaic cell." Applied physics letters 48.2 (1986): 183-185.

- [22] Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J., & Wudl, F. "Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene." Science 258.5087 (1992): 1474-1476.
- [23] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., & Heeger, A. J. "Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions." Science 270.5243 (1995): 1789-1791.
- [24] Roman, L. S., Mammo, W., Pettersson, L. A., Andersson, M. R., & Inganäs, O. "High quantum efficiency polythiophene/C60 photodiodes", Adv. Mater. 10(10), (1998): 774-777.
- [25] Heeger, A. J."Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials." (2001): 8475-8491.
- [26] He, Z., Zhong, C., Su, S., Xu, M., Wu, H., & Cao, Y."Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure." Nature photonics 6.9 (2012): 591-595.
- [27] Scharber, M. C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., & Brabec, C. J.. "Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-Towards 10% energy conversion efficiency." Advanced materials 18.6 (2006): 789-794.
- [28] Koster, L. J. A., Mihailetchi, V. D., & Blom, P. W. "Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells." Applied Physics Letters 88.9 (2006): 093511.
- [29] Meng, L., Zhang, Y., Wan, X., Li, C., Zhang, X., Wang, Y., ... & Yip, H. L. "Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency." Science 361.6407 (2018): 1094-1098.
- [30] Frenkel, J. "Some remarks on the theory of the photoelectric effect." Physical Review 38.2 (1931): 309.
- [31] Wannier, G. H."The structure of electronic excitation levels in insulating crystals." Physical Review 52.3 (1937): 191.
- [32] Nunzi, J-M. "Organic photovoltaic materials and devices." Comptes Rendus Physique 3.4 (2002): 523-542.
- [33] Dennler, G., Scharber, M. C., & Brabec, C. J. "Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells." Advanced materials 21.13 (2009): 1323-1338.
- [34] Brabec, C. J., Gowrisanker, S., Halls, J. J., Laird, D., Jia, S., & Williams, S. P. "Polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells." Advanced Materials 22.34 (2010): 3839-3856.
- [35] Kishore, V. R., Aziz, A., Narasimhan, K. L., Periasamy, N., Meenakshi, P. S., & Wategaonkar, S."On the assignment of the absorption bands in the optical spectrum of Alq3." Synthetic metals 126.2-3 (2002): 199-205.
- [36] Fan, F. R., & Faulkner, L. R.. "Photovoltaic effects of metalfree and zinc phthalocyanines. II. Properties of illuminated thin film cells." The Journal of Chemical Physics 69.7 (1978): 3341-3349.
- [37] Knupfer, M."Exciton binding energies in organic semiconductors." Applied Physics A 77.5 (2003): 623-626.
- [38] Halls, J. J. M., Cornil, J., Dos Santos, D. A., Silbey, R., Hwang, D. H., Holmes, A. B., ... & Friend, R. H. "Charge-and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: A joint experimental and theoretical study." Physical Review B 60.8 (1999): 5721.
- [39] Lemaur, V., Steel, M., Beljonne, D., Brédas, J. L., & Cornil, J. "Photoinduced charge generation and recombination dynamics in model donor/acceptor pairs for organic solar cell applications: a full quantum-chemical treatment." Journal of the American Chemical Society 127.16 (2005): 6077-6086.
- [40] Schott, M. "Introduction to the physics of organic electroluminescence." Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IV-Physics 1.4 (2000): 381-402.
- [41] Destruel, P., & Seguy, I. "Les cellules photovoltaïques organiques." Reflets de la physique 6 (2007): 16-18.
- [42] Brabec, C. J., Cravino, A., Meissner, D., Sariciftci, N. S., Fromherz, T., Rispens, M. T., ... & Hummelen, J. C. "Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells." Advanced Functional Materials 11.5 (2001): 374-380.
- [43] Malliaras, G. G., Salem, J. R., Brock, P. J., & Scott, J. C. "Photovoltaic measurement of the builtin potential in organic light emitting diodes and photodiodes." Journal of Applied Physics 84.3 (1998): 1583-1587.

- [44] Liu, J., Shi, Y., & Yang, Y. "Solvation induced morphology effects on the performance of polymer based photovoltaic devices." Advanced Functional Materials 11.6 (2001): 420-424.
- [45] Brabec, C. J., Cravino, A., Meissner, D., Sariciftci, N. S., Rispens, M. T., Sanchez, L., ... & Fromherz, T." The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells." Thin solid films 403 (2002): 368-372.
- [46] Garuz, R. Caractérisations optiques (LBIC, LBIV) et validation d'encres pour des cellules et des modules solaires photovoltaïques organiques. Thése de doctorat. Limoges, (2015).
- [47] Chamberlain, G. A. "Organic solar cells: A review." Solar cells 8.1 (1983): 47-83.
- [48] Rostalski, J., & Meissner, D."Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells." (2000): 37-47.
- [49] Peumans, P., & Forrest, S. R. "Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C 60 photovoltaic cells." Applied Physics Letters 79.1 (2001): 126-128.
- [50] Pandey, A. K., Dabos-Seignon, S., & Nunzi, J. M."Pentacene: PTCDI-C 13 H 27 molecular blends efficiently harvest light for solar cell applications." Applied Physics Letters 89.11 (2006): 113506.
- [51] Yu, G., & Heeger, A. J. "Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions." Journal of Applied Physics 78.7 (1995): 4510-4515.
- [52] Halls, J. J. M., Walsh, C. A., Greenham, N. C., Marseglia, E. A., Friend, R. H., Moratti, S. C., & Holmes, A. B." Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks." Nature 376.6540 (1995): 498-500.
- [53] Maennig, B., Drechsel, J., Gebeyehu, D., Simon, P., Kozlowski, F., Werner, A., ... & Leo, K. "Organic p-i-n solar cells." Applied Physics A 79.1 (2004): 1-14.
- [54] Xue, J., Uchida, S., Rand, B. P., & Forrest, S. R."Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions." Applied Physics Letters 85.23 (2004): 5757-5759.
- [55] Dennler, G., Prall, H. J., Koeppe, R., Egginger, M., Autengruber, R., & Sariciftci, N. S. "Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells." Applied Physics Letters 89.7 (2006): 073502.
- [56] Jørgensen, M., Norrman, K., Gevorgyan, S. A., Tromholt, T., Andreasen, B., & Krebs, F.C. "Stability of polymer solar cells." Advanced materials 24.5 (2012): 580-612.
- [57] Cheng, P., & Zhan, X. "Stability of organic solar cells: challenges and strategies." Chemical Society Reviews 45.9 (2016): 2544-2582.
- [58] Jørgensen, M., Norrman, K., & Krebs, F. C." Stability/degradation of polymer solar cells." Solar energy materials and solar cells 92.7 (2008): 686-714.
- [59] Rivaton, A., Chambon, S., Manceau, M., Gardette, J. L., Firon, M., Lemaître, N., ... & Cros, S. "Impact of light on organic solar cells: Evolution of the chemical structure, morphology, and photophysical properties of the active layer." Photonics for Solar Energy Systems II. Vol. 7002. International Society for Optics and Photonics, 2008.
- [60] Rivaton, A., Chambon, S., Manceau, M., Gardette, J. L., Lemaître, N., & Guillerez, S."Lightinduced degradation of the active layer of polymer-based solar cells." Polymer Degradation and Stability 95.3 (2010): 278-284.
- [61] Grisorio, R., Allegretta, G., Mastrorilli, P., & Suranna, G. P. "On the degradation process involving polyfluorenes and the factors governing their spectral stability." Macromolecules 44.20 (2011): 7977-7986.
- [62] Dennler, G., Scharber, M. C., & Brabec, C. J. "Polymer fullerene bulk heterojunction solar cells." Advanced materials 21.13 (2009): 1323-1338.
- [63] Distler, A., Sauermann, T., Egelhaaf, H. J., Rodman, S., Waller, D., Cheon, K. S., ... & Guldi, D. M."The effect of PCBM dimerization on the performance of bulk heterojunction solar cells." Advanced Energy Materials 4.1 (2014): 1300693.
- [64] Glatthaar, M., Riede, M., Keegan, N., Sylvester-Hvid, K., Zimmermann, B., Niggemann, M., ... & Gombert, A. "Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy." Solar energy materials and solar cells 91.5 (2007): 390-393.
- [65] Reese, M. O., Nardes, A. M., Rupert, B. L., Larsen, R. E., Olson, D. C., Lloyd, M. T., ... & Kopidakis, N."Photoinduced degradation of polymer and polymer–fullerene active layers: experiment and theory." Advanced Functional Materials 20.20 (2010): 3476-3483.

- [66] Norrman, K., Gevorgyan, S. A., & Krebs, F. C. "Water-induced degradation of polymer solar cells studied by H218O labeling." ACS applied materials & interfaces 1.1 (2009): 102-112.
- [67] Reese, M. O., Morfa, A. J., White, M. S., Kopidakis, N., Shaheen, S. E., Rumbles, G., & Ginley, D. S. "Short-term metal/organic interface stability investigations of organic photovoltaic devices." 2008 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. IEEE, (2008).
- [68] Drakonakis, V. M., Savva, A., Kokonou, M., & Choulis, S. A. "Investigating electrodes degradation in organic photovoltaics through reverse engineering under accelerated humidity lifetime conditions." Solar energy materials and solar cells 130 (2014): 544-550.
- [69] Peres, L. Cristaux photoniques bidimensionnels pour l'absorption de la lumière dans les cellules solaires organiques. Thèse doctorat. Bordeaux, (2014).
- [70] Rim, S. B., Zhao, S., Scully, S. R., McGehee, M. D., & Peumans, P. "An effective light trapping configuration for thin-film solar cells." Applied Physics Letters 91.24 (2007): 243501.
- [71] Bisconti, R., & Ossenbrink, H. A."Optical modelling of silicon cells in spherical shape." Solar energy materials and solar cells 48.1-4 (1997): 1-6.
- [72] Escoubas, L., Simon, J. J., Torchio, P., Duché, D., Vedraine, S., Vervisch, W., ... & Derbal, H. "Bringing some photonic structures for solar cells to the fore." Applied optics 50.9 (2011): C329-C339.
- [73] Monestier, F., Simon, J. J., Torchio, P., Escoubas, L., Flory, F., Bailly, S., ... & Defranoux, C. "Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT: PCBM blend." Solar energy materials and solar cells 91.5 (2007): 405-410.
- [74] Kim, J. Y., Kim, S. H., Lee, H. H., Lee, K., Ma, W., Gong, X., & Heeger, A. J."New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer." Advanced materials 18.5 (2006): 572-576.
- [75] Gilot, J., Barbu, I., Wienk, M. M., & Janssen, R. A. "The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: theoretical and experimental study." Applied Physics Letters 91.11 (2007): 113520.
- [76] Zhu, J., Yu, Z., Burkhard, G. F., Hsu, C. M., Connor, S. T., Xu, Y., ... & Cui, Y."Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays." Nano letters 9.1 (2009): 279-282.
- [77] Forberich, K., Dennler, G., Scharber, M. C., Hingerl, K., Fromherz, T., & Brabec, C. J."Performance improvement of organic solar cells with moth eye anti-reflection coating." Thin Solid Films 516.20 (2008): 7167-7170.
- [78] Duché, D. Structures photoniques pour le solaire organique: modélisations et expérimentations. Thèse de doctorat. Aix-Marseille 3, (2010).
- [79] Painter, O., Lee, R. K., Scherer, A., Yariv, A., O'brien, J. D., Dapkus, P. D., & Kim, I. "Twodimensional photonic band-gap defect mode laser." Science 284.5421 (1999): 1819-1821.
- [80] Russell, P. S. J."Photonic-crystal fibers." Journal of lightwave technology 24.12 (2006): 4729-4749.
- [81] Duché, D., Drouard, E., Simon, J. J., Escoubas, L., Torchio, P., Le Rouzo, J., & Vedraine, S. "Light harvesting in organic solar cells." Solar energy materials and solar cells 95 (2011): S18-S25.
- [82] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C."The Lycurgus cup a roman nanotechnology." Gold bulletin 40.4 (2007): 270-277.
- [83] José-Yacamán, Miguel, et al. "Maya blue paint: an ancient nanostructured material." Science 273.5272 (1996): 223-225.
- [84] José-Yacamán, M., Rendón, L., Arenas, J., & Puche, M. C. S. "Nanoplasmonics: The physics behind the applications." Phys. Today 64.2 (2011): 39-44.
- [85] Vedraine, S. Intégration de nanostructures plasmoniques au sein de dispositifs photovoltaïques organiques: étude numérique et expérimentale. Thèse de doctorat. Aix-Marseille, (2012).

- [86] Faether, H. "Surface Plasmons on." Smooth and Rough Surfaces and on Gratings (Springer Tracts in Modem Physics 111 (1988): 642-646.
- [87] Drude, P. "Zur elektronentheorie der metalle." Annalen der physik 306.3 (1900): 566-613.
- [88] Ritchie, R. H. "Plasma losses by fast electrons in thin films." Physical review 106.5 (1957): 874.
- [89] Economou, E. N. "Surface plasmons in thin films." Physical review 182.2 (1969): 539.
- [90] Lamprecht, B., Krenn, J. R., Schider, G., Ditlbacher, H., Salerno, M., Félidj, N., ... & Weeber, J. C. "Surface plasmon propagation in microscale metal stripes." Applied physics letters 79.1 (2001): 51-53.
- [91] Bonnand, C. Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique. Thése de doctorat. (2006).
- [92] Ghosh, S. K., & Pal, T."Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications." Chemical reviews 107.11 (2007): 4797-4862.
- [93] Stuart, D. A., Haes, A. J., Yonzon, C. R., Hicks, E. M., & Van Duyne, R. P."Biological applications of localised surface plasmonic phenomenae." IEE Proceedings-Nanobiotechnology. Vol. 152. No. 1. IET Digital Library, (2005).
- [94] Willets, K. A., & Van Duyne, R. P."Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing." Annu. Rev. Phys. Chem. 58 (2007): 267-297.
- [95] Berciaud, S. "Détection photothermique et spectroscopie d'absoption de nano-objets individuels: nanoparticules métalliques, nanocristaux semiconducteurs, et nanotubes de carbone". Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, (2006).
- [96] Lasne, D. "Microscopie de nano-objets individuels pour la neurobiologie". Thèse de doctorat. (2007).
- [97] Mary, A. "Plasmon de surface de particules métalliques toroïdales". Thése de doctorat. (2006).
- [98] Fedlheim, D. L., & Foss, C. A. "Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications". CRC press, (2001).
- [99] raaff, R., Aarnoudse, J. G., Zijp, J. R., Sloot, P. M. A., De Mul, F. F. M., Greve, J., & Koelink, M. H. "Reduced light-scattering properties for mixtures of spherical particles: a simple approximation derived from Mie calculations." Applied optics 31.10 (1992): 1370-1376.
- [100] Klabunde, K. J., & Richards, R. M. eds. Nanoscale materials in chemistry. John Wiley & Sons, (2009).
- [101] Link, S., & El-Sayed, M. A. "Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles." The Journal of Physical Chemistry B 103.21 (1999): 4212-4217.
- [102] Link, S., & El-Sayed, M. A."Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods." (1999): 8410-8426.
- [103] Meli, M. V., & Lennox, R. B. "Surface plasmon resonance of gold nanoparticle arrays partially embedded in quartz substrates." The Journal of Physical Chemistry C 111.9 (2007): 3658-3664.
- [104] Billaud, P. "Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles. Thèse de doctorat. (2006).
- [105] Liz-Marzán, L. M. "Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles." Langmuir 22.1 (2006): 32-41.
- [106] Choi, B. H., Lee, H. H., Jin, S., Chun, S., & Kim, S. H."Characterization of the optical properties of silver nanoparticle films." Nanotechnology 18.7 (2007): 075706.
- [107] Halas, N. J., Lal, S., Chang, W. S., Link, S., & Nordlander, P. "Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures." Chemical reviews 111.6 (2011): 3913-3961.
- [108] Otto, A. "Eine neue methode der anregung nichtstrahlender oberflächenplasmaschwingungen." physica status solidi (b) 26.2 (1968): K99-K101.

- [109] Kretschmann, E. "Die bestimmung optischer konstanten von metallen durch anregung von oberflächenplasmaschwingungen." Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei 241.4 (1971): 313-324.
- [110] Feng, L., Niu, M., Wen, Z., & Hao, X."Recent advances of plasmonic organic solar cells: Photophysical investigations." Polymers 10.2 (2018): 123.
- [111] Kim, K., & Carroll, D. L. "Roles of Au and Ag nanoparticles in efficiency enhancement of poly (3-octylthiophene)/C 60 bulk heterojunction photovoltaic devices." Applied Physics Letters 87.20 (2005): 203113.
- [112] Wang, D. H., Kim, D. Y., Choi, K. W., Seo, J. H., Im, S. H., Park, J. H., ... & Heeger, A. J. "Enhancement of donor-acceptor polymer bulk heterojunction solar cell power conversion efficiencies by addition of Au nanoparticles." Angewandte Chemie 123.24 (2011): 5633-5637.
- [113] Wang, D. H., Park, K. H., Seo, J. H., Seifter, J., Jeon, J. H., Kim, J. K., ... & Heeger, A. J. "Enhanced power conversion efficiency in PCDTBT/PC70BM bulk heterojunction photovoltaic devices with embedded silver nanoparticle clusters." Advanced Energy Materials 1.5 (2011): 766-770.
- [114] Kim, C. H., Cha, S. H., Kim, S. C., Song, M., Lee, J., Shin, W. S., ... & Jin, S. H. "Silver nanowire embedded in P3HT: PCBM for high-efficiency hybrid photovoltaic device applications." ACS nano 5.4 (2011): 3319-3325.
- [115] Wang, D. H., Kim, J. K., Lim, G. H., Park, K. H., Park, O. O., Lim, B., & Park, J. H. "Enhanced light harvesting in bulk heterojunction photovoltaic devices with shape-controlled Ag nanomaterials: Ag nanoparticles versus Ag nanoplates." Rsc Advances 2.18 (2012): 7268-7272.
- [116] Ren, X., Cheng, J., Zhang, S., Li, X., Rao, T., Huo, L., ... & Choy, W. C. "High Efficiency Organic Solar Cells Achieved by the Simultaneous Plasmon-Optical and Plasmon-Electrical Effects from Plasmonic Asymmetric Modes of Gold Nanostars." Small 12.37 (2016): 5200-5207.
- [117] Chi, D., Lu, S., Xu, R., Liu, K., Cao, D., Wen, L., ... & Wang, Z. "Fully understanding the positive roles of plasmonic nanoparticles in ameliorating the efficiency of organic solar cells." Nanoscale 7.37 (2015): 15251-15257.
- [118] Kakavelakis, G., Vangelidis, I., Heuer-Jungemann, A., Kanaras, A. G., Lidorikis, E., Stratakis, E., & Kymakis, E. "Plasmonic Backscattering Effect in High-Efficient Organic Photovoltaic Devices." Advanced Energy Materials 6.2 (2016): 1501640.
- [119] Li, S., Li, Z., Zhang, X., Zhang, Z., Liu, C., Shen, L., ... & Ruan, S."Performance enhancement of organic photovoltaic devices enabled by Au nanoarrows inducing surface plasmonic resonance effect." Physical Chemistry Chemical Physics 18.35 (2016): 24285-24289.
- [120] Hu, T., Li, L., Xiao, S., Yuan, K., Yang, H., Chen, L., & Chen, Y. "In situ implanting carbon nanotube-gold nanoparticles into ZnO as efficient nanohybrid cathode buffer layer for polymer solar cells." Organic Electronics 38 (2016): 350-356.
- [121] Yao, M., Shen, P., Liu, Y., Chen, B., Guo, W., Ruan, S., & Shen, L. "Performance improvement of polymer solar cells by surface-energy-induced dual Plasmon resonance." ACS Applied Materials & Interfaces 8.9 (2016): 6183-6189.
- [122] Stenzel, O., Stendal, A., Voigtsberger, K., & Von Borczyskowski, C."Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters." Solar energy materials and solar cells 37.3-4 (1995): 337-348.
- [123] Westphalen, M., Kreibig, U., Rostalski, J., Lüth, H., & Meissner, D."Metal cluster enhanced organic solar cells." Solar energy materials and solar cells 61.1 (2000): 97-105.

- [124] Rand, B. P., Peumans, P., & Forrest, S. R. "Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters." Journal of Applied Physics 96.12 (2004): 7519-7526.
- [125] Xue, J., Uchida, S., Rand, B. P., & Forrest, S. R."Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions." Applied Physics Letters 85.23 (2004): 5757-5759.
- [126] Morfa, A. J., Rowlen, K. L., Reilly III, T. H., Romero, M. J., & van de Lagemaat, J."Plasmonenhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics." Applied Physics Letters 92.1 (2008): 013504.
- [127] Chalh, M., Vedraine, S., Lucas, B., & Ratier, B. "Plasmonic Ag nanowire network embedded in zinc oxide nanoparticles for inverted organic solar cells electrode." Solar Energy Materials and Solar Cells 152 (2016): 34-41.
- [128] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene." science 321.5887 (2008): 385-388.
- [129] Li, Y. F., Dong, F. X., Chen, Y., Zhang, X. L., Wang, L., Bi, Y. G., ... & Sun, H. B. "As-grown graphene/copper nanoparticles hybrid nanostructures for enhanced intensity and stability of surface plasmon resonance." Scientific reports 6 (2016): 37190.
- [130] Jana, N. R., Gearheart, L., & Murphy, C. J."Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratioElectronic supplementary information (ESI) available: UV–VIS spectra of silver nanorods. See http://www. rsc. org/suppdata/cc/b1/b100521i." Chemical Communications 7 (2001): 617-618.
- [131] Andrieux-Ledier, A. "Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métalloorganiques: contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques". Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [132] Campoy-Quiles, M., Ferenczi, T., Agostinelli, T., Etchegoin, P. G., Kim, Y., Anthopoulos, T. D., ... & Nelson, J. "Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer: fullerene solar cell blends." Nature materials 7.2 (2008): 158-164.
- [133] Chirvase, D., Chiguvare, Z., Knipper, M., Parisi, J., Dyakonov, V., & Hummelen, J. C."Temperature dependent characteristics of poly (3 hexylthiophene)-fullerene based heterojunction organic solar cells." Journal of Applied Physics 93.6 (2003): 3376-3383.
- [134] Gravereau, P. "Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres." Université Bordeaux 1, (2011).
- [135] Chiba, Y., Kashiwagi, K., & Kokai, H."Plasma surface treatment effect of TiO2 thin film." Vacuum 74.3-4 (2004): 643-646.
- [136] Mozer, A. J., Dennler, G., Sariciftci, N. S., Westerling, M., Pivrikas, A., Österbacka, R., & Juška, G."Time-dependent mobility and recombination of the photoinduced charge carriers in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells." Physical Review B 72.3 (2005): 035217.
- [137] Zhao, J., Hu, L., Wang, Z., Zhao, Y., Liang, X., & Wang, M. "High-quality ZnO thin films prepared by low temperature oxidation of metallic Zn." Applied surface science 229.1-4 (2004): 311-315.
- [138] Schuler, T., & Aegerter, M. A."Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO: Al coatings." Thin Solid Films 351.1-2 (1999): 125-131.
- [139] Marotti, R. E., Guerra, D. N., Bello, C., Machado, G., & Dalchiele, E. A. "Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential." Solar energy materials and solar cells 82.1-2 (2004): 85-103.
- [140] Ullah, I., Shah, S. K., Wali, S., Hayat, K., Khattak, S. A., & Khan, A. "Enhanced efficiency of organic solar cells by using ZnO as an electron-transport layer." Materials Research Express 4.12 (2017): 125505.

- [141] Kim, J. Y., Kim, S. H., Lee, H. H., Lee, K., Ma, W., Gong, X., & Heeger, A. J."New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer." Advanced materials 18.5 (2006): 572-576.
- [142] Ou, K. L., Ehamparam, R., MacDonald, G., Stubhan, T., Wu, X., Shallcross, R. C., ... & Armstrong, N. R. "Characterization of ZnO interlayers for organic solar cells: correlation of electrochemical properties with thin-film morphology and device performance." ACS applied materials & interfaces 8.30 (2016): 19787-19798.
- [143] Liang, Z., Zhang, Q., Jiang, L., & Cao, G."ZnO cathode buffer layers for inverted polymer solar cells." Energy & Environmental Science 8.12 (2015): 3442-3476.
- [144] Wang, Z., Wang, Z., Zhang, R., Guo, K., Wu, Y., Wang, H., ... & Chen, G."Urea-doped ZnO films as the electron transport layer for high efficiency inverted polymer solar cells." Frontiers in chemistry 6 (2018): 398.
- [145] Schleife, A., Fuchs, F., Furthmüller, J., & Bechstedt, F"First-principles study of ground-and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs." Physical Review B 73.24 (2006): 245212.
- [146] Karagiannidis, P. G., Georgiou, D., Pitsalidis, C., Laskarakis, A., & Logothetidis, S."Evolution of vertical phase separation in P3HT: PCBM thin films induced by thermal annealing." Materials Chemistry and Physics 129.3 (2011): 1207-1213.
- [147] Li, G., Yao, Y., Yang, H., Shrotriya, V., Yang, G., & Yang, Y. ""Solvent annealing" effect in polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene) and methanofullerenes." Advanced Functional Materials 17.10 (2007): 1636-1644.
- [148] Oh, S., Jang, I., Oh, S. G., & Im, S. S."Effect of ZnO nanoparticle morphology and posttreatment with zinc acetate on buffer layer in inverted organic photovoltaic cells." Solar Energy 114 (2015): 32-38.
- [149] Gupta, S. K., Sharma, A., Banerjee, S., Gahlot, R., Aggarwal, N., & Garg, A."Understanding the role of thickness and morphology of the constituent layers on the performance of inverted organic solar cells." Solar energy materials and solar cells 116 (2013): 135-143.
- [150] Sun, Y., Seo, J. H., Takacs, C. J., Seifter, J., & Heeger, A. J. "Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO film as an electron transport layer." Advanced Materials 23.14 (2011): 1679-1683.
- [151] Morvillo, P., Diana, R., Mucci, A., Bobeico, E., Ricciardi, R., & Minarini, C. "Influence of annealing treatments on solution-processed ZnO film deposited on ITO substrate as electron transport layer for inverted polymer solar cells." Solar Energy Materials and Solar Cells 141 (2015): 210-217.
- [152] Ourahmoun, O. Élaboration, caractérisation et modélisation des paramètres électriques d'une cellule solaire organique. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri, (2018).
- [153] Dupuis, A. Caractérisation, optimisation et comportement photochimique de couches actives de cellules photovoltaïques organiques à base de poly (3-hexylthiophène). These de doctorat. (2012).
- [154] Supriyanto, A., Mustaqim, A., Agustin, M., Ramelan, A. H., Suyitno, R. E. S., & Yofentina, N. F. "Fabrication of organic solar cells with design blend P3HT: PCBM variation of mass ratio." IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 107. (2016).
- [155] Özmen, Ö. T."Effects of PCBM concentration on the electrical properties of the Au/P3HT: PCBM/n-Si (MPS) Schottky barrier diodes." Microelectronics Reliability 54.12 (2014): 2766-2774.
- [156] Ulum, M. S., Sesa, E., & Belcher, W. "The effect of active layer thickness on P3HT: PCBM nanoparticulate organic photovoltaic device performance." Journal of Physics: Conference Series. Vol. 1242. No. 1. IOP Publishing, (2019).
- [157] Ou, R. X., Lin, C. H., Guo, T. F., & Wen, T. C. "Improvement in inverted polymer solar cells via

1-benzoyl-2-thiourea as surface modifier on sol-gel ZnO." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 96 (2019): 131-136.

- [158] Botev, I. "A new conception of Bouguer-Lambert-Beer's law." Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 297.5 (1979): 419-419.
- [159] Sun, H. " Metal oxide layer in organic solar cells". Thése de doctorat. lmu, (2012).
- [160] Brabec, C. J. "Organic photovoltaics: technology and market." Solar energy materials and solar cells 83.2-3 (2004): 273-292.
- [161] Ray, B., & Alam, M. A."A compact physical model for morphology induced intrinsic degradation of organic bulk heterojunction solar cell." Applied Physics Letters 99.3 (2011): 140.
- [162] Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J., & Wudl, F. "Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene." Science 258.5087 (1992): 1474-1476.
- [163] Sakurai, K., et al. "Experimental determination of excitonic structure in polythiophene." Physical Review B 56.15 (1997): 9552.
- [164] de Gennes, P. G. "Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends." The Journal of Chemical Physics 72.9 (1980): 4756-4763.
- [165] Cao, Z. "Silver nanoprisms in plasmonic organic solar cells". These de doctorat. 2014.
- [166] Hu, Z., Zhang, J., Hao, Z., & Zhao, Y."Influence of doped PEDOT: PSS on the performance of polymer solar cells." Solar Energy Materials and Solar Cells 95.10 (2011): 2763-2767.
- [167] Fan, X., Song, W., Lei, T., Xu, B., Yan, F., Wang, N., ... & Ge, Z. "High-efficiency robust organic solar cells using transfer-printed PEDOT: PSS electrodes through interface bonding engineering." Materials Chemistry Frontiers 3.5 (2019): 901-908.
- [168] Otieno, F., Shumbula, N. P., Airo, M., Mbuso, M., Moloto, N., Erasmus, R. M., ... & Wamwangi, D. "Improved efficiency of organic solar cells using Au NPs incorporated into PEDOT: PSS buffer layer." AIP Advances 7.8 (2017): 085302.
- [169] Wang, Z. L. "Nanostructures of zinc oxide." Materials today 7.6 (2004): 26-33.
- [170] Bouaraba, F. Etude de l'effet de vieillissement sur les propriétés structurales et optoélectroniques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO). These de doctorat. Université Mouloud Mammeri, 2019.
- [171] Gilot, J., Barbu, I., Wienk, M. M., & Janssen, R. A."The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: theoretical and experimental study." Applied Physics Letters 91.11 (2007): 113520.
- [172] Liang, Z., Zhang, Q., Jiang, L., & Cao, G."ZnO cathode buffer layers for inverted polymer solar cells." Energy & Environmental Science 8.12 (2015): 3442-3476.
- [173] Sutanto, H., Wibowo, S., Nurhasanah, I., Hidayanto, E., & Hadiyanto, H."Ag doped ZnO thin films synthesized by spray coating technique for methylene blue photodegradation under UV irradiation." International Journal of Chemical Engineering 2016 (2016).
- [174] N'Konou, K., Chalh, M., Monnier, V., Blanchard, N. P., Chevolot, Y., Lucas, B., ... & Torchio,
 P. "Impact of Ag@ SiO2 core-shell nanoparticles on the photoelectric current of plasmonic inverted organic solar cells." Synthetic Metals 239 (2018): 22-28.
- [175] Oh, S., Jang, I., Oh, S. G., & Im, S. S. "Effect of ZnO nanoparticle morphology and posttreatment with zinc acetate on buffer layer in inverted organic photovoltaic cells." Solar Energy 114 (2015): 32-38.
- [176] Schleife, A., Fuchs, F., Furthmüller, J., & Bechstedt, F. "First-principles study of ground-and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs." Physical Review B 73.24 (2006): 245212.
- [177] Fan, X., Zheng, W., & Singh, D. J."Light scattering and surface plasmons on small spherical particles." Light: Science & Applications 3.6 (2014): e179-e179.

- [178] Chen, X., Zuo, L., Fu, W., Yan, Q., Fan, C., & Chen, H. "Insight into the efficiency enhancement of polymer solar cells by incorporating gold nanoparticles." Solar Energy Materials and Solar Cells 111 (2013): 1-8.
- [179] El Jouad, Z. Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques. Thése de doctorat. (2016).
- [180] Chan, K. H., Elumalai, N. K., Tayebjee, M. J., Uddin, A., & Pillai, S. "Dark carrier dynamics and electrical characteristics of organic solar cells integrated with Ag-SiO2 core-shell nanoparticles." Synthetic Metals 223 (2017): 34-42.
- [181] Alem-Boudjemline, S. "réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques plastiques". These de doctorat. (2004).
- [182] Chen, X., & Gu, M. "Hole Blocking Layer-Free Perovskite Solar Cells with High Efficiencies and Stabilities by Integrating Subwavelength-Sized Plasmonic Alloy Nanoparticles." ACS Applied Energy Materials 2.3 (2019): 2094-2103.
- [183] Kim, T., Kang, H., Jeong, S., Kang, D. J., Lee, C., Lee, C. H., ... & Kim, B. J."Au@ polymer core-shell nanoparticles for simultaneously enhancing efficiency and ambient stability of organic optoelectronic devices." ACS applied materials & interfaces 6.19 (2014): 16956-16965.
- [184] Baek, S. W., Hun Kim, J., Kang, J., Lee, H., Young Park, J., & Lee, J. Y."Enhancing the internal quantum efficiency and stability of organic solar cells via metallic nanofunnels." Advanced Energy Materials 5.24 (2015): 1501393.

Résumé

Dans le contexte de la production d'énergie renouvelable, les cellules photovoltaïques organiques se positionnent comme une technologie très prometteuse, en raison de leur faible coût de fabrication et de la possibilité d'obtenir de grandes surfaces sur substrats souples et transparents. Cette filière présente cependant des rendements de conversion plus modérés que ceux des technologies à base Silicium. Dans le but de réaliser des dispositifs plus performants, nous améliorons par une technique photonique leurs absorptions optiques, sans autant augmenter l'épaisseur de la couche active. Le piégeage de la lumière peut être augmenté par l'effet plasmon due à l'excitation de plasmons-polaritons ou de plasmons localisés sur des nanoparticules métalliques (NPs), pour exalter le champ électromagnétiques autour de la couche active.

L'objectif de cette thèse est d'améliorer l'absorption des cellules solaires organiques, sans augmenter l'épaisseur de la couche photo-active, via une stratégie plasmonique basée sur la résonance de plasmons de surface localisés sur des nanostructures métalliques. Expérimentalement, nous avons synthétisé des nanostructures métalliques sous forme de nanoparticules d'argent (NPs, Ag) avec différentes tailles. Nous avons caractérisé puis étudié les propriétés optiques de ces structures plasmoniques intégrées à la proximité de la couche active P3HT:PCBM pour les cellules solaires organiques inversées. La présence de ces nanostructures confirme une augmentation de l'absorption optique dans la gamme spectrale utile à la photo-conversion, ce qui conduit à des meilleures performances des dispositifs.

Mots clés : Cellules Solaires Organiques, Nanoparticules d'Argent, Plasmonique

Abstract

In the context of renewable energy production, organic photovoltaic cells are positioned as a very promising technology, due to their low cost and the possibility of obtaining large surfaces on flexible and transparent substrates. However, the conversion efficiencies of this technology are more moderate than those of Silicon-based technologies. In order to realize better performing devices, we improve by a photonic technique their optical absorption, without increasing the thickness of the active layer. Light trapping can be increased by the plasmon effect due to the excitation of plasmon-polaritons or localized plasmon on metallic nanoparticles (NPs) to exalt the electromagnetic field around the active layer.

The objective of this thesis is to improve the absorption of organic solar cells, without increasing the thickness of the photoactive layer, using a plasmonic strategy based on the resonance of localized surface plasmons on metallic nanostructures. Experimentally, we have synthesized metallic nanostructures (silver nanoparticles Ag-NPs) with different sizes. We have characterized and studied the optical properties of these plasmonic structures wich we have integrated close to the active layer (P3HT: PCBM) for inverted organic solar cells. The presence of these nanostructures confirms an increase in optical absorption in the spectral range useful for photoconversion leading to better device performance.

Keywords: Organic Solars Cells, Silver Nanoparticles, Plasmonics.