



HAL
open science

Intégration de nanostructures plasmoniques au sein de dispositifs photovoltaïques organiques : étude numérique et expérimentale

Sylvain Vedraïne

► **To cite this version:**

Sylvain Vedraïne. Intégration de nanostructures plasmoniques au sein de dispositifs photovoltaïques organiques : étude numérique et expérimentale. Optique / photonique. Aix-Marseille Université, 2012. Français. NNT : . tel-00799088

HAL Id: tel-00799088

<https://theses.hal.science/tel-00799088>

Submitted on 11 Mar 2013

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

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

Ecole Doctorale "Sciences Pour l'Ingénieur : Mécanique, Physique, Micro et Nanoélectronique"
Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP), UMR-CNRS 7334

**INTEGRATION de NANOSTRUCTURES PLASMONIQUES
au sein de DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES :
ETUDE NUMERIQUE et EXPERIMENTALE**

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR d'AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ

Spécialité : Micro et Nanoélectronique

présentée et soutenue publiquement par

Sylvain Vedraine

le 26/10/2012 devant le jury composé de :

Dr. Yvan Bonnassieux	Rapporteur	<i>Maître de Conférences HDR à l'Ecole Polytechnique, LPICM (Palaiseau)</i>
Dr. Christian Seassal	Rapporteur	<i>Directeur de Recherche C.N.R.S., Ecole Centrale de Lyon, INL (Lyon)</i>
Dr. Stéphane Collin	Examineur	<i>Chargé de Recherche C.N.R.S., CNRS-LPN (Marcoussis)</i>
Pr. Bernard Ratier	Examineur	<i>Professeur à l'Université de Limoges, XLIM (Limoges)</i>
Pr. François Flory	Co-directeur de thèse	<i>Professeur à l'Ecole Centrale Marseille, IM2NP (Marseille)</i>
Dr. Philippe Torchio	Co-directeur de thèse	<i>Maître de Conférences HDR à l'Université d'Aix-Marseille, IM2NP (Marseille)</i>

Remerciements

Le travail réalisé dans cette thèse a été effectué au sein de l'équipe OPTO-PV de l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP), durant laquelle j'ai bénéficié d'une bourse MENRT. Je tiens à exprimer mes remerciements au professeur Rachid Bouchakour, directeur de l'IM2NP, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je remercie de la même manière le professeur Ludovic Escoubas et le docteur Jean-Jacques Simon, co-responsables de l'équipe OPTO-PV, pour leur accueil et leur soutien.

Evidemment, ma thèse n'aurait pas pu s'effectuer sans la présence de directeur de thèse. Dans ce rôle, j'ai eu la chance d'être co-encadré par le docteur Philippe Torchio et par le professeur François Flory. Je leur exprime sincèrement toute ma gratitude. Travailler avec eux fut réellement un plaisir, riche en enseignements et en bonne humeur! Leur soutien infailible m'a permis d'œuvrer dans les meilleures conditions possibles.

Je voudrais remercier le professeur Jean-Luc Autran, la chargée de recherche CNRS Daniela Munteanu et tous les autres enseignants du master MINELEC qui m'ont donné le goût de la recherche scientifique. Je voudrais remercier plus particulièrement le professeur Khalifa Aguir qui m'a fait découvrir la filière organique des cellules solaires.

Je remercie le docteur Alexandre Merlen avec qui nous avons obtenu de nombreux résultats sur la spectroscopie Raman exaltée de surface dans le cadre de son "ANR jeune chercheur" CARIOCA (CARtographie Optique ChAmp proche : application aux dispositifs photovoltaïques).

Merci au docteur Virginie Chevalier, elle-même associée à cette ANR, pour son aide précieuse sur la synthèse de nanoparticules d'argent, ainsi que le docteur Véronique Madigou.

Merci aux docteurs Wilfried Vervisch et Stéphane Biondo pour les travaux initiateurs sur les modélisations électro-optiques de cellules solaires organiques intégrant des structures photoniques.

Je tiens à remercier le docteur Hassina Derbal pour toutes les informations et l'aide qu'elle a pu m'apporter sur les structures organiques lors de son post-doctorat à l'IM2NP.

Enfin, mes travaux ont été valorisés par des collaborations associées.

Je voudrais remercier le professeur Thomas Heiser qui m'a donné la possibilité de réaliser des cellules solaires organiques dans son laboratoire à Strasbourg, avec l'aide de Véronique Guernigon (docteur maintenant, félicitations!), ainsi que le docteur Patrick Lévêque et Nicolas Zimmermann.

Merci aux docteurs Jean-Christian Bernède et Linda Cattin, avec qui nous avons débuté nos travaux sur les électrodes multicouches en configuration MAM. Je souhaite aussi remercier le docteur Bruno Lucas et Ahmad El Hajj pour nos travaux très productifs sur les électrodes ZAZ!

I would like to thank sincerely Dr Anna Sytchkova for our works on electrodes and our scientific discussions.

I am very grateful to Dr Viviana Figà for our work on the silver electrodeposition on ITO that, unfortunately, we were not able to pursue. Good luck in your future endeavours!

Bien sûr, je n'oublierai pas de remercier toute l'équipe OPTO-PV avec qui j'ai partagé beaucoup de moments précieux et notamment ses doctorants : Jean-Bastiste Bruckner, Zhixiong Cao, Hung-Ju Lin, Virginie Mong-The-Yen, Antonin Moreau, Tom Wood, Alexandre Sangar, Mingxian Zhu, et ceux qui sont maintenant docteurs (et qui le méritent fortement!) : Vincent Brissonneau, David Duché, Joao et Karine Ferreira et Guillaume Rivière.

Pendant ma thèse, j'ai aussi eu l'occasion d'expérimenter le métier d'enseignant grâce à un poste de chargé de mission d'enseignement.

Je souhaite remercier le professeur Christophe Girardeau, responsable du département de physique de la faculté de Saint-Jérôme, le docteur Stéphanie Escoubas, responsable de la licence SPI, ainsi que les docteurs Magali Putero, Bénédicte Ealet et Sylvie Viscaïno pour m'avoir permis de m'intégrer dans leur équipe pédagogique. Je les remercie aussi pour les précieux conseils qu'ils m'ont donnés.

Je voudrais aussi remercier les docteurs Laurent Nony, Khalid Hoummada et Oualid Ourdjini pour les moments que l'on a partagés en TP!

Je terminerai en remerciant chaleureusement ma compagne, pour son soutien quotidien et sans faille, tout mon entourage, et notamment à nos deux mamans qui m'ont soutenu en contribuant à la correction de l'orthographe de mon manuscrit!

Merci beaucoup à toutes ces personnes (j'espère que je n'oublie personne), cette thèse est aussi un peu la vôtre! 😊

Table des matières

Résumé	v
Table des figures	vii
Table des tableaux.....	xvi
Table des notations	xvii
Introduction	1
Chapitre 1. Confinement de la lumière au sein de cellules solaires organiques : différentes stratégies.....	5
1.1. Pourquoi de l'énergie photovoltaïque à partir de matériaux organiques ?.....	5
1.1.1. Contexte énergétique	5
1.1.2. Etat de l'art : une évolution des rendements exponentielle	8
1.1.3. Fonctionnement d'une cellule solaire organique.....	13
1.1.3.1. Les différentes étapes de fonctionnement	13
1.1.3.2. Diagramme d'énergie.....	21
1.2. Quelles stratégies pour améliorer les rendements ? [55].....	22
1.2.1. Géométrie des dispositifs	23
1.2.2. Optimisation du champ électromagnétique [60]	24
1.2.3. Réseaux de diffraction	26
1.2.4. Cristaux photoniques [62]	27
1.2.5. Effet de plasmon de surface.....	29
1.3. Conclusion.....	31

Chapitre 2. Structures à base de nanoparticules métalliques pour les cellules solaires organiques..... 33

2.1. Augmentation de l'absorption de cellules solaires organiques33

2.1.1. Qu'est-ce qu'un plasmon de surface ?	33
2.1.1.1. Etat de l'art	33
2.1.1.2. Réponse optique de structures métalliques : approche théorique	38
2.1.1.2.1. <i>Modèle de Drude & plasmon de volume</i>	<i>38</i>
2.1.1.2.2. <i>Modèle d'un plasmon de surface sur une ou deux interfaces planes.....</i>	<i>39</i>
2.1.1.2.3. <i>Modèle d'un plasmon de surface sur une sphère.....</i>	<i>46</i>
2.1.2. Modélisation FDTD d'un réseau de nanosphères au sein d'une matrice organique	50
2.1.2.1. La méthode FDTD	50
2.1.2.1.1. <i>Algorithme.....</i>	<i>50</i>
2.1.2.1.2. <i>Constantes optiques des matériaux utilisés dans la thèse.....</i>	<i>53</i>
2.1.2.2. Modélisation de l'absorption d'un réseau de sphères métalliques placées dans l'air	58
2.1.2.3. Modélisation de la réflexion et de la transmission d'un réseau de sphères métalliques insérées dans une hétérojonction de volume	59
2.1.2.4. Modélisation de l'absorption intrinsèque à un matériau d'une structure complexe .	61
2.1.2.5. Application du modèle de l'absorption intrinsèque au cas d'une structure plasmonique insérée dans du MEH-PPV:PCBM	62
2.1.2.6. Application du modèle de l'absorption intrinsèque au cas d'une structure plasmonique insérée dans du P3HT : PCBM [142]	63
2.1.2.7. Distribution de la densité de puissance normalisée.....	66
2.1.2.8. Influence de paramètres opto-géométriques sur les propriétés optiques modélisées d'une structure plasmonique	67
2.1.2.8.1. <i>Modèle numérique [141].....</i>	<i>67</i>
2.1.2.8.2. <i>Influence de la période [141].....</i>	<i>68</i>
2.1.2.8.3. <i>Influence du diamètre [141]</i>	<i>69</i>
2.1.2.8.4. <i>Influence de la position [141]</i>	<i>71</i>
2.1.2.9. Influence de la nature des nanosphères au sein d'une matrice organique	73
2.1.2.10. Modes de Bloch induits par une structure périodique [141]	75
2.1.2.11. Effet de la polarisation sur les modélisations optiques.....	76
2.1.2.12. Modélisation du diagramme de diffusion de nanoparticules métalliques	78

2.1.3.	Réalisation et caractérisation optique de cellules solaires organiques.....	81
2.1.3.1.	Réalisation et caractérisation de structures métalliques intégrées dans une couche organique.....	81
2.1.3.1.1.	<i>Techniques de réalisation de nanoparticules métalliques</i>	<i>81</i>
2.1.3.1.2.	<i>Protocole de réalisation des structures d'étude [142].....</i>	<i>82</i>
2.1.3.1.3.	<i>Caractérisation optique des structures réalisées [142].....</i>	<i>83</i>
2.1.3.1.4.	<i>Comparaison de l'absorption mesurée et de l'absorption calculée [142].....</i>	<i>84</i>
2.1.3.2.	Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques plasmoniques	85
2.1.3.2.1.	<i>Cellules solaires de type : Verre/ITO/NPs d'Ag (R200°C)/PEDOT:PSS (R120°C+100°C)/P3HT:PCBM (R140°C)/Al [162]</i>	<i>86</i>
2.1.3.2.2.	<i>Cellules solaires de type : Verre/ITO/PEDOT:PSS (R120°C+100°C)/NPs d'Ag (R200°C)/P3HT:PCBM (R140°C)/Al</i>	<i>94</i>
2.1.3.2.3.	<i>Cellules solaires de type : Verre/ITO/PEDOT:PSS (R120°C+100°C)/P3HT:PCBM/NPs d'Ag (R140°C ou R200°C)/Al</i>	<i>97</i>
2.1.3.2.4.	<i>Verrous et perspectives</i>	<i>101</i>
2.1.4.	Conclusion	103
2.2.	Remplacement de l'ITO par une électrode multi-feuillets de type oxyde/structure métallique/oxyde	105
2.2.1.	Pourquoi utiliser ce type d'électrode ?.....	105
2.2.1.1.	Un des problèmes actuels des cellules solaires organiques : l'ITO	105
2.2.1.2.	Etat de l'art des électrodes OMO : oxyde/métal/oxyde	106
2.2.2.	Electrodes de type MoO₃/Ag/MoO₃ (MAM) [191]	108
2.2.2.1.	Monocouche MoO ₃ : modélisation – mesure optique	108
2.2.2.2.	Influence de l'épaisseur et de la morphologie de la couche d'argent au sein d'une MAM.....	109
2.2.2.3.	Résonance plasmon au sein d'une structure MAM : étude analytique	112
2.2.2.4.	Etude optique de couches MA, AM et MAM	113
2.2.2.5.	Influence de l'épaisseur des couches d'oxyde	114
2.2.2.5.1.	<i>Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde côté air</i>	<i>115</i>
2.2.2.5.2.	<i>Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde côté verre d'une MAM.....</i>	<i>115</i>
2.2.3.	Electrodes de type ZnO/Ag/ZnO (ZAZ)	117
2.2.3.1.	Monocouches de ZnO, d'Ag et électrode ZAZ	117
2.2.3.2.	Influence de l'épaisseur des couches d'oxyde d'une ZAZ	118
2.2.3.3.	Optimisation d'une électrode ZAZ	119

2.2.4.	Electrodes de type Al:ZnO/Ag/Al:ZnO [195]	122
2.2.4.1.	Influence de la structuration de l'argent	122
2.2.4.2.	Etude électro-optique d'électrodes AZO/Ag/AZO	123
2.2.5.	Conclusion	125
 Conclusion générale		 127
 Annexes		 131
A.	Compléments théoriques	131
A.1.	Modèle de Drude	131
A.2.	L'équation de Helmholtz	132
A.3.	L'équation d'onde	134
B.	Protocoles expérimentaux	137
B.1.	Dépôts métalliques organisés par lithographie de microbilles	137
B.1.1.	Techniques de dépôt de microbilles de polystyrène	138
B.1.2.	Les réalisations	139
B.2.	Synthèse de nanoparticules métalliques	142
B.2.1.	Principe	142
B.2.2.	<i>Synthèse par voie citrate à chaud</i>	142
B.2.3.	<i>Synthèse par voie citrate à froid</i>	144
B.2.4.	<i>Transfert des particules d'argent en solution aqueuse vers du chloroforme</i>	146
B.3.	Elaboration de cellules solaires organiques standards	Error! Bookmark not defined.
C.	Structures plasmoniques pour la caractérisation d'une hétérojonction de volume organique par spectroscopie Raman exaltée de surface	155
C.1.	La spectroscopie Raman et la spectroscopie Raman exaltée de surface	155
C.2.	Etude SERS appliquée aux cellules solaires organiques [212,213]	156
C.3.	Conclusion	158
 Bibliographie		 161

Résumé

Les cellules solaires en couches minces inorganiques, organiques ou hybrides permettent de produire de l'énergie à bas-coût et sans émission de gaz à effet de serre. De plus, elles peuvent être réalisées sur des substrats souples.

Nous nous intéressons aux cellules solaires organiques (CSO) dont les rendements évoluent exponentiellement depuis plusieurs années. Dans le but de réaliser des dispositifs toujours plus performants, nous améliorons par une technique photonique leur absorption optique dans les régions spectrales où ceux-ci absorbent peu. Le piégeage de la lumière au sein des matériaux constitutifs peut ainsi être augmenté par l'excitation de plasmons-polaritons ou de plasmons localisés sur des nanoparticules métalliques (NPs).

Une étude numérique, basée sur une modélisation par une méthode FDTD, et expérimentale, sur l'intégration de NPs au sein d'hétérojonctions de volume organiques, est présentée. Ces NPs peuvent alors générer des effets diffusifs ou bien des résonances issues de plasmons localisés. Nous avons développé un modèle numérique pour calculer les propriétés optiques de nanostructures plasmoniques et déterminer les contributions d'absorption intrinsèque à chaque matériau de la structure. L'influence de paramètres opto-géométriques de structures organiques plasmoniques a été étudiée (diamètre, position des particules dans la couche et période du réseau de particules sphériques). Nous démontrons que l'ingénierie plasmonique peut servir à augmenter significativement l'absorption dans le matériau photoactif tout en limitant l'énergie perdue sous forme de chaleur dans les particules métalliques. Du point de vue expérimental, des NPs d'argent ont été déposées par évaporation puis intégrées dans un mélange interpénétré "donneur-accepteur" de P3HT:PCBM. Nous avons mesuré une exaltation de l'absorption optique dans la gamme spectrale utile à la photo-conversion. De plus, une amélioration du signal Raman du P3HT:PCBM a été obtenue sur des structures contenant des NPs. Elle peut être justifiée numériquement par un gain d'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM. Une étude visant à intégrer ces structures au sein d'une CSO complète a permis d'identifier quelques verrous technologiques et de proposer des pistes d'amélioration. Ainsi, trois architectures différentes de CSO plasmonique ont été fabriquées et caractérisées par MEB, TEM et ToF-SIMS, puis modélisées par FDTD.

Nous avons aussi développé une autre voie d'exploitation des nanostructures plasmoniques en les intégrant au sein d'un empilement multifeuillets transparent et conducteur permettant ainsi de remplacer l'électrode traditionnelle en ITO (oxyde d'indium et d'étain). L'indium est un matériau rare et donc cher, ce qui rend souhaitable la mise en place de solutions alternatives bas-coût. Ces électrodes multicouches sont constituées d'un empilement de type oxyde/métal/oxyde. Elles présentent la particularité de bénéficier à la fois d'une bonne conductivité et d'une forte transparence au seuil de percolation de la couche métallique. Le rôle de chaque couche sur le comportement optique de l'électrode est discuté. Les épaisseurs des couches d'une électrode de type ZnO/Ag/ZnO ont été optimisées dans le domaine spectral d'absorption du P3HT:PCBM. Les performances photovoltaïques d'une CSO intégrant une telle électrode optimisée sont comparables à celles d'une cellule dotée d'une électrode d'ITO standard.

Table des figures

Figure 1. Capacité de production de modules photovoltaïques par zone géographique (source : GTM PV News may 2011)	6
Figure 2. Evolution des rendements de conversion records pour différentes filières technologiques du photovoltaïque jusqu'en septembre 2011 [8].	8
Figure 3. Evolution des rendements records pour les cellules solaires organiques à hétérojonction en configuration non inversée. En rouge est montré le record actuel (avril 2012) des cellules solaires organiques (structure tandem) et en vert (février 2012) le record des cellules solaires en configuration inversée.	11
Figure 4. Structure typique actuelle d'une cellule solaire organique à hétérojonction.....	13
Figure 5. Les 6 étapes de la conversion photovoltaïque dans les semi-conducteurs organiques.	14
Figure 6. Comparaison entre le coefficient d'extinction du P3HT:PCBM [47] et le spectre solaire AM _{1.5} [46] mesurés.	15
Figure 7. Schéma de la représentation de l'état fondamental (a) comparé avec les 2 états possibles d'un exciton (b) et (c) avec les électrons (●), les trous (o) et la projection du spin (↑ ou ↓)	16
Figure 8. Représentation des mécanismes de Förster et de Dexter respectivement pour un exciton singulet et un exciton triplet.....	17
Figure 9. Description du mécanisme de transfert de charge d'un exciton en 2 polarons : un polaron (électron) (A ⁻) et un polaron (trou) (D ⁺)	18
Figure 10. Structure de bande d'un métal, d'un oxyde et d'un semi-conducteur, q est une constante qui représente la charge élémentaire d'un électron.	20
Figure 11. Nature des contacts métal/semi-conducteur en fonction des travaux de sortie et du type du semi-conducteur	20
Figure 12. Exemples de courbe courant-tension de contacts ohmique et Schottky.	21
Figure 13. Représentation énergétique d'une cellule solaire organique avec ses 6 processus de conversion photoélectrique. L'énergie de l'exciton E_{exciton} , l'énergie d'ionisation du donneur I_D et l'affinité électronique de l'accepteur χ_A sont aussi représentées.	22
Figure 14. (a) Géométrie d'une structure en V. (b) Comparaison entre le rendement quantique externe (EQE) théorique d'une cellule solaire organique plane de type ITO/CuPc/PTCBI/BCP/Ag (optimisée et non optimisée) et celle d'une structure en V non optimisée [56].....	23
Figure 15. En haut, schéma d'une fibre entourée d'une cellule solaire organique. En bas, schéma du confinement interne de la lumière créé par la réflexion sur l'aluminium et les différences d'indice entre les couches [55].	23

Figure 16. (a) Exemple de répartition de l'intensité du champ électrique dans un empilement organique. (b) Exemple d'une modélisation du courant de court-circuit en fonction de l'épaisseur de la couche active ("blend") comparée à des mesures expérimentales [47].	24
Figure 17. Champ électrique pour 3 longueurs d'onde (400, 500 et 600nm) dans une cellule solaire organique à base de P3HT:PCBM : (a) sans couche de ZnO et (b) avec une couche de ZnO [39].	25
Figure 18. Variations du courant de court-circuit calculé en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO pour des structures du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al [60].	25
Figure 19. Représentation schématique de la diffraction de la lumière par un réseau de diffraction.	26
Figure 20. Schématisation de la diffraction d'une onde et du couplage optique de certains modes diffractés.	27
Figure 21. (a) Schéma d'une structure plane comparée avec (b) schéma d'une structure avec l'électrode arrière structurée, jouant le rôle de réseau de diffraction. (c) Spectres d'absorption de la structure sans électrode en face arrière (vert) comparée avec celui d'une structure plane contenant une électrode réfléchissante (bleu) et celui d'une structure contenant une électrode en forme de réseau de diffraction (rouge) [61].	27
Figure 22. (a) Photographie d'un papillon Morpho Menelaus et une image MEB représentant la surface de ses ailes [64] et (b) photographie d'une opale et une image MEB de sa surface.	28
Figure 23. Schéma de 3 configurations différentes : (a) miroir de Bragg DBR (réflexion), (b) miroir de Bragg + réseau de diffraction (réflexion + diffraction) et (c) cristal photonique PhC (réflexion + diffraction) complété par les spectres (d) de l'absorption mesurée sur ces structures (DBR pour miroir de Bragg, grating pour réseau de diffraction et PhC pour cristaux photoniques) [61].	28
Figure 24. Spectres d'absorption dans la couche de P3HT:PCBM (noir) et dans la couche de PEDOT:PSS (rouge) pour une cellule solaire organique de type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (a) sans "espaceur optique" et (b) avec "espaceur optique", lorsque la période du cristal varie de 350 à 390 nm [62].	29
Figure 25. Schéma de la localisation des charges et du champ électromagnétique générée par des plasmons de surface se propageant sur une interface ϵ_1/ϵ_2 pour une onde polarisée TM. La dépendance exponentielle de la composante du champ E_z est représentée à droite [65].	30
Figure 26. Description du processus plasmonique : "l'écartement" entre le nuage électronique et les cœurs ioniques est engendré par le champ électromagnétique incident.	31
Figure 27. Photo de la coupe de Lycurgus. A gauche, la lumière vient de l'extérieur du vase et à droite, la lumière vient du centre du vase.	33
Figure 28. A gauche : Vitrail de la cathédrale St-Etienne de Bourges. A droite : Photographies de poteries Italiennes lustrées [71].	34
Figure 29. Schéma du modèle énergétique montrant la photoexcitation, la séparation des charges et le transport des charges dans la zone de déplétion d'un contact Schottky ITO/ZnPc [110].	36
Figure 30. Schématisation de (a) la diffusion de la lumière sur un réseau de nanosphères métalliques et (b) de l'augmentation du champ électromagnétique à l'interface nanosphère/matériau.	37
Figure 31. Définition de la géométrie d'une interface entre 2 milieux.	39
Figure 32. Relation de dispersion d'un plasmon de surface à une interface argent/air comparée à la ligne de lumière dans l'air.	42

Figure 33. Définition de la géométrie du système 3 couches.	43
Figure 34. Représentation schématique du déplacement de la boule électronique du point O au point O', vu d'un point M.	46
Figure 35. Représentation de la maille de K. S. Yee en 3 dimensions.....	52
Figure 36. Indices optiques réels n et imaginaires k de l'aluminium en fonction de la longueur d'onde [133]......	54
Figure 37. Indices optiques réels n et imaginaires k du MEH-PPV:PCBM en fonction de la longueur d'onde [63]. Le gap de ce matériau est à $\lambda = 560$ nm.	55
Figure 38. Indices optiques réels n et imaginaires k du P3HT:PCBM en fonction de la longueur d'onde [47]. Le gap de ce matériau est à $\lambda = 640$ nm.	55
Figure 39. Indices optiques réels n et imaginaires k du PEDOT:PSS en fonction de la longueur d'onde [63]......	56
Figure 40. Indices optiques réels n et imaginaires k de l'ITO en fonction de la longueur d'onde [63].	57
Figure 41. Indices optiques réels n et imaginaires k du (a) MoO ₃ , (b) du ZnO et (c) du ZnO:Al en fonction de la longueur d'onde.....	57
Figure 42. Indices optiques réels n et imaginaires k de l'argent en fonction de la longueur d'onde [133]. ..	58
Figure 43. Schéma de la structure calculée : (a) vue longitudinale (plan xy), (b) vue transverse (plan xz). ..	59
Figure 44. Spectre d'absorption calculé de la structure représentée à la figure 44.	59
Figure 45. Schéma de la structure calculée : (a) vue longitudinale (plan xy), (b) vue transverse (plan xz). ..	59
Figure 46. Absorption dans le MEH-PPV:PCBM seul (◆) et dans la structure complète (nanobilles d'argent+MEH-PPV:PCBM) avec $k \neq 0$ (▲) et $k=0$ (■) (k : valeur du coefficient d'extinction du MEH-PPV:PCBM).	60
Figure 47. A gauche, calcul de l'absorption totale de la structure (MEH-PPV:PCBM + NSs) (▲), de l'absorption intrinsèque dans le MEH-PPV:PCBM (■), et de l'absorption d'une couche homogène de MEH-PPV:PCBM sans NS (◆). A droite, absorption en fonction de la longueur d'onde pour une structure de MEH-PPV:PCBM avec des nanosphères d'argent : Absorption totale (▲), uniquement dans le polymère (■) et uniquement dans les NSs (●).	62
Figure 48. Calcul de l'absorption intrinsèque dans les nanosphères d'Ag (surface en bleu) et dans le MEH-PPV:PCBM (surface en rouge) pour la structure schématisée en insert. A $\lambda = 500$ nm : $A_{NSs} = 20$ %, $A_{MEH-PPV:PCBM} = 30$ %, et ses pertes par réflexion et transmission (R+T) = 50 %.	63
Figure 49. Amplitude $ \alpha $ et phase ϕ de la polarisabilité : $\alpha \equiv \alpha e^{i\phi}$ d'une particule sphérique d'or (normalisée sur le volume) en fonction de la longueur d'onde [130].	63
Figure 50. Vue schématique de la structure plasmonique modélisée pour le calcul FDTD. Il s'agit d'un réseau 2D de nanosphères d'Ag incorporées dans une hétérojonction de volume sur un substrat SiO ₂ /ITO. (a) : vue de dessus ; (b) : vue transversale.	64
Figure 51. (a) Spectres calculés de l'absorption totale pour les dispositifs suivants : SiO ₂ /ITO/P3HT:PCBM (■), SiO ₂ /ITO/Ag (5 nm)/P3HT:PCBM (●) et SiO ₂ /ITO/Ag (40 nm)/P3HT:PCBM (◆). (b) Spectres de l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM pour les mêmes dispositifs.	64

Figure 52. Calcul de l'absorption intrinsèque dans l'ITO (surface en gris foncé), dans les nanosphères d'Ag (surface en gris clair) et dans le P3HT:PCBM (surface en noir) pour les 2 dispositifs (la surface blanche correspond à ce qui est réfléchi ou transmis par la structure) suivants : (a) SiO ₂ /ITO/NS d'Ag (5 nm)/P3HT:PCBM et (b) SiO ₂ /ITO/NS d'Ag (40 nm)/P3HT:PCBM.....	65
Figure 53. Cartographies de la répartition de la densité de puissance à $\lambda = 435$ nm. (a) Cartographie de la vue transverse (xz), (b) Cartographie de la vue longitudinale (xy).	66
Figure 54. Schéma des 2 configurations considérées : (a) configuration où les nanosphères sont en zone "avant" (côté source lumineuse) ; (b) configuration où les NSs sont en zone "arrière" (côté opposé à la source). La zone grisée correspond au volume de MEH-PPV:PCBM utilisé pour le calcul de l'absorption intrinsèque. La couche adjacente sans NS (épaisseur fixée à 50 nm) est séparée de l'autre partie de la structure plasmonique par des traits en pointillés.	68
Figure 55. Rendement d'absorption (%) intrinsèque au MEH-PPV:PCBM en fonction de la période P pour une structure plasmonique constituée d'un réseau de NSs de 20 nm de diamètre placé en zone "arrière" (BZ). Les encarts montrent les cartographies de puissance normalisée à $\lambda = 460$ nm pour 3 périodes différentes : (a) 20 nm, (b) 30 nm et (c) 50 nm.....	69
Figure 56. Rendement d'absorption (%) intrinsèque au MEH-PPV:PCBM de la structure schématisée Figure 54 (b) en fonction de la période et du diamètre (D) des NSs.	70
Figure 57. Rendement d'absorption (%) intrinsèque au MEH-PPV:PCBM en fonction de la période et du diamètre (D) pour 2 positions des nanosphères : en zone avant (FZ) (traits en pointillés) ou en zone "arrière" (BZ) (traits pleins).....	71
Figure 58. Variation du rendement d'absorption intrinsèque au MEH-PPV:PCBM en fonction du diamètre pour des NSs placées en zone "avant" (FZ) (■), ou en zone "arrière" (BZ) (◆). Pour chaque diamètre, la période optimale a été utilisée ; par exemple, P = 200 nm pour le point : (D = 100 nm, $\eta_A \approx 21$ %).	72
Figure 59. Variation de l'augmentation du rendement d'absorption intrinsèque au MEH-PPV:PCBM en fonction du diamètre de NSs placées en zone "avant" (■) ou en zone "arrière" (◆), par rapport à la même épaisseur de matériau actif sans NS. Pour chaque diamètre, la période optimale a été utilisée.	73
Figure 60. (a) Spectre d'absorption d'une couche de MEH-PPV:PCBM contenant des nanosphères composées de silice (SiO ₂), de silicium, de germanium, d'arséniure de galium, de cuivre, d'or ou d'argent. (b) Spectre de l'absorption intrinsèque dans le MEH-PPV:PCBM pour les mêmes structures.....	74
Figure 61. Spectre de l'absorption intrinsèque au MEH-PPV:PCBM en fonction de la période pour des NSs placées en FZ et avec un diamètre de 60 nm.	76
Figure 62. Comparaison entre la réflexion d'une structure avec une couche virtuelle de MEH-PPV:PCBM non absorbante (◆) et l'absorption intrinsèque du MEH-PPV:PCBM (■) pour une structure avec des NSs de 60 nm de diamètre et 220 nm de période placées en FZ.....	76
Figure 63. Spectres d'absorption d'une structure P3HT:PCBM contenant un réseau de NSs sous plusieurs polarisations de la source lumineuse incidentes. L'image insérée illustre l'angle variable utilisée pour les modélisations entre 0° et 90° (toutes les courbes sont superposées)...	77
Figure 64. Spectres d'absorption d'un réseau de NSs de 100 nm de période suivant l'axe x et de 40 nm de période suivant l'axe y sous une source incidente à polarisations variable. L'image insérée présente la structure modélisée.....	77

Figure 65. Représentation de la distribution de l'intensité du champ électrique en échelle logarithmique pour 3 polarisations : (a) 0°, (b) 45° et (c) 90°.	78
Figure 66. Schématisation de la source TFSF.	79
Figure 67. (a) Schéma de la structure modélisée avec son plan de polarisation. (b) Diagramme de diffusion d'une particule sphérique de 40 nm de diamètre représenté sur les plans xy (bleu) et yz (vert).	79
Figure 68. Diagrammes de diffusion d'une sphère de 40 nm dans 4 configurations différentes : (a), (b), (c) et (d), où $n_1 = 1$ et $n_2 > 1$.	80
Figure 69. Images MEB de structures d'argent évaporées d'épaisseur 5 nm, déposées sur un substrat silice/ITO : (a) avant recuit thermique et (b) après recuit thermique.	82
Figure 70. Spectres d'absorption A mesurés (déduits des mesures spectrophotométriques de R et T, avec $A = 1 - R - T$) pour les dispositifs suivants :	83
Figure 71. Comparaison de la valeur expérimentale (rouge) de l'absorption de la structure globale (issue de la Figure 70) et des valeurs calculées de l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM (noir), à l'ITO (gris foncé) et aux NPs d'argent (gris clair).	84
Figure 72. Schéma présentant l'emplacement (gris clair) du dépôt d'argent par rapport à la cellule solaire organique (gris foncé).	85
Figure 73. Schéma de la cellule 1	87
Figure 74. Protocole de réalisation de cellules solaires organiques intégrant des nanostructures plasmoniques entre l'ITO et le PEDOT:PSS.	87
Figure 75. Photographie d'un échantillon réalisé contenant 4 cellules solaires.	87
Figure 76. Caractéristique $I=f(V)$ pour la cellule : Verre/ITO/Ag (4 nm)/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al comparée avec la cellule référence	88
Figure 77. Spectre d'absorption mesuré sur la cellule référence (sans NPs) et la cellule 1 (avec NPs).	89
Figure 78. (a) Images MEB de la morphologie des NPs métalliques après leurs dépôts sur un substrat verre/ITO. (b) image prise près du bord de la zone active.	90
Figure 79. Image MEB de la lame réalisée par FIB (Focused Ion Beam) : (gauche) vue de côté et (droite) vue de dessus.	91
Figure 80. (gauche) Image STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) de la cellule 1. (droite) Evaluation des épaisseurs déposées via la courbe d'intensité de gris en fonction de l'épaisseur.	91
Figure 81. (gauche) Image MET (microscope électronique en transmission) d'une particule d'argent à l'interface ITO/PEDOT:PSS. (droite) Conversion de l'image de gauche via un filtre médian de 10 pixels et la sélection de couleur de seuil. Les angles de contact sont reportés sur l'image.	91
Figure 82. Profils chimiques obtenus par ToF-SIMS sur (a) la cellule référence (sans NPs d'Ag) et (b) la cellule 1 (avec NPs d'Ag à l'interface ITO/PEDOT:PSS).	93
Figure 83. Calcul de l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM pour une cellule solaire avec et sans particules métalliques.	93
Figure 84. Schéma de la cellule 2	94
Figure 85. Caractéristiques $I=f(V)$ pour la cellule 2 : Verre/ITO/PEDOT:PSS/Ag (4 nm)/P3HT:PCBM/Al.	95

Figure 86. Vue au microscope optique des particules observées sur la surface du P3HT:PCBM.....	95
Figure 87. Profil chimique obtenu par ToF-SIMS sur la cellule 2 de type Al/P3HT:PCBM/Ag/PEDOT:PSS/ ITO/Verre.....	96
Figure 88. Images chimiques du fond du cratère laissé après abrasion de la cellule 2 suite à l'analyse ToF-SIMS sur une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ pour les ions : Si^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ , In^+ et le cumul de tous les ions.....	96
Figure 89. Schéma de la cellule 3.....	97
Figure 90. Caractéristiques $I=f(V)$ pour les cellules 3 : Verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag (4 nm – R140°C et R200°C)/Al comparées aux références (140°C) et (200°C).	98
Figure 91. Profils chimiques obtenus par ToF-SIMS sur (a) la cellule 3 recuite à 140°C et (b) la cellule 3 recuite à 200°C.	99
Figure 92. Image MEB des NPs déposées sur un substrat verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM et un recuit à 140°C.	100
Figure 93. Calcul de l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM pour une cellule avec et sans particules d'argent.	100
Figure 94. (a) Transmission optique mesurée sur une électrode ITO/Ag/ITO en fonction de l'épaisseur de l'argent. (b) Photographies de multicouches ITO/Ag/ITO avec différentes épaisseurs d'argent [183].....	107
Figure 95. Schéma de la structure utilisée pour le calcul de la réflexion et de la transmission d'une couche de MoO_3 sur du verre.....	109
Figure 96. Comparaison entre la mesure et le calcul des propriétés optiques (réflexion et transmission) d'une couche de MoO_3 de 500 nm d'épaisseur sur un substrat de verre.	109
Figure 97. Schéma de la structure MAM : Verre/ MoO_3 (40 nm)/Ag (11 nm)/ MoO_3 (35 nm) qui a été utilisée pour le calcul de R et T.....	109
Figure 98. Image MEB d'un dépôt d'argent d'épaisseur 10 nm, sur substrat Verre/ MoO_3	110
Figure 99. Valeurs de R et T mesurées par spectrophotométrie à sphère intégrante sur des structures Verre/ MoO_3 (40 nm)/Ag (11-16 nm)/ MoO_3 (35 nm). Les valeurs calculées de R et T pour le dispositif Verre/ MoO_3 (40 nm)/Ag (11 nm)/ MoO_3 (35 nm) sont reportées pour une couche d'Ag plane ou coalescente d'épaisseur 11 nm.....	111
Figure 100. Variation de la transmission T calculée pour une couche d'Ag plane ou coalescente d'épaisseur 10 nm dans la structure : Verre/ MoO_3 (45 nm)/Ag (10 nm)/ MoO_3 (37,5 nm), et comparées aux valeurs T mesurées pour la même structure par L. Cattin et al. [192].	112
Figure 101. Relations de dispersion des modes pair et impair d'un système multicouche $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ avec une épaisseur d'argent de 10 nm, et lignes de lumière dans le verre et dans le MoO_3 . A titre de comparaison, est tracée en pointillés la relation de dispersion d'un système bicouche MoO_3/Ag	113
Figure 102. Schéma des structures (a) MAM, (b) MA et (c) AM ; M correspond à la couche de MoO_3 et A correspond à la couche d'argent.....	113
Figure 103. Spectres de (a) la réflexion et (b) la transmission calculés sur des structures MAM (Verre/ MoO_3 (40 nm)/Ag (10 nm)/ MoO_3 (35 nm)), MA (Verre/ MoO_3 (40 nm)/Ag (10 nm)) et AM (Verre/Ag (10 nm)/ MoO_3 (35 nm)).	114

Figure 104. (a) Mesure spectrale de la transmission sur une cellule de type : Verre/MoO ₃ (20 nm)/Ag (X)/MoO ₃ (35 nm) pour une épaisseur d'argent X variable. (b) Comparaison entre la mesure expérimentale et le calcul du spectre de transmission pour la structure : Verre/MoO ₃ (20 nm)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (35 nm).	114
Figure 105. Spectres de transmission calculés (gauche) et mesurés (droite) sur la structure Verre/MoO ₃ (20 nm)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (X) en fonction de l'épaisseur X de la couche d'oxyde côté air.	115
Figure 106. Spectres calculés de la réflexion (a) et de l'absorption (b) sur les structures Verre/MoO ₃ (X)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (35 nm) en fonction de l'épaisseur X de la couche d'oxyde côté verre.	116
Figure 107. Spectres de transmission mesurés sur les structures Verre/MoO ₃ (X)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (35 nm) en fonction de l'épaisseur X de la couche d'oxyde côté verre.	116
Figure 108. Comparaison de la mesure et du calcul de la transmission (a) d'une couche de ZnO d'épaisseur 26 et 46 nm, et (b) d'une couche d'argent (14 nm) sur un substrat de verre.	117
Figure 109. Spectre de transmission calculé et mesuré de l'électrode ZAZ : verre/ZnO(46 nm)/Ag(14 nm)/ZnO(26 nm). L'influence sur le calcul des incertitudes sur les épaisseurs est représentée par des barres d'erreur verticales.	118
Figure 110. Spectres de réflexion calculées sur les structures : verre/ZnO(X)/Ag(14 nm)/ZnO(46 nm) avec X variant de 26 à 60 nm.	118
Figure 111. Spectres de transmission (a) mesurés et (b) calculés sur les structures : verre/ZnO(46 nm)/Ag(14 nm)/ZnO(X) avec X variant de 13 à 46 nm.	119
Figure 112. Relations de dispersion des modes pair et impair d'un système multicouche : ZnO/Ag/ZnO avec une épaisseur d'argent de 10 nm, et lignes de lumière dans le verre et dans le ZnO. A titre de comparaison, est tracée en pointillés la relation de dispersion d'un système bicouche ZnO/Ag.	119
Figure 113. Cartographie de la position du maximum de transmission en fonction des épaisseurs des deux couches d'oxyde de ZnO d'une électrode ZAZ de type verre/ZnO (X nm)/Ag (14 nm)/ZnO (Y nm). La croix correspond à une électrode optimisée expérimentalement de formule verre/ZnO (46 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (26 nm) et ses incertitudes.	120
Figure 114. Cartographies (a) de la moyenne de la transmission entre 350 et 700nm et (b) du maximum de la transmission, en fonction des épaisseurs des deux couches d'oxyde de ZnO d'une électrode ZAZ de formule verre/ZnO (X nm)/Ag (14 nm)/ZnO (Y nm). La croix correspond à une électrode optimisée expérimentalement de formule verre/ZnO (46 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (26 nm) et ses incertitudes.	120
Figure 115. Spectre des transmissions mesurées sur plusieurs électrodes ZAZ y compris l'électrode verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) dont la formule a été obtenue suite à une optimisation numérique	121
Figure 116. Morphologie de structures bicouches verre/AZO/Ag ; (gauche) structure isolante (P = 60 W) et (droite) structure conductrice (P = 150 W).	122
Figure 117. Spectres mesurés de la transmission de bicouches Verre/AZO/Ag dont la couche d'argent présente une structure isolante (60 W) ou conductrice (150 W)	123
Figure 118. Spectres de transmission de différentes électrodes AZO/Ag/AZO dont les paramètres de dépôt de la couche d'Ag varient (puissance RF, épaisseur du dépôt)	124
Figure 119. Définition de la géométrie de propagation pour le modèle d'un plasmon de surface sur une interface plane.	134

Figure 120. Photographie d'échantillons verre/Ag recuits (ligne du bas) à 200°C pendant 10 minutes ou non recuits (ligne du haut) et dont l'épaisseur d'argent varie entre 1 et 20 nm.....	137
Figure 121. Schéma du dépôt d'une couche de bille de polystyrène par "Floating-transferring" (SDS = Sodium Dodecyl Sulfate).....	138
Figure 122. Schéma du dépôt d'une couche de bille de polystyrène par étalement	139
Figure 123. Image en microscopie optique d'un dépôt de billes de polystyrène sur du verre (a)d'une région de l'échantillon contenant deux défauts (absence et superposition de billes) et (b) une monocouche.....	140
Figure 124. Image MEB de la morphologie de la couche de billes de polystyrène sur de l'ITO.	140
Figure 125. Images AFM d'un dépôt de NPs d'argent structuré obtenu par lithographie par billes de polystyrène de 1 µm sur du verre (a) et MEB par billes de polystyrène de 500 nm sur de l'ITO (b).	141
Figure 126. Schéma du système utilisé pour la synthèse par voie citrate à chaud.	143
Figure 127. Visualisation MET des particules d'argent d'une solution obtenue par voie citrate à chaud.	144
Figure 128. Solution de citrate de sodium et d'acide ascorbique.	145
Figure 129. Schéma de la synthèse par voie citrate à froid.....	145
Figure 130. Visualisation MET des particules d'argent d'une solution obtenue par voie citrate à froid avec un pH 8,5.	145
Figure 131. Visualisation MET des particules d'argent d'une solution obtenue par voie citrate à froid avec un pH 9,5.	146
Figure 132. Visualisation MET de nanoparticules d'argent préparés par voie citrate à chaud après transfert d'une solution aqueuse vers du chloroforme grâce à de l'Oleylamine comme agent de transfert.....	146
Figure 133. Mesure spectrale de l'absorption d'une couche composée d'un mélange NPs d'argent + PMMA pour quatre ratios volumiques différents : 0,1:1, 0,25:1, 0,5:1 et 1:1, et pour une couche de PMMA sans NPs.	147
Figure 134. Courbe $I=f(V)$ pour une cellule obtenue par le procédé en annexe B.2. Error! Bookmark not defined.	
Figure 135. (a) Illustration du concept de mesure SERS. Les diffusions Raman (Stokes et anti-Stokes) et la diffusion Rayleigh sont illustrées dans (b). Si les niveaux énergétiques correspondent aux états excités de la molécule, il y a un effet Raman en résonance (SERRS), sinon ces niveaux correspondent à des niveaux énergétiques virtuels (SERS).	156
Figure 136. (a) Absorption optique du R18 et (b) spectre Raman du R18 sur des nanoparticules d'or déposées sur une surface en verre ou en silicium pour une longueur d'onde de 514,5 nm.	157
Figure 137. Simulation FDTD de la distribution du champ électromagnétique à $\lambda = 514,5$ nm de nanoparticules d'or sur (gauche) un substrat de silicium, (centre) un substrat de verre et (droite) un substrat de silicium oxydé. La distance entre les particules est de 5 nm et leur diamètre de 15 nm.	157
Figure 138. Spectres Raman de structures plasmoniques verre/ITO/P3HT:PCBM (rouge), verre/ITO/Ag (5 nm)/P3HT:PCBM (bleu) et verre/ITO/Ag (5 nm recuit)/P3HT:PCBM pour deux longueurs d'onde d'excitation (a) 514,5 nm et (b) 632,8 nm. La ligne de base est décalée afin d'améliorer la lisibilité des tracés.....	158

Figure 139. Schéma de la configuration considérée pour la modélisation : NPs en forme de dôme ellipsoïdal répartis selon un réseau 2D intégré dans une couche organique, et déposés sur un substrat verre/ITO..... 159

Figure 140. Distribution spatiale de la densité de puissance normalisée pour deux longueurs d'onde d'excitation : (a) 514 nm et (b) 632 nm. 159

Table des tableaux

Tableau 1. Usage et potentiel de 6 ressources en énergie renouvelable en Téra watt [2].	7
Tableau 2. Caractéristiques photovoltaïques de la cellule référence Verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM /Al recuite à 140°C et de la cellule 1 : Verre/ITO/Ag (4 nm)/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	88
Tableau 3. Caractéristiques photovoltaïques des cellules 3 : Verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag (4 nm – 140°C et 200°C)/Al	99
Tableau 4. Caractéristiques photovoltaïques de CSO de type : verre/anode/MoO ₃ (8 nm)/P3HT:PCBM (150 nm)/Al (110 nm) intégrant une anode d'ITO, de ZnO (46 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm) (optimisée expérimentalement) ou de ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) (optimisée numériquement).	121
Tableau 5. Caractéristiques physiques et électriques de plusieurs électrodes à base d'Al:ZnO.	124
Tableau 6. Caractéristiques PV d'une cellule solaire organique obtenue par le procédé décrit en annexe B.2.	Error! Bookmark not defined.

Table des notations

Constantes :

Notations	Signification
ε_0	Permittivité du vide : $\varepsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$
q	Charge élémentaire d'un électron (= $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
m_e	Masse d'électron (= $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
c	Vitesse de la lumière dans le vide (= $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)
h	Constante de Planck ($6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 2\pi\hbar$)

Notations générales :

Notations	Signification
α	Coefficient d'extinction
E	Champ électrique
E_0	Champ électrique incident
ε_x	Permittivité du matériau "x"
f	Fréquence
k_x	Indice de réfraction imaginaire de la couche "x"
n_x	Indice de réfraction réel de la couche "x"
p	Moment dipolaire électrique
P	Polarisation volumique
ω	Pulsation ($\omega = 2\pi f$)
ω_p	Pulsation plasma
γ	Constante d'amortissement
λ	Longueur d'onde ($\lambda = c/f$)

Abréviations :

Notations	Signification
Al:ZnO	Oxyde de zinc dopé aluminium
AZO	Al:ZnO
BCP	Bathocuproïne
C ₆₀	Backminsterfullerène
CdTe	Tellurure de cadmium
CIGS	Cuivre, indium, gallium et sélénium (ou soufre)
CIS	Cuivre, indium et sélénium (ou soufre)
CSO	Cellule solaire organique
FDTD	Finite-Difference Time-Domain
GaAs	Arséniure de gallium
ITO	Oxyde d'indium et d'étain
LiF	Fluorure de lithium
MAM	Electrode multicouche MoO ₃ /Ag/MoO ₃
MDMO-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
MEB	Microscope électronique à balayage
MEH-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
MET	Microscope électronique en transmission
MoO ₃	Trioxyde de molybdène
NP	Nanoparticule
NS	Nanosphère
P3HT	Poly(3-hexyl-thiophène)
PCBM	6,6-phenyl C ₆₁ -butyric acid methyl ester
PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis-(2-éthylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophène)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]
PEDOT:PSS	Poly(éthylènedioxythiophène) : poly(styrènesulfonate)
PML	Perfect Matched Layer
SERS	Spectroscopie Raman exaltée de surface
TiO ₂	Dioxyde de titane
ToF-SIMS	Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy
ZAZ	Electrode multicouche ZnO/Ag/ZnO
ZnO	Oxyde de zinc

Notations photovoltaïques :

Notations	Signification
A	Accepteur d'électron
D	Donneur d'électron
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
J_{sc}	Courant de court-circuit
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
η_A	Rendement d'absorption
η_C	Rendement de collecte des charges
η_d	Rendement de diffusion des excitons
η_{diss}	Rendement de dissociation des excitons
η_{ext}	Rendement quantique externe
η_G	Rendement de génération des excitons
η_{int}	Rendement quantique interne
η_t	Rendement de transport de charge
R_s	Resistance série
R_p	Résistance parallèle
V_{oc}	Tension en circuit ouvert

Introduction

Les énergies fossiles actuellement exploitées par l'Homme (le charbon, le pétrole et le gaz naturel) se sont généralement formées sur plusieurs millions d'années. Il s'agit de ressources non renouvelables à l'échelle de temps humaine dont la combustion génère des gaz à effet de serre. En conséquence, il est nécessaire de favoriser l'émergence d'autres sources d'énergie telles que le nucléaire ou le renouvelable (géothermie, solaire, éolien, hydroélectricité, etc.). L'énergie photovoltaïque fait partie de ces filières émergentes ; elle est cependant freinée par le coût élevé de production des cellules solaires en silicium massif.

La réalisation de cellules solaires en couches minces inorganiques, organiques ou hybrides peut permettre la production d'énergie à bas-coût et sans émission de gaz à effet de serre. La filière organique offre en particulier la possibilité d'utiliser des systèmes de dépôt bas-coût, ainsi que de nombreux autres avantages : facilité de conception, diversité des composants, flexibilité (dans plusieurs sens du terme : mécanique, de fabrication, de propriétés électro-optiques) et légèreté. Le rendement des cellules solaires organiques évolue exponentiellement depuis plusieurs années. Toutefois, dans le but de réaliser des **dispositifs toujours plus performants**, l'utilisation de l'ingénierie photonique permet d'optimiser le couplage entre la structure de la cellule et la lumière incidente et ainsi d'améliorer leur absorption, en particulier dans des régions spectrales où les matériaux organiques absorbent peu. Pour cela, de nouveaux concepts photoniques sont actuellement développés par de nombreux chercheurs, dont **l'excitation de plasmons-polaritons ou de plasmons localisés sur des nanoparticules métalliques**. Un plasmon est une interaction entre les électrons de conduction de ces 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.

Le but de cette thèse consiste à **étudier ce phénomène grâce à des modélisations numériques et des réalisations expérimentales**, présentées dans deux chapitres et plusieurs sous-chapitres. Trois annexes compléteront certains aspects. Quelques titres de paragraphe feront référence aux publications issues de ce travail.

Le premier chapitre de cette thèse introduira le **contexte énergétique** actuel. Ensuite, nous décriront **les cellules solaires organiques**, notamment en développant leur évolution chronologique. Puis nous aborderons leur principe de fonctionnement en explicitant quelques processus électriques internes (transport d'exciton, séparation des charges, etc.). Plus qu'un état de l'art, ce chapitre proposera quelques concepts photoniques susceptibles d'améliorer les rendements des dispositifs organiques grâce au confinement de la lumière dans la couche active de la cellule. En particulier, nous introduirons la principale stratégie développée dans cette thèse qui concerne **l'excitation de plasmons de surface à l'aide de nanostructures métalliques**.

Le deuxième chapitre détaillera les résultats obtenus dans cette thèse et sera séparé en deux parties :

- la première partie concernera **l'étude de l'augmentation de l'absorption de cellules solaires organiques induite par l'intégration de nanoparticules métalliques**. Cette partie débutera par 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. Nous aborderons ensuite quelques aspects théoriques nécessaires à la compréhension du sujet, comme l'apparition des plasmons de surface localisés sur une ou plusieurs interfaces métal/diélectrique planes ainsi que sur une sphère métallique. Ces modèles permettront d'interpréter les résultats obtenus. Puis, nous décrirons la **méthode FDTD** (Finite-Difference Time-Domain) et les constantes optiques utilisées pour les modélisations optiques. En dissociant l'absorption de chaque matériau d'une structure complexe, une étude paramétrique numérique visera à répondre à la question : "**Est-il possible d'améliorer l'absorption d'une couche organique intégrant un réseau de nanosphères métalliques ?**". Trois paramètres opto-géométriques spécifiques (le diamètre et la période de nanosphères, ainsi que la position dans la couche d'un réseau de nanosphères) seront évalués afin de mettre en exergue leur influence sur l'absorption intrinsèque au matériau diélectrique environnant. Ensuite, nous chercherons à **identifier des verrous technologiques approchés lors de l'intégration de nanoparticules d'argent dans des cellules solaires organiques** (réalisées en collaboration avec l'institut InESS de Strasbourg). Pour cela, trois types de dispositifs, avec des configurations différentes, seront **fabriqués, caractérisés** par MEB, TEM et ToF-SIMS, puis **modélisés** par FDTD.

- dans la deuxième partie, nous étudierons **la possibilité de s'affranchir de l'oxyde d'indium et d'étain**, matériau traditionnellement utilisé comme électrode conductrice transparente, **par des électrodes tricouches de type oxyde/nanostructure métallique/oxyde**. L'ITO représente une part importante du coût de la cellule ; or ses ressources sont limitées et sa flexibilité est faible. Dans le cadre de la réalisation de dispositifs flexibles et bas-coût, il est nécessaire de le remplacer. Les électrodes multifeuillets présentent la particularité de bénéficier à la fois d'une bonne conductivité et d'une forte transparence lors de la percolation de la couche métallique, cette dernière pouvant potentiellement permettre la génération de plasmons de surface. Nous donnerons un bref **état de l'art des électrodes** contenant des structures métalliques utilisées pour des prototypes photovoltaïques organiques. Puis, trois types d'électrodes seront étudiés **numériquement** : le $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$, le $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$ et le $\text{ZnO}/\text{Al}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Ag}$, et **expérimentalement** (en collaboration avec l'université de Nantes, l'institut XLIM de Limoges et l'ENEA de Rome respectivement). Nous chercherons à **évaluer l'influence de l'épaisseur de chaque couche et de la structuration de l'argent** sur la transmission optique de ces électrodes. L'apport de la plasmonique sera aussi discuté grâce aux modèles théoriques développés dans la première partie du second chapitre.

Les annexes apporteront quelques compléments théoriques et expérimentaux développés dans le cadre du domaine d'étude de cette thèse :

- L'annexe A contiendra **les bases théoriques** sur lesquels s'appuieront les modèles théoriques développés dans la première partie du deuxième chapitre.

- L'annexe B décrira trois travaux expérimentaux complémentaires. Dans la première partie, des études expérimentales préliminaires sur la réalisation de **structures métalliques périodiques** par lithographie via des microbilles de polystyrène. Ces structures sont particulièrement intéressantes pour une étude phénoménologique, car la comparaison expérience – modélisation est facilitée par la fixation de paramètres géométriques. La deuxième partie décrira la **synthèse chimique de nanoparticules métalliques** par les voies citrate à chaud et à froid et leur transfert d'une solution aqueuse vers du chloroforme. L'eau et le chloroforme sont des solvants des matériaux organiques "PEDOT:PSS" et "P3HT:PCBM" respectivement. Cette étude a pour perspective d'intégrer les nanoparticules dans une de ces couches organiques. Dans la troisième partie de cette annexe, nous développerons le **protocole de réalisation d'une cellule solaire organique à base d'hétérojonction de volume en P3HT:PCBM**.

- L'annexe C proposera une **étude de caractérisation par la spectroscopie Raman exaltée de surface**. L'impact des propriétés optiques du substrat sur le signal SERS sera discuté tandis que la caractérisation optique d'une hétérojonction de volume en P3HT:PCBM incorporant des nanoparticules métalliques, permettra une approche expérimentale de l'exaltation locale du champ proche dans une couche organique.

Chapitre 1. Confinement de la lumière au sein de cellules solaires organiques : différentes stratégies

1.1. Pourquoi de l'énergie photovoltaïque à partir de matériaux organiques ?

1.1.1. Contexte énergétique

L'économie globale actuelle est majoritairement basée sur les énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz). Ces énergies sont considérées comme étant limitées et non renouvelables. Si la demande mondiale dépasse le taux de production, les conséquences pourraient être désastreuses. Or, la demande d'énergie devrait s'accroître considérablement dans les années à venir à cause de l'augmentation de la population et du développement économique [1]. Avec un tel schéma de développement mondial, les réserves d'énergies fossiles seront un jour épuisées et des alternatives doivent être développées. La production de CO₂ est un autre problème lié aux énergies fossiles et qui conduit au réchauffement de la planète. Ce réchauffement peut être un problème plus urgent à résoudre que la pénurie de combustibles fossiles.

Le développement d'énergies propres et renouvelables se présente alors comme une solution alternative. Ces énergies qui contribuent peu à l'effet de serre, sont théoriquement inépuisables. Néanmoins, le potentiel de chaque filière d'énergie renouvelable est souvent limité par la localisation géographique, les facteurs climatiques ou les possibilités de stockage.

Parmi les énergies renouvelables existantes, les plus connues sont :

- l'énergie éolienne
- la biomasse
- l'énergie hydraulique
- l'hydrogène
- la géothermie
- l'énergie marine (énergie des vagues, énergie marémotrice, ...)
- l'énergie solaire (thermique et photovoltaïque).

Le Tableau 1 montre l'usage actuel ainsi que le potentiel théorique en TéraWatt de 6 filières d'énergies renouvelables [2]. L'essentiel de ces énergies est actuellement hydraulique et son développement est limité. On peut noter le potentiel gigantesque des énergies solaires et

géothermiques comparées aux autres types. Sachant que durant l'année 2004, la consommation mondiale était de 15 TW, on peut comprendre l'engouement de la recherche pour ces technologies.

Un des avantages de l'énergie solaire photovoltaïque est d'être utilisable partout dans le monde ou l'espace. Cependant, l'énergie produite est tributaire de la situation géographique et météorologique, et son coût actuel de production reste élevé.

L'aspect politique est aussi à prendre en compte. La crise mondiale bancaire et financière de 2007, à laquelle se rajoute parfois de fortes ambitions en faveur de la lutte contre le réchauffement climatique, a motivé les pays occidentaux pour favoriser les énergies "vertes". Par exemple, en Europe, l'objectif 20/20/20 a été fixé. Celui-ci vise la réduction de 20 % des émissions de gaz à effet de serre et l'accroissement de 20 % de l'utilisation des énergies renouvelables à l'horizon 2020. En France, la part en énergies renouvelables pourrait alors être de 23 %. En 2011, le directeur de l'Organisation des Nations Unies a déclaré que les approvisionnements énergétiques via les énergies renouvelables devraient être de 30 % en 2030. D'un autre côté, des pays émergents ont souhaité intégrer les énergies "vertes" dans leurs infrastructures dès leur développement comme le photovoltaïque, car ces pays possèdent souvent une bonne ressource solaire [3]. Cette technologie d'une très grande adaptabilité est utilisable dans des lieux décentralisés, éventuellement dépourvus d'infrastructure de transport d'électricité.

De nombreux pays investissent actuellement dans le photovoltaïque et de nombreux rapports et projections concernant la situation actuelle sont disponibles [1,4,5,3]. A titre d'exemple, selon l'étude de l'association professionnelle de l'énergie solaire [4], la production mondiale d'électricité photovoltaïque à l'horizon 2030 pourrait correspondre à 60 % des besoins en électricité des pays européens et d'ici 2040, le photovoltaïque pourrait représenter 20 à 28 % de la production mondiale d'électricité.

La Figure 1 montre l'augmentation constante des capacités de production de modules photovoltaïques dans différentes régions du monde. On peut remarquer la forte croissance de la production asiatique, qui a par ailleurs pu entraîner la diminution des prix des modules, récemment passés en dessous du prix symbolique d'un dollar par watt-crête en 2011 [3].

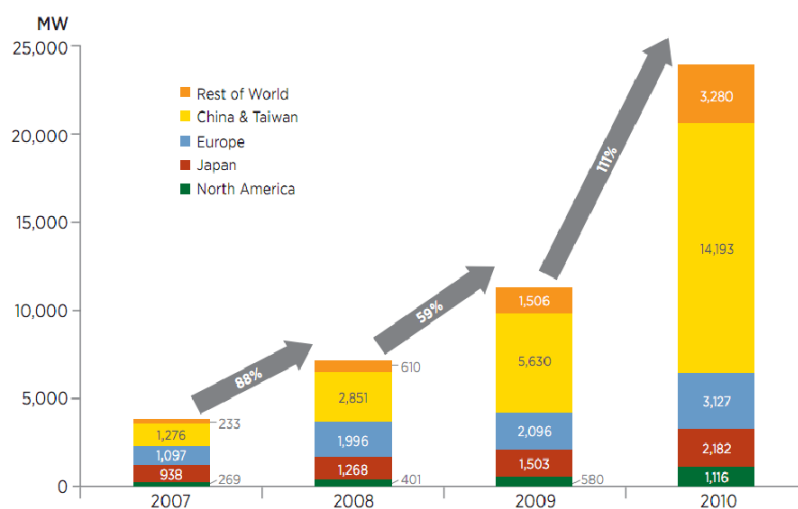


Figure 1. Capacité de production de modules photovoltaïques par zone géographique (source : GTM PV News may 2011).

	Usage actuel (TW)	Potentiel théorique (TW)
Energie hydraulique	0,816	4,8
Biomasse	0,264	92
Energie solaire	0,0934	124 000
Energie éolienne	0,059	190 à 370
Energie géothermique	0,0373	4 440 000
Energie marine	0,0003	335
Total	0,934	>4 560 000

Tableau 1. Usage et potentiel de 6 ressources en énergie renouvelable en TéraWatt [2].

Si la diminution du prix des modules photovoltaïques est un des objectifs de la recherche photovoltaïque, un autre objectif concerne la réalisation de modules plus performants, n'utilisant pas ou peu de silicium de haute qualité. En effet, la production de silicium de qualité photovoltaïque coûte très cher. Réduire les quantités utilisées pour chaque module ou changer de matériau peut alors permettre une nouvelle diminution des coûts de production. Or, actuellement, 92 % des modules produits dans le monde sont encore à base de silicium [6] :

- 40 % de silicium monocristallin
- 45 % de silicium multicristallin
- 5 % de silicium amorphe
- 2 % de silicium en ruban
- 8 % de couches minces à base de CdTe (Tellure de Cadmium), CIS (Cuivre, Indium et Sélénium), CIGS (Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium), Ga-As (Arséniure de Gallium) ou des matériaux de type organique, polymère ou colorant.

Des alternatives aux cellules en silicium massif sont les cellules en couche mince. Ces dernières peuvent aussi être en silicium mais la quantité utilisée en couche mince est alors bien inférieure, les épaisseurs étant de l'ordre de quelques micromètres. Les matériaux utilisés en couches minces peuvent aussi être constitués de CIGS, CIS, CdTe, chalcogénure de fer [7] ou de matériaux organiques. Ces nouvelles technologies sont étudiées depuis plusieurs années. La Figure 2 regroupe l'évolution des rendements obtenus en laboratoire de ces technologies et constitue un historique synthétique du photovoltaïque [8]. Le rendement indique le taux de conversion de la puissance solaire reçue par le module en puissance électrique. On peut constater que les cellules solaires organiques connaissent une évolution de rendement significative, multipliant par 3 leur rendement depuis 2001. Le record actuel est de 10,7 % [9]! Record obtenu par la société Heliatek sur une cellule solaire organique tandem de 1,1 cm².

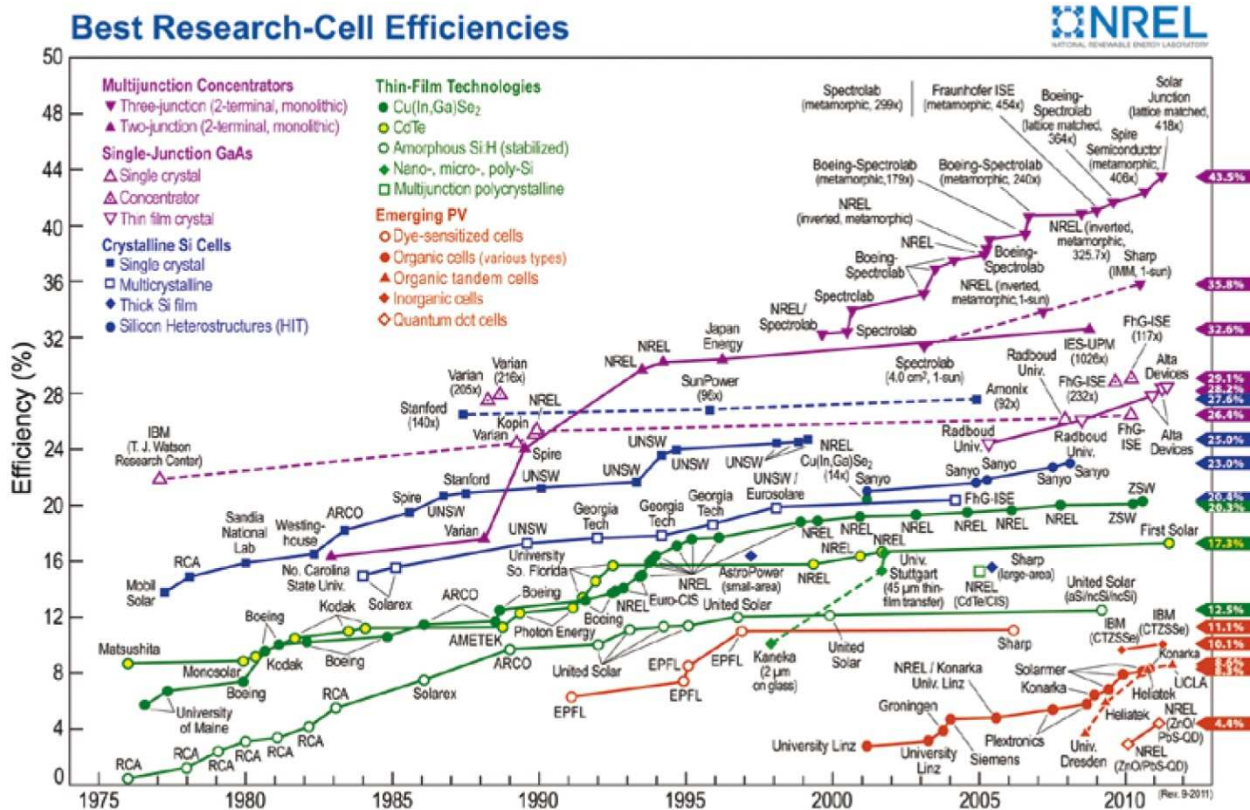


Figure 2. Evolution des rendements de conversion records pour différentes filières technologiques du photovoltaïque jusqu'en septembre 2011 [8].

1.1.2. Etat de l'art: une évolution des rendements exponentielle

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 présentaient 4 % de rendement.

Les cellules solaires organiques, qui sont concernées par cette thèse, vont faire l'objet d'un état de l'art spécifique dans ce qui suit.

Des travaux abordant cette technologie ont été trouvés dès la fin des années 50. Plusieurs articles ont alors montré l'augmentation du courant de court-circuit lors de l'exposition à la lumière de différents types de matériaux organiques dont l'anthracène [10,11]. A. Bradley et J. P. Hammes [12] ont mis en évidence en 1963 une augmentation du courant de court-circuit d'une couche organique d'épaisseur approximative de 1 µm lorsque les films étaient éclairés par une source blanche issue d'un filament en tungstène. Cette étude prend en compte 20 monomères différents.

Dans les années 1970, de nombreux essais ont été réalisés sur des cellules photovoltaïques organiques constituées de petites molécules déposées par évaporation thermique. Les matériaux les

plus utilisés à cette époque étaient la phtalocyanine de métal ou la mérocyanine. Le meilleur rendement de conversion photoélectrique est atteint en 1978 par A.K. Ghosh et al. [13] qui utilisait la mérocyanine comme matériau donneur avec une valeur de 0,7 %.

En 1986, des travaux remarquables de C. W. Tang [14] sont menés sur des composés organiques à base de phtalocyanine de cuivre et d'un dérivé de l'acide de pérylène tétracarboxylique. Les cellules atteignaient alors un rendement d'environ 1 %. Cet article est souvent considéré comme le départ de l'électronique photovoltaïque organique.

En 1992, la découverte d'un transfert de charge entre un polymère conducteur et le Buckminsterfullerène (C_{60}) (tel que le composite (MEH-PPV)- C_{60} et le (β -carotène)- C_{60}) [15] place le fullerène comme un matériau accepteur de choix pour les cellules solaires organiques.

Sur la thématique du choix de la molécule accepteuse d'électron, en 1995, G. Yu et al. ont réalisé une cellule solaire organique en utilisant un dérivé du C_{60} [16]. Le problème de cette molécule est sa faible solubilité dans les solvants organiques. Ils ont donc utilisé un dérivé du C_{60} nommé 6,6-phenyl C_{61} -butyric acid methyl ester ([6,6]PCBM) que l'on appellera "PCBM" dans la suite. Celui-ci est soluble dans les solvants organiques rendant possible la fabrication de couches polymère:PCBM contenant plus de 80 % en poids de PCBM. G. Yu et al. ont alors réalisé une cellule contenant une couche organique de MEH-PPV:PCBM avec des ratios massiques 1:1 (soit 50 % en poids de chaque matériau), 3:1 et 1:4. Cette couche était alors un mélange de MEH-PPV et de PCBM. Elle était placée entre une anode d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) et une cathode d'aluminium ou de calcium. La meilleure structure obtenue affichait alors un rendement de 2,9 % non certifié par NREL. Depuis cette date, les cellules à base de mélange interpénétré du type polymère conducteur:PCBM cohabitent avec les cellules bicouches. Le PCBM a l'avantage de présenter :

- une grande mobilité des électrons
- une grande affinité électronique
- une bonne solubilité dans des solvants organiques tels que le chloroforme, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, etc.

Malheureusement, ce matériau absorbe très peu de lumière dans le spectre visible et possède un niveau énergétique LUMO (orbite moléculaire la plus basse) faible. Un niveau LUMO bas a pour conséquence un faible courant de court-circuit (Voc), car le Voc est proportionnel à la différence entre le niveau HOMO (orbite moléculaire la plus haute) du donneur d'électrons et l'énergie LUMO de l'accepteur d'électrons (cf. §1.1.3.2). C'est pourquoi beaucoup d'efforts sont déployés par la recherche dans le but de remplacer le PCBM.

Des dérivés ont été synthétisés comme le $PC_{70}BM$ (qui montre une meilleure absorption dans le visible) [17] et le bisPCBM (PCBM bis-adduct, qui possède un niveau LUMO plus élevé de 0,1 eV) [18]. Un nouveau fullerène endohedral a été étudié, le $Lu_3N@C_{80}$ -PCBH comme accepteur d'électrons et une augmentation du Voc de 0,26 V a été obtenue par rapport à une même cellule contenant du PCBM [19]. Cependant, le prix élevé du $PC_{70}BM$ et du $Lu_3N@C_{80}$ -PCBH peut limiter les applications commerciales futures. Plus récemment, un dérivé de fullerène bis-adduct particulièrement remarquable a été découvert [20]. Celui-ci possède une absorption supérieure au PCBM tout en gardant une bonne solubilité et avec un niveau LUMO plus grand de 0,17 eV.

La parenthèse sur les matériaux pouvant jouer le rôle d'accepteur d'électrons étant fermée, nous reprenons l'histoire des cellules solaires organiques. En 1992, la publication de N. S. Sariciftci et al. [15] proposait un nouveau type d'organisation des couches organiques. Jusqu'ici, les couches actives organiques étaient composées d'un matériau organique donnant des électrons accolés à un matériau organique acceptant les électrons. Par la suite, les couches organiques sont souvent devenues un mélange entre le donneur et l'accepteur. Ce mélange est appelé "hétérojonction de volume" ou mélange interpénétré.

En 1998, L. S. Roman et al. [21] ont proposé une cellule contenant une sous-couche à base du polymère conducteur poly(éthylènedioxythiophène) dopé avec du poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS) entre l'anode (en ITO) et la couche organique. Actuellement, cette couche est devenue presque incontournable. Elle assure la collecte des trous tout en lissant la surface de l'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 [22]. Pour cela, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples. De plus, il doit être "dopé", ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces "trous" ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. Les polymères conducteurs ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux. Depuis, l'imagination des chercheurs a 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 (cf. §1.2).

Depuis 2000, des études [23,24,25] ont montré l'apport bénéfique d'un recuit de la couche active sur une cellule solaire qui a un effet direct sur la morphologie. L'augmentation du photocourant Jsc est liée à la réorganisation des matériaux au sein de la couche active. Des études morphologiques par imagerie AFM ont montré une importante cristallisation des deux constituants de la couche organique par la formation de domaines après recuit [26].

En 2001, des chercheurs de Linz ont obtenu un record de rendement de conversion photoélectrique de 2,5 % [27] avec une cellule photovoltaïque composée d'un mélange interpénétré de MDMO-PPV et PCBM. Notamment, est démontré l'impact du solvant sur la morphologie de la couche organique et sur le rendement final. De plus, l'équipe a ajouté une couche de fluorure de lithium (LiF) entre la cathode métallique et le mélange interpénétré. L'optimisation de cette couche en 2002 [28] a permis d'augmenter leur rendement record jusqu'à 3,3 %. Le rôle de cette couche n'est pas clairement identifié, mais diverses études indiquent que la couche de LiF empêche la diffusion du métal et réduit la recombinaison des excitons à l'interface accepteur d'électrons/cathode. Elle pourrait aussi permettre de :

- diminuer la fonction de travail de la cathode
- doper la couche organique (par dissociation du LiF)
- protéger la couche organique du dépôt par évaporation de la cathode
- décaler le niveau du vide entre la couche organique et la cathode.

Aujourd'hui l'usage de cette couche s'est généralisé. En mars 2000, P. Peumans et al. [29] avaient toutefois inséré eux aussi une couche intermédiaire entre la couche organique et la cathode de type Bathocuproïne (BCP). Ils avaient alors mis en évidence que cette couche permettait, en plus des effets précédemment décrits, d'insérer un espace optique dans cette région, pouvant relocaliser le champ électromagnétique dans la structure et augmenter l'absorption de la lumière dans les matériaux organiques (cf. §1.2.2).

En 2003, F. Padinger et al. [30] ont remplacé les dérivés de PPV utilisés jusqu'alors (comme le MEH-PPV ou le MDMO-PPV) par du poly(3-hexyl-thiophène) (P3HT). Le rendement de conversion obtenu pour une cellule à réseau interpénétré à base de composite P3HT:PCBM dans un rapport massique 1:2 était de 3,5 %. L'utilisation du P3HT en tant que polymère conjugué donneur dans les mélanges interpénétrés va alors se généraliser dans la communauté.

Dès lors, une avalanche de records apparaît (les matériaux organiques utilisés restant souvent inconnus). On peut notamment citer :

- 5 % par SIEMENS (2005)
- 5,4 % par Plextronics (aout 2007)
- 6,4 % par Konarka (mai 2008)
- 7,6 % puis 7,9 % puis 8,13 % par Solarmer (octobre et décembre 2009 puis juillet 2010)
- 8,29 % par Konarka (novembre 2010)
- 10 % par Mitsubishi Chemical (octobre 2011) [31]
- 10,7 % par Heliatek (avril 2012) [9].

Cette liste non exhaustive est illustrée par la Figure 3. Les industriels porteurs de projets sur le développement des cellules organiques sont :

- en Allemagne : BASF, Bosch, Merck AG et Heliatek
- aux Etats-Unis : Solarmer et Polyera.

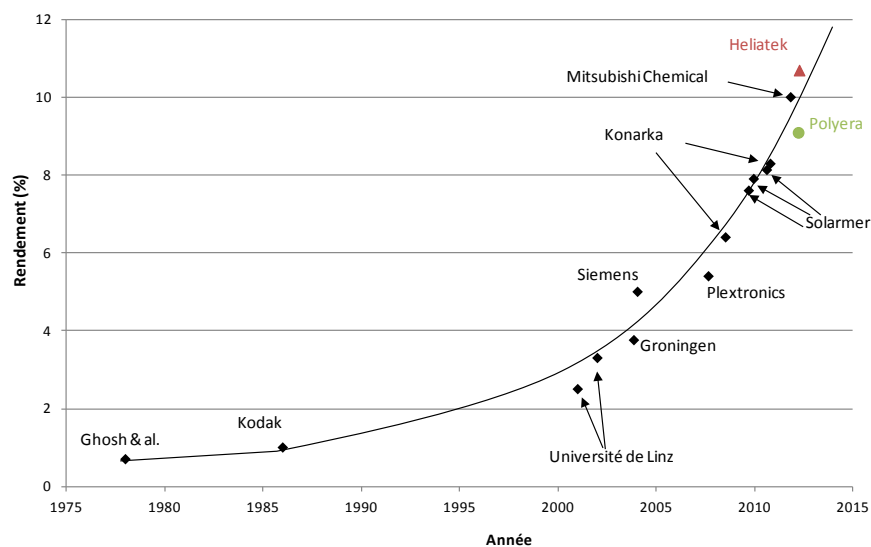


Figure 3. Evolution des rendements records pour les cellules solaires organiques à hétérojonction en configuration non inversée. Le record actuel des cellules solaires organiques (structure tandem) (avril 2012, ▲) et le record des cellules solaires en configuration inversée (février 2012, ●) sont aussi présentés.

Notons que le P3HT possède un gap "élevé" (environ 2 eV). Ce qui signifie qu'il n'absorbe qu'une faible partie de la lumière du soleil. Ainsi, le rendement de cellules solaires organiques à base de ce polymère reste limité autour de 5 % à cause de la faible absorption. Suivant le diagramme de M. C. Scharber et al. [32], l'utilisation des polymères à faible gap énergétique de l'ordre de 1,3 à 1,7 eV en mélange avec du PCBM permet de porter les performances des cellules solaires simple jonction jusqu'à des rendements de conversion de l'ordre de 10 %. Ainsi, de nouveaux polymères à faible gap sont apparus dans la littérature tels que le poly[2,6-(4,4-bis-(2-éthylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) avec un gap de 1,4 eV qui a contribué à fournir une cellule présentant un rendement de 6,5 % [33].

Malheureusement, les deux couches intermédiaires (le PEDOT:PSS côté anode et le LiF côté cathode) sont maintenant connues pour dégrader la durée de vie de la cellule [34]. Le PEDOT:PSS est de nature acide, ce qui peut graver l'ITO et causer la diffusion d'indium dans la couche active. Les métaux avec une fonction de travail basse (comme l'aluminium ou le lithium) sont facilement oxydés, ce qui augmente la résistance série de l'interface couche organique/métal et dégrade les performances du système. Il existe alors deux solutions :

- remplacer le PEDOT:PSS et le LiF
- changer la structure en optant pour une structure dite "inverse".

Remplacer le PEDOT:PSS n'a, pour l'instant, pas donné lieu à des cellules solaires organiques avec de bons rendements. On peut cependant noter que des matériaux ont été testés tel que le TFB:TPDSi₂ [35] pour lequel un rendement de 2,23 % a été obtenu.

Le remplacement du LiF a été effectué notamment par des couches d'oxyde. Il faut noter que lors de l'intégration de ces couches d'oxyde entre la couche organique et la cathode, la couche de LiF est parfois laissée afin d'adapter la structure de bande de la cathode. Il a ainsi été démontré qu'une couche de ZnO (oxyde de zinc) ou de TiO₂ (dioxyde de titane) [36,37,38,39] permettait de minimiser la diffusion de l'oxygène, et, ainsi, d'augmenter la durée de vie des cellules. Ces couches pourraient aussi favoriser la redistribution du champ électromagnétique dans la cellule solaire et le maximiser dans la couche active (cf. §1.2.2).

Utiliser une structure inverse offre l'avantage d'augmenter la durée de vie de la cellule, en plaçant une électrode avec une fonction de travail élevée au contact de l'air. Elle offre aussi la possibilité de ne pas utiliser de système d'évaporation sous vide onéreux. Dans un système inverse, les polarités sont inversées. On a donc à la place de l'aluminium une électrode possédant une fonction de travail élevée (anode), améliorant la stabilité du système à l'air. L'ITO joue alors le rôle de cathode. Pour que l'ITO récolte des électrons, le PEDOT:PSS peut être remplacé par du ZnO ou du TiO₂. Le contact direct entre la couche organique et l'anode, peut conduire à une dégradation des performances de la cellule. Une couche intermédiaire peut être alors utilisée. Elle peut être en WO₃, V₂O₅, MoO₃ [34]. Polyera a obtenu le dernier record sur les cellules solaires organiques simple jonction grâce à une structure inverse avec une couche organique du type polymère/fullerène. Ce record est de 9,1 % [40].

Pour augmenter les rendements, il est aussi possible d'associer en série plusieurs couches actives organiques, absorbant souvent différents spectres lumineux. La première structure de ce genre date de 1990 [41] (une bonne revue de l'état actuel des cellules solaires tandems peut être trouvée dans [42]). Heliatek a obtenu un rendement de 9,8 % sur des cellules solaires organiques tandems en décembre 2011 [43]. Ce rendement a été battu par NREL avec 10,6 % fin février 2012 [44] puis par

Heliatek en avril 2012 avec 10,7 % [9]. Ce dernier record apparaît dans la Figure 3. Depuis la première cellule fabriquée, en passant par la cellule de C. W. Tang, les rendements des cellules solaires organiques ne cessent de croître. La barrière mythique des 10 % est maintenant franchie par des cellules tandems réalisées en laboratoire. L'amélioration exponentielle que connaissent les rendements sur les technologies organiques est possible grâce à la découverte continue de nouveaux matériaux ou l'ingénierie de nouvelles morphologies. Le but de cette thèse est d'étudier l'intérêt d'inclure des nanoparticules métalliques de manière à augmenter encore les performances photovoltaïques des cellules et de se diriger vers des cellules de nouvelle génération à haut rendement.

1.1.3. Fonctionnement d'une cellule solaire organique

1.1.3.1. Les différentes étapes de fonctionnement

La structure typique d'une cellule solaire organique à hétérojonction est montrée dans la Figure 4, le plus souvent composée de verre/ITO/PEDOT:PSS/couche active organique/LiF/Aluminium. La couche active est donc composée d'un matériau organique accepteur d'électrons et d'un matériau organique donneur d'électrons, soit accolés, soit mélangés (hétérojonction). On utilise du PEDOT:PSS, qui est de type p, comme contact avec l'anode et du LiF côté cathode.

Pour améliorer le rendement des cellules solaires organiques, il faut tout d'abord comprendre leur fonctionnement. Le rendement final d'une cellule dépend de plusieurs processus internes auxquels est associé un rendement spécifique. Le fonctionnement peut se décomposer en différents processus :

1. l'absorption des photons
2. la génération des excitons
3. la diffusion des excitons
4. la dissociation des excitons
5. le transport des charges (électrons et trous) vers les électrodes [45]
6. la collecte des charges par les électrodes.

Ces étapes sont schématisées dans la Figure 5. La conversion lumière/électricité se produit exclusivement dans la couche active de la cellule solaire.

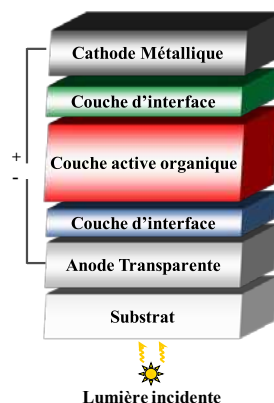


Figure 4. Structure typique actuelle d'une cellule solaire organique à hétérojonction.

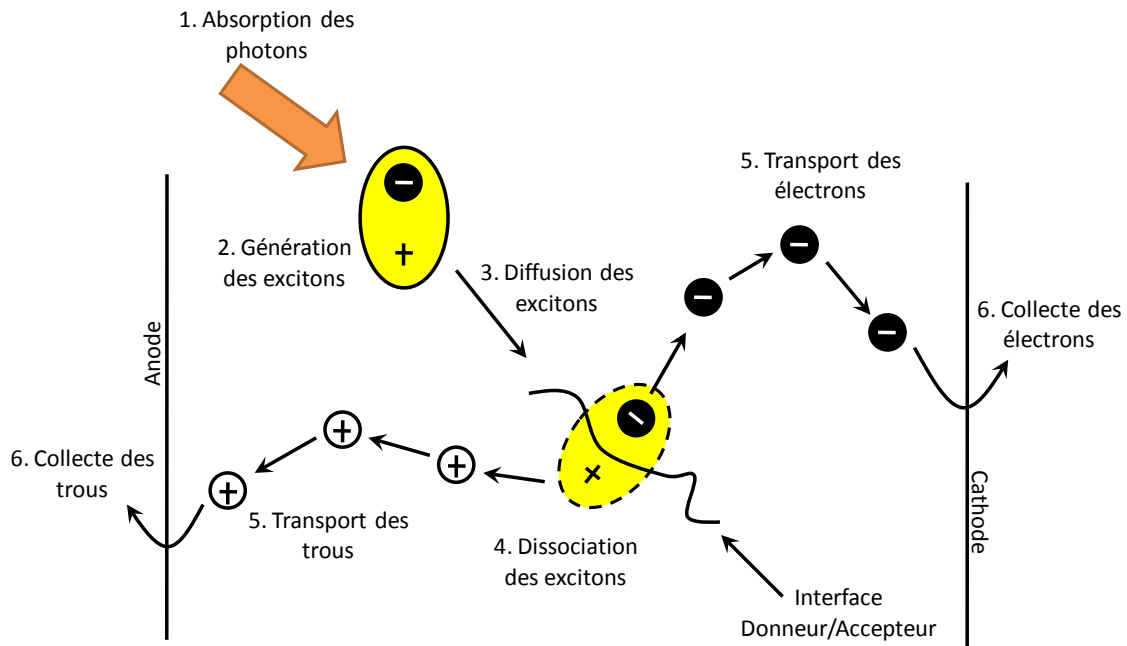


Figure 5. Les 6 étapes de la conversion photovoltaïque dans les semi-conducteurs organiques.

1) La première étape concerne l'absorption de la lumière et est associée au rendement d'absorption η_A .

Il est évident que plus le dispositif absorbe de lumière en créant des charges, plus la puissance produite sera élevée. Pour accroître l'absorption, 3 possibilités se présentent :

- augmenter la puissance lumineuse incidente reçue
- découvrir de nouveaux matériaux actifs plus absorbants
- augmenter l'absorption des matériaux constituant la couche active et diminuer celle des autres couches.

Pour une cellule solaire, la puissance lumineuse reçue dépend de la puissance lumineuse envoyée par le soleil. L'intensité du soleil reçue au sol dépend de la composition et de l'épaisseur de la couche atmosphérique à traverser, ainsi que de son angle d'incidence. Une norme est apparue définie selon les normes internationales ASTM : l' "air mass" (AM) [46]. On utilise généralement le spectre solaire $AM_{1.5}$. "1.5" correspond à 1 divisé par le sinus de l'angle d'élévation du soleil au-dessus de l'horizon ($41,81^\circ$). Il s'agit de la norme utilisée lorsque l'on considère que la cellule est sur la terre (AM_0 pour des cellules dans l'espace). Pour améliorer l'absorption, des recherches sont activement menées pour :

- trouver de nouveaux matériaux
- optimiser l'architecture des cellules pour qu'un maximum de lumière soit absorbée par la couche active (et un minimum par les couches adjacentes).

Tel que montré dans la Figure 6, le P3HT:PCBM, intensément étudié, n'absorbe qu'une très faible partie de la lumière. Son coefficient d'extinction définit sa capacité à absorber la lumière. Il est donc nécessaire de piéger la lumière dans le domaine spectral absorbé. Le paragraphe 1.2 abordera quelques solutions morphologiques pour cela. La recherche de nouvelles molécules ne sera pas abordée dans le cadre de cette thèse.

Il est intéressant de noter que le coefficient d'absorption des matériaux organiques est souvent plus grand que celui du silicium. Ainsi, il ne suffit que de quelques dizaines de nanomètres à un matériau organique pour absorber une très grande partie de la lumière, alors qu'il faut quelques micromètres pour atteindre les mêmes résultats avec du silicium.

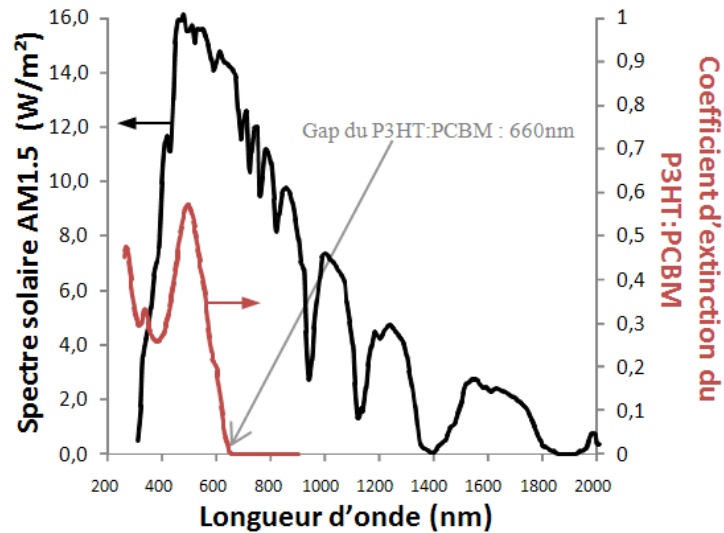


Figure 6. Comparaison entre le coefficient d'extinction du P3HT:PCBM [47] et le spectre solaire AM_{1.5} [46] mesurés.

2) La deuxième étape concerne la génération des excitons (rendement de génération η_G). Il s'agit du nombre d'excitons générés sur le nombre de photons absorbés et souvent considéré comme égal à 1. Un exciton est une quasi-particule que l'on peut voir comme une paire électron-trou liée par des forces de Coulomb. Dans les matériaux organiques, la permittivité ϵ est faible. Or la force de Coulomb qui lie 2 charges q_1 et q_2 séparées d'une distance r , s'exprime via la formule :

$$\vec{F}_{coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_1q_2}{r^3} \vec{r} \quad (1)$$

dans laquelle ϵ_0 correspond à la permittivité du vide ($\epsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$).

On constate donc qu'une faible permittivité permet d'obtenir une force de Coulomb forte entre les 2 charges. L'absorption d'un photon mène tout d'abord à la génération d'une paire électron-trou fortement liée appelée aussi électron de Frenkel. Il existe aussi un autre type d'exciton mais faiblement lié (donc qui apparaît dans les matériaux avec une forte permittivité) : les excitons de Wannier.

Il faut savoir qu'il existe 2 états pour les excitons :

- le "singulet"
- le "triplet".

Ces 2 états sont différenciés par le "spin" des électrons. Le spin est une propriété quantique intrinsèque associée à chaque particule (comme la masse, la charge électrique, ...). Il s'agit du moment cinétique des particules quantiques. La Figure 7 représente les 2 états possibles des excitons comparés à l'état fondamental.

Avant qu'un photon ne soit absorbé, l'état fondamental d'un atome est représenté par la figure 7.a. Il y a donc deux électrons sur l'état fondamental dont la projection de leur spin est de direction opposée. Pour que 2 électrons soient sur le même état, il est obligatoire que leurs spins soient différents, suivant le principe d'exclusion de Pauli (principe établi par W. Pauli en 1925). Quand un photon est absorbé, un des électrons de l'état stationnaire atteint un état d'énergie plus élevé. Le photon n'apportant pas de spin, il se produit alors la formation d'un exciton singulet (différent pour le cas des OLED). La conversion d'un exciton singulet vers un exciton triplet peut être obtenue par le dopage des polymères conducteurs avec des complexes de métaux de transition [48] ou par un champ magnétique [49].

3) La troisième étape est la diffusion des excitons jusqu'à leur dissociation, ou leur recombinaison. Le rendement de cette étape est le rendement de recombinaison des excitons η_d . Il définit le nombre d'excitons dissociés sur le nombre d'excitons générés. S'ils ne sont pas convertis, il y aura donc une majorité d'excitons singulets. Les excitons singulets ont une durée de vie très courte, ne leur permettant de traverser que quelques dizaines de nanomètres de matériau. La longueur de diffusion des excitons singulets est évaluée entre 5 et 10 nm dans la plupart des matériaux photovoltaïques organiques [48,50]. Cette distance limite le rendement final car il est nécessaire que les excitons singulets soient dissociés pendant leur durée de vie. Si ce n'est pas le cas, ils sont perdus par recombinaison, entraînant la formation d'un nouveau photon ou d'un phonon. La conversion d'excitons singulets en excitons triplets est intéressante car les excitons triplets ont un temps de vie plus important (de l'ordre de la nanoseconde pour un singulet, de la microseconde pour un triplet) améliorant ainsi la distance parcourue par l'exciton [48]. Cependant, il faut tenir compte du mode de migration différent pour chacun : transfert d'énergie rapide par résonance de type Förster pour les singulets et lent de type Dexter pour les triplets, représentés Figure 8 [51]. Tant que les excitons singulets seront majoritaires, le lieu de dissociation des excitons devra être nécessairement très proche du lieu de création de ces excitons.

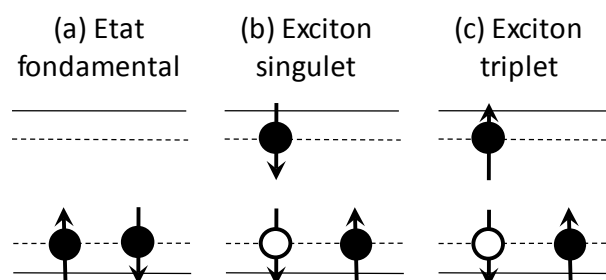


Figure 7. Schéma de la représentation de l'état fondamental (a) comparé avec les 2 états possibles d'un exciton (b) et (c) avec les électrons (●), les trous (○) et la projection du spin (↑ ou ↓).

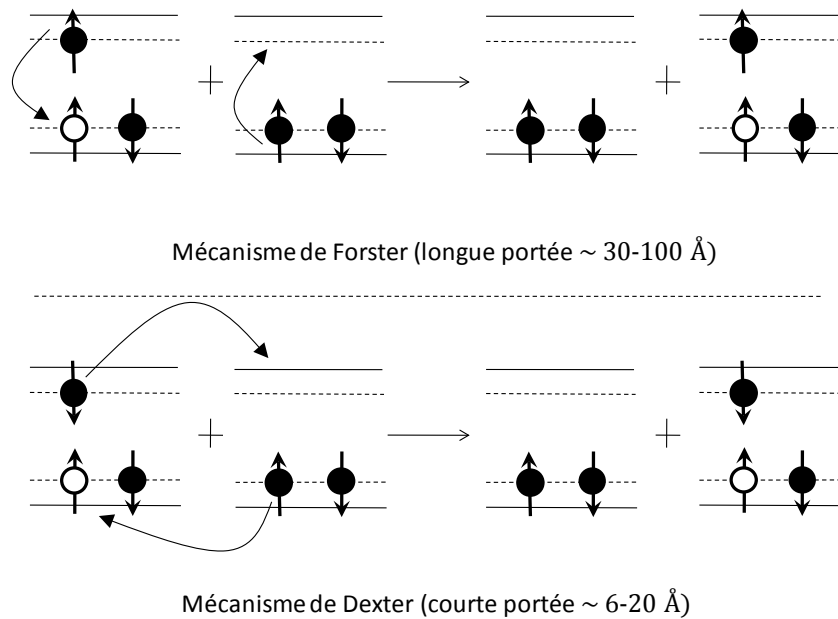
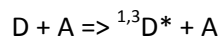


Figure 8. Représentation des mécanismes de Förster et de Dexter respectivement pour un exciton singulet et un exciton triplet.

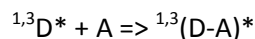
4) La quatrième étape constitue l'étape de dissociation des excitons. Le rendement de cette étape est le rendement de dissociation des excitons η_{diss} . Ce processus est souvent décrit comme étant un transfert de charge à l'interface donneur/accepteur [15,52,51]. Ce processus est décrit pour des excitons singulets dans la Figure 9. N.S. Saricifti et al. [15] décrivent ce processus en 5 étapes :

1- Excitation du donneur :

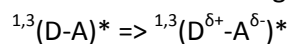


(1- et 3- correspondent respectivement à des états singulets et triplets, D correspond au donneur d'électrons et A correspond à l'accepteur d'électrons)

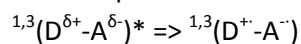
2- Excitation délocalisée sur le complexe D-A :



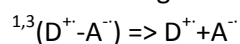
3- Initiation du transfert de charge :



4- Formation de la paire d'ions radicaux :



5- Séparation des charges :



La dissociation des excitons mène à la formation d'ions radicaux appelés aussi polarons (trous) et polarons (électrons).

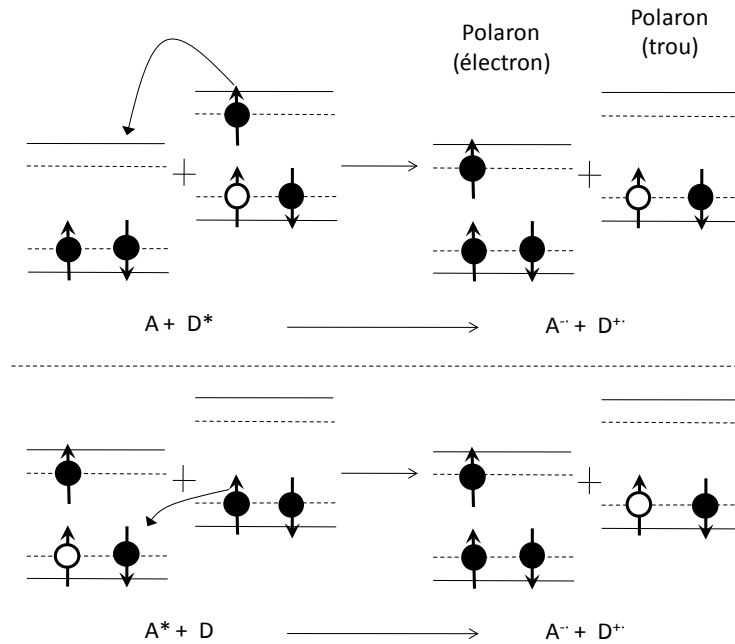


Figure 9. Description du mécanisme de transfert de charge d'un exciton en 2 polarons : un polaron (électron) (A^-) et un polaron (trou) (D^+).

La dissociation s'effectue sous réserve d'une condition énergétique que les excitons doivent remplir pour être dissociés. L'énergie de l'exciton E_{exciton} doit être supérieure à la différence entre le potentiel d'ionisation du matériau donneur I_D et l'affinité électronique du matériau accepteur χ_A , soit :

$$E_{\text{exciton}} > I_D - \chi_A \quad (2)$$

5) La cinquième étape est liée à la diffusion des charges. Le rendement associé à cette étape est le rendement de transport de charge η_t et définit donc le nombre de charges collectées sur le nombre de charges créées. Après dissociation des excitons à l'interface donneur/accepteur les charges électriques créées (polarons) doivent traverser les couches organiques pour atteindre les électrodes. Cette étape peut être affectée par la recombinaison des charges causée par la probabilité de transférer son énergie :

- en émettant des photons : recombinaison directe radiative (émission de lumière)
- en émettant des phonons : recombinaison directe non radiative (dissipation sous forme thermique)
- par recombinaison Auger (recombinaison directe) : transférer son énergie à un autre électron dans la bande de conduction
- recombinaison indirecte à cause de niveaux profonds induits par des impuretés dans la couche ou des défauts cristallins (recombinaisons Shockley-Read-Hall) : un électron est piégé par un état énergétique localisé dans la bande interdite (état introduit par l'impureté ou le défaut). Dans ce cas, si la probabilité de capturer un trou est plus importante que celle de renvoyer l'électron dans la bande de conduction, il y aura recombinaison et ce sera un centre de recombinaison. Si la probabilité favorise la réémission de l'électron dans la bande de conduction, l'électron aura simplement été retenu un certain temps et l'état sera un piège.

Dans des structures désordonnées, avec de nombreux états localisés, les recombinaisons peuvent être très rapides. Il peut aussi y avoir des recombinaisons causées par la probabilité de rencontre d'un électron et d'un trou dans la couche. Ces recombinaisons ont lieu lorsque leur rencontre s'effectue à une distance proche du rayon de Coulomb des charges (recombinaison de Langevin).

Donc, comme le montre la Figure 9, après dissociation de l'exciton, les électrons libres et les trous sont transportés respectivement par un chemin de percolation dans le matériau accepteur et dans le matériau donneur vers les électrodes [53]. Dans les semi-conducteurs organiques, la faiblesse des couplages électroniques (en raison de leur caractère intermoléculaire) et les effets de désordre ont un impact sur la mobilité des porteurs à cause de la localisation des charges et de la formation de polarons. Le transport s'appuie ensuite sur les sauts de polarons de site en site [51]. En conséquence, les mobilités des porteurs de charge dépendent fortement de la morphologie et peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur quand on passe de films amorphes très désordonnés (typiquement, 10^{-6} - 10^{-3} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) à des matériaux très ordonnés ($> 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [51]. La mobilité des charges correspond à la vitesse de déplacement des porteurs de charges en fonction du champ électrique.

6) La sixième et dernière étape est l'extraction des charges par les électrodes (rendement de collecte η_C). Dans le cas de matériaux inorganiques, la nature des contacts métal/semi-conducteur est fonction du travail de sortie du métal ϕ_M , du travail de sortie du semi-conducteur ϕ_{SC} et de l'affinité électronique du semi-conducteur χ_{SC} . Ces paramètres sont décrits par la physique des semi-conducteurs et la théorie des bandes (plus d'informations au [54]). La Figure 10 détaille la structure de bande de 3 types de matériaux existants : le métal, l'oxyde et le semi-conducteur, avec :

- E_0 représente le niveau du vide
- E_V représente la bande de valence
- E_C représente la bande de conduction
- E_i représente le niveau intrinsèque du matériau
- E_F représente le niveau de Fermi

Le travail de sortie d'un métal ϕ_M est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un électron situé au niveau de Fermi du métal E_{Fm} pour l'extraire de celui-ci. Le travail de sortie d'un semi-conducteur ϕ_{SC} est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un électron situé au niveau de Fermi du semi-conducteur E_F pour l'extraire de ce semi-conducteur. L'affinité électronique du semi-conducteur χ_{SC} est l'énergie qu'il faut fournir à un électron dans la bande de conduction pour l'amener dans le vide E_0 . Dans les 3 cas, les électrons sont supposés ne pas avoir de vitesse initiale.

Lorsqu'un métal et un semi-conducteur sont mis en contact, le matériau possédant le travail d'extraction (ϕ_m ou ϕ_{SC}) le plus faible verra ses électrons diffuser dans l'autre matériau à cause de l'équilibre thermodynamique. Les niveaux de Fermi s'alignent et les autres niveaux énergétiques se distribuent en fonction des propriétés intrinsèques des matériaux (travaux de sortie, énergie d'ionisation...). La Figure 11 présente les 2 types de contacts que l'on peut obtenir :

- le contact redresseur (ou Schottky)
- le contact ohmique.

On peut voir que la nature du contact dépend aussi du type de semi-conducteur (dopé n avec un excès d'électrons et dopé p avec un déficit d'électrons). Des exemples de caractéristiques de ces 2 contacts sont représentés dans la Figure 12.

Pour un contact ohmique, le courant circule librement dans les 2 sens au niveau du contact [54]. Pour un contact Schottky, l'énergie que doit posséder l'électron pour passer d'un semi-conducteur à un métal est définie comme étant la barrière de potentiel à cette interface E_b :

$$E_b = q\phi_m - q\chi_{sc} \quad (3)$$

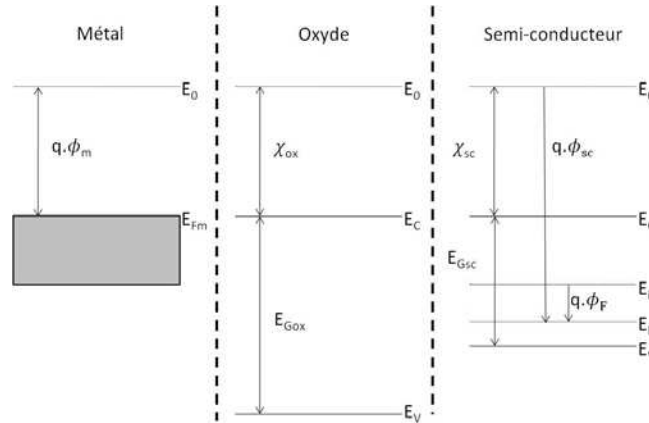


Figure 10. Structure de bande d'un métal, d'un oxyde et d'un semi-conducteur, q est une constante qui représente la charge élémentaire d'un électron.

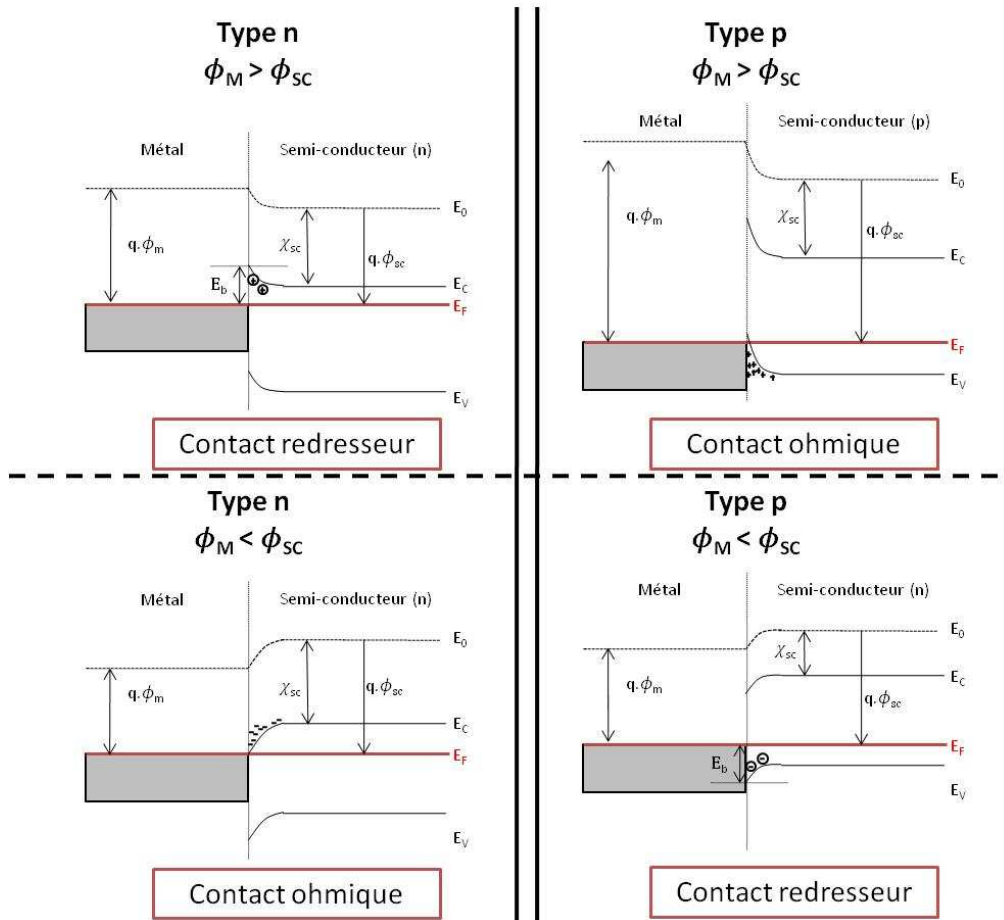


Figure 11. Nature des contacts métal/semi-conducteur en fonction des travaux de sortie et du type du semi-conducteur.

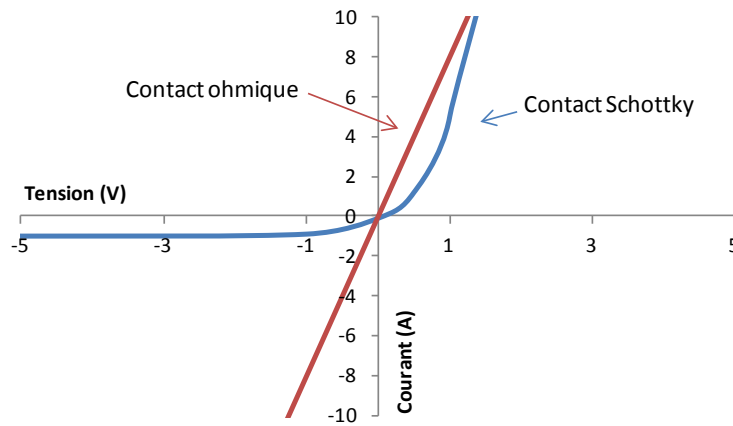


Figure 12. Exemples de courbe courant-tension de contacts ohmique et Schottky.

Il faut noter que la nature du contact est aussi importante car elle peut générer un champ électrique à la surface pouvant aider la dissociation des excitons dans ces zones.

Pour des matériaux organiques, un bon rendement de collecte des charges est plus difficile à obtenir. En effet, le dépôt de couches organiques sur des électrodes (ou vice-versa) conduit à une redistribution de la densité de charges à l'interface, des modifications de géométrie, et/ou des réactions chimiques qui affectent fortement l'alignement des niveaux énergétiques par rapport au niveau de Fermi de l'électrode [55]. La compréhension de ce type d'interface n'est pas encore maîtrisée.

Le rendement total d'une cellule est appelé aussi rendement quantique externe η_{ext} . Il est le produit des rendements cités précédemment :

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_A \cdot \eta_G \cdot \eta_d \cdot \eta_{\text{Diff}} \cdot \eta_t \cdot \eta_c \quad (4)$$

Son expression peut être simplifiée par :

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_A \cdot \eta_{\text{int}} \quad (5)$$

où η_{int} correspond au rendement quantique interne équivalent aux étapes 2 à 6 :

$$\eta_{\text{int}} = \eta_G \cdot \eta_d \cdot \eta_{\text{Diff}} \cdot \eta_t \cdot \eta_c \quad (6)$$

1.1.3.2. Diagramme d'énergie

La structure de bande représentée à la Figure 10 pour les semi-conducteurs n'est valable que pour les matériaux inorganiques. En effet, cette représentation énergétique est basée sur la périodicité d'un cristal où les noyaux atomiques sont répartis dans un réseau géométrique régulier. Les matériaux organiques manquent de périodicité à grande échelle. C'est pour cela qu'une description particulière est nécessaire avec ce type de matériaux.

Dans un matériau organique, une analogie avec les bandes de conduction et de valence peut être faite. La bande de valence, correspondant à l'énergie la plus grande pour laquelle un électron peut être présent à une température de zéro Kelvin, a pour analogie l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (Highest Occupied Molecular Orbital "HOMO"). La bande de conduction a pour analogie l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (Lowest Unoccupied Molecular Orbital "LUMO"). L'écart entre la HOMO et la LUMO (l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse ou Lowest Unoccupied Molecular Orbital qui est l'équivalent de la bande de conduction) est le gap du matériau.

La Figure 13 représente énergétiquement une cellule solaire organique et ses 6 processus de conversion photoélectrique (cf. §1.1.3.1). Il est intéressant de noter que l'énergie de l'exciton est inférieure au gap du donneur (soit à la différence entre $HOMO_D$ et $LUMO_D$).

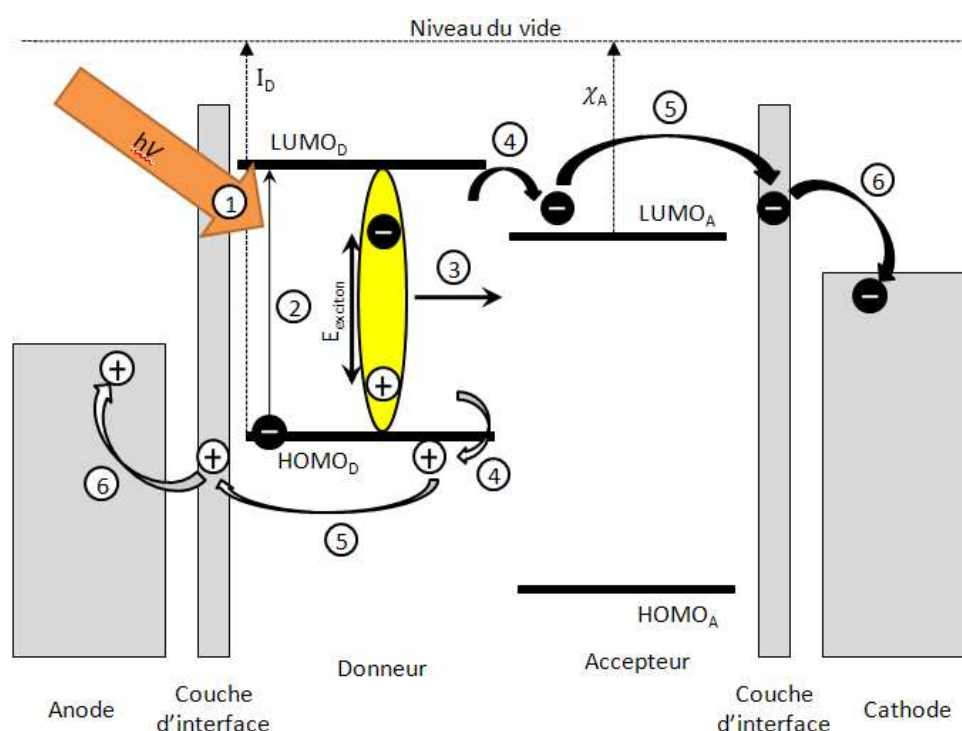


Figure 13. Représentation énergétique d'une cellule solaire organique avec ses 6 processus de conversion photoélectrique. L'énergie de l'exciton $E_{exciton}$, l'énergie d'ionisation du donneur I_D et l'affinité électronique de l'accepteur χ_A sont aussi représentées.

1.2. Quelles stratégies pour améliorer les rendements ? [56]

Le rendement des cellules solaires organiques s'accroît régulièrement (cf. §1.1.2). Le processus interne mis en jeu (cf. §1.1.3.1) dans la conversion photoélectrique de telles cellules tient compte en premier lieu de l'absorption de la lumière. L'axe principal de cette thèse consiste à maximiser ce processus. Nous allons commencer par décrire certains concepts photoniques proposés à cette fin dans la littérature [56].

1.2.1. Géométrie des dispositifs

Le premier concept abordé ici est l'optimisation macroscopique de la géométrie des dispositifs. Ces concepts sont majoritairement basés sur l'optique géométrique. Le but étant de minimiser les pertes de lumière dues à sa 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" [57]. Le but de ce type de structure est de ne pas perdre complètement la première réflexion du passage de la lumière comme le montre la Figure 14(a) en lui permettant d'être réfléchi plusieurs fois sur la cellule. Après de multiples réflexions, il est possible d'augmenter la quantité de lumière absorbée et ainsi le rendement quantique externe de la cellule (cf. Figure 14(b)). Une approche similaire existe aussi pour des cellules sphériques [58].

Une autre géométrie abordant ce concept, est une structure sous forme de fibre optique [59,60]. Une cellule solaire organique peut aussi être déposée autour d'une fibre optique (Figure 15 [56]). La lumière est guidée dans la fibre et les fuites qui en résultent sont absorbées par la cellule solaire.

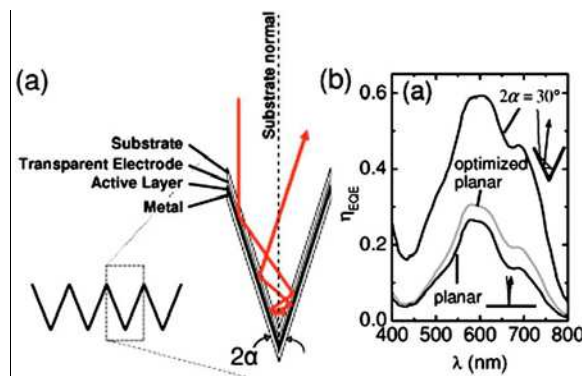


Figure 14. (a) Géométrie d'une structure en V. (b) Comparaison entre le rendement quantique externe (EQE) théorique d'une cellule solaire organique plane de type ITO/CuPc/PTCBI/BCP/Ag (optimisée et non optimisée) et celle d'une structure en V non optimisée [57].

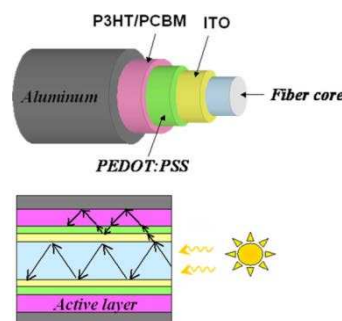


Figure 15. En haut, schéma d'une fibre entourée d'une cellule solaire organique. En bas, schéma du confinement interne de la lumière créé par la réflexion sur l'aluminium et les différences d'indice entre les couches [56].

1.2.2. Optimisation du champ électromagnétique [61]

Ce concept a pour but de localiser le maximum du champ électromagnétique de la cellule dans la couche active. Il faut savoir que l'énergie dissipée $Q(z, \lambda)$ au sein de l'empilement est proportionnelle au champ électrique E au carré (équation 7) :

$$Q(z, \lambda) = \alpha(\lambda) \frac{n_i |E(z)|^2}{n_0 |E_0|^2} \quad (7)$$

où :

- z représente la position en profondeur dans l'empilement,
- λ la longueur d'onde
- α le coefficient d'absorption
- n_i et n_0 respectivement 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 2 solutions possibles : l'optimisation des épaisseurs des couches de la cellule et le rajout d'un "espaceur optique".

La Figure 16(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 16(b) montre 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/AI [47,45]. Les cellules de ce type ont des dimensions inférieures à la longueur de cohérence 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 l'exemple de la Figure 16.

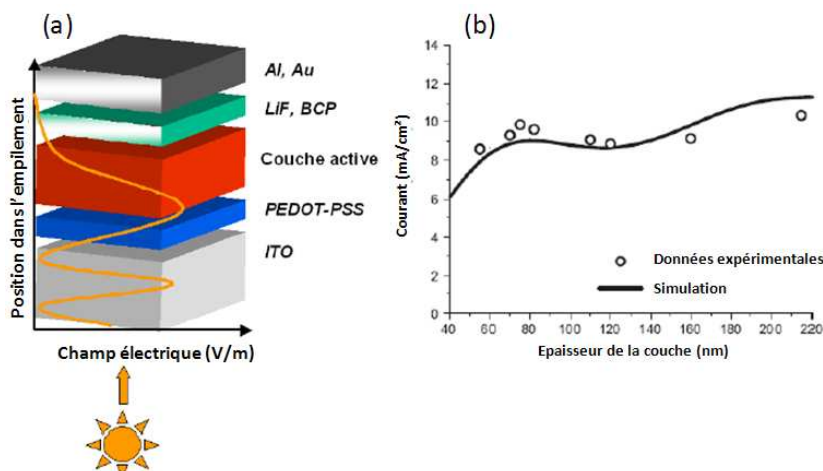


Figure 16. (a) Exemple de répartition de l'intensité du champ électrique dans un empilement organique. (b) Exemple d'une modélisation du courant de court-circuit en fonction de l'épaisseur de la couche active ("blend") comparée à des mesures expérimentales [47].

L'utilisation d'un "espaceur optique" pour optimiser la répartition du champ électrique a déjà été abordée dans le paragraphe 1.1.2. 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 [36,37,38,39]. La Figure 17 présente des résultats de modélisation d'une cellule solaire organique intégrant ou non une couche de ZnO. Cette couche de ZnO permet de localiser le maximum du champ électrique pour des épaisseurs spécifiques au sein du P3HT:PCBM. Ce type d'"espaceur optique" permet de contrôler les interférences internes. De plus, l'interface couche organique/aluminium engendre une réflexion dure générant un déphasage de π et créant une interférence destructive. L'intégration d'une couche d'oxyde permet de localiser cette interférence destructive loin de la couche active [39].

Il a été démontré numériquement que cette couche de ZnO pouvait aussi réduire les épaisseurs des couches actives optimales pour obtenir un courant de court-circuit J_{sc} équivalent [61] (cf. Figure 18) en redistribuant le champ électrique dans la cellule. Cette étude théorique confirme des résultats expérimentaux obtenus par ailleurs [39].

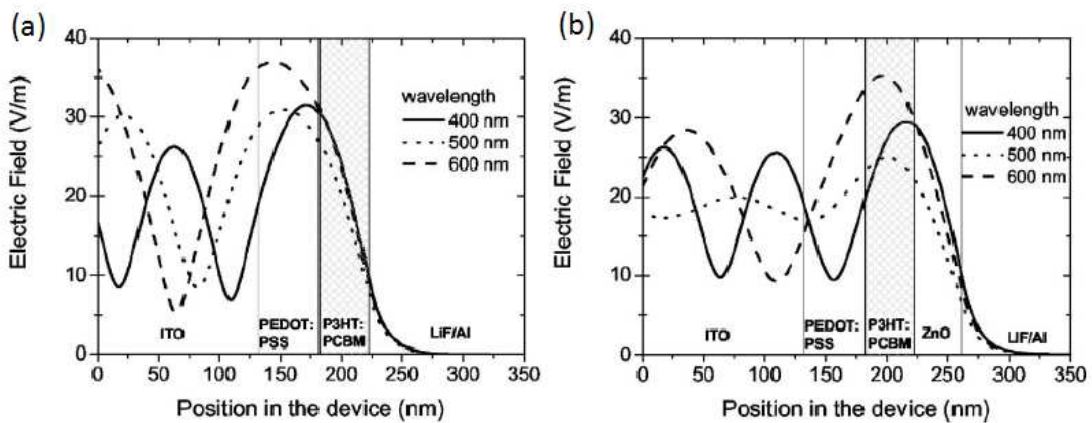


Figure 17. Champ électrique pour 3 longueurs d'onde (400, 500 et 600nm) dans une cellule solaire organique à base de P3HT:PCBM : (a) sans couche de ZnO et (b) avec une couche de ZnO [39].

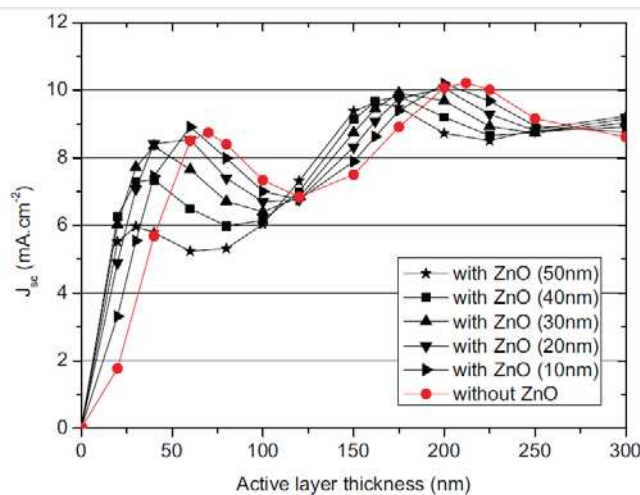


Figure 18. Variations du courant de court-circuit calculé en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO pour des structures du type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al [61].

1.2.3. Réseaux de diffraction

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. Les réseaux de diffraction le permettent en diffractant la lumière. Ainsi la lumière n'est alors plus totalement réfléchi/transmise suivant l'angle respectant la loi de Descartes (spéculaire) mais aussi partiellement suivant d'autres angles (appelés mode diffractés) (Figure 19).

La Figure 20 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 n_1 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_1 augmentant alors significativement la longueur d'interaction entre la lumière et la couche absorbante.

Des réseaux de diffraction peuvent donc permettre d'améliorer l'absorption de la cellule en augmentant la longueur du chemin parcouru par la lumière. La Figure 21 extraite de la littérature montre l'apport bénéfique d'une telle structure [62]. Il s'agit d'une cellule en silicium cristallin dont l'absorption a été calculée pour une électrode en face arrière plane ou structurée. Pour cette étude numérique, le métal a été pris comme un matériau parfaitement réfléchissant et non absorbant. On peut ainsi voir le gain optique de la présence d'une électrode en face arrière même plane par rapport à une cellule sans électrode. L'électrode plane permet alors de réfléchir la lumière et de faire un second trajet à l'intérieur de la couche active. L'apport de la structuration permet d'améliorer encore l'absorption. Toutefois, dans la réalité, les métaux absorbent la lumière, créant un effet joule, et le gain expérimental peut s'avérer moins important.

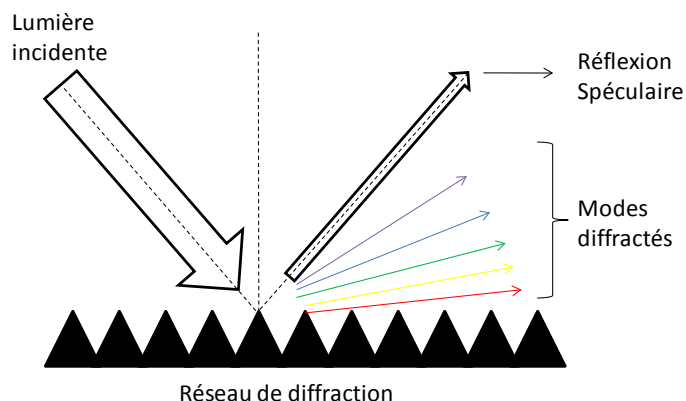


Figure 19. Représentation schématique de la diffraction de la lumière par un réseau de diffraction.

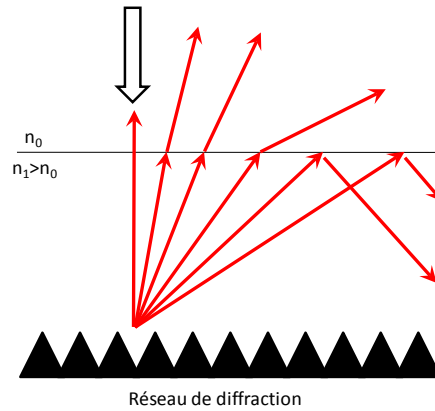


Figure 20. Schématisation de la diffraction d'une onde et du couplage optique de certains modes diffractés.

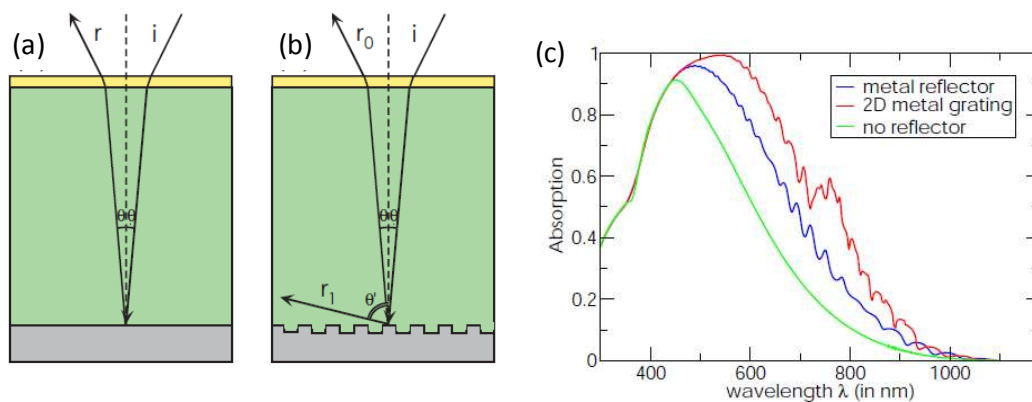


Figure 21. (a) Schéma d'une structure planaire comparée avec (b) schéma d'une structure avec l'électrode arrière structurée, jouant le rôle de réseau de diffraction. (c) Spectres d'absorption de la structure sans électrode en face arrière (vert) comparée avec celui d'une structure planaire contenant une électrode réfléchissante (bleu) et celui d'une structure contenant une électrode en forme de réseau de diffraction (rouge) [62].

1.2.4. Cristaux photoniques [63]

Les cristaux photoniques sont spécifiques en matière de réflexion, de diffraction et de couplage d'ondes guidées [64]. On citera, ici, 2 exemples connus existant dans la nature pour illustrer ce concept. Le papillon Morpho Menelaus et l'opale sont représentés à la Figure 22, où on peut observer des réflexions irisées sur leurs surfaces. Ceci vient du fait que, comme pour un cristal photonique, certaines longueurs d'ondes sont interdites et peuvent être totalement réfléchies. Cette figure nous montre les images MEB de ces structures. Un cristal photonique est une structure pour laquelle il existe une modulation de l'indice de réfraction dont la période est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Cette modulation peut être obtenue par structuration de la surface comme on le retrouve avec les ailes de papillon ou la surface d'une opale. La structuration peut mener à des propriétés diffractives. De plus, un cristal photonique peut utiliser des matériaux non absorbants ce qui est un avantage si on l'intègre à une cellule solaire. L'apport bénéfique d'un cristal photonique sur l'absorption d'une cellule solaire en silicium cristallin est montré à la Figure 23. Cette absorption est comparée à une structure contenant un réseau périodique et/ou un miroir de Bragg. Ce dernier est un empilement de couches d'indice de réfraction différent permettant de réfléchir plus de 99 % de la lumière.

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 24 est un exemple d'une telle étude. Il est montré 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 24(a)). Il a alors été possible 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 le P3HT:PCBM (Figure 24(b)) et d'augmenter l'absorption dans la zone spectrale souhaitée [63]. La structuration du film organique reste cependant difficile à obtenir expérimentalement.

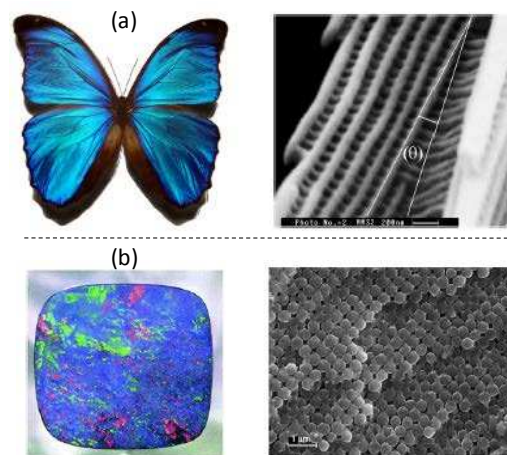


Figure 22. (a) Photographie d'un papillon Morpho Menelaus et une image MEB représentant la surface de ses ailes [65] et (b) photographie d'une opale et une image MEB de sa surface.

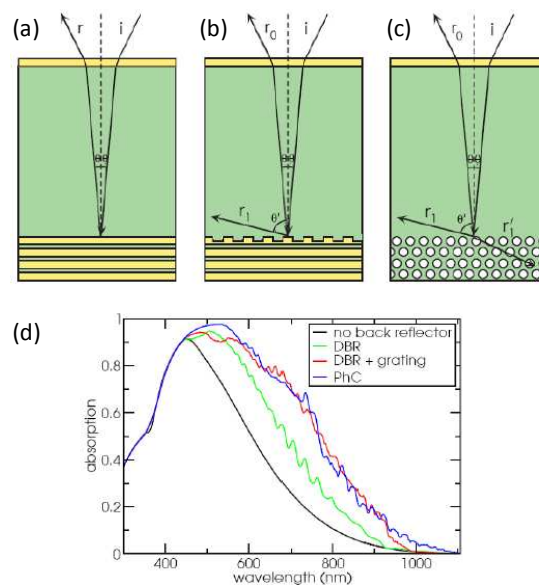


Figure 23. Schéma de 3 configurations différentes : (a) miroir de Bragg DBR (réflexion), (b) miroir de Bragg + réseau de diffraction (réflexion + diffraction) et (c) cristal photonique PhC (réflexion + diffraction) complété par les spectres (d) de l'absorption mesurée sur ces structures (DBR pour miroir de Bragg, grating pour réseau de diffraction et PhC pour cristaux photoniques) [62].

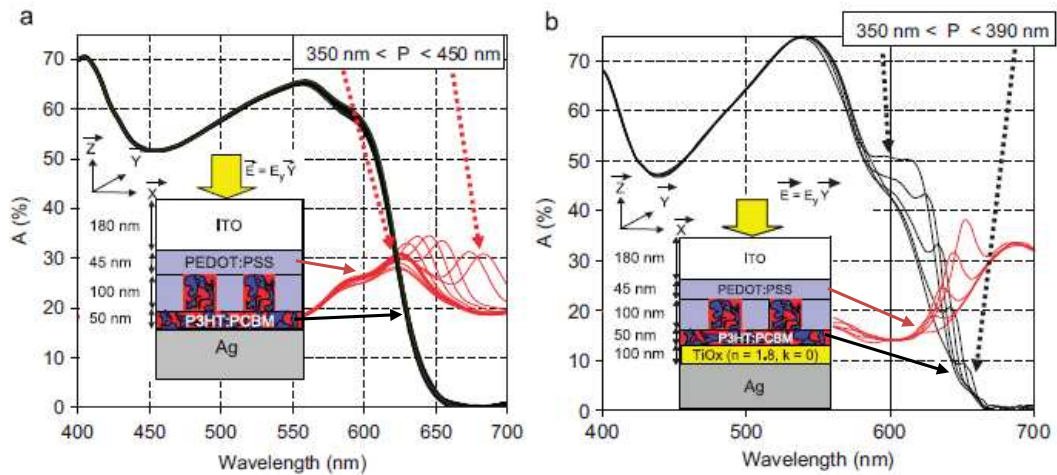


Figure 24. Spectres d'absorption dans la couche de P3HT:PCBM (noir) et dans la couche de PEDOT:PSS (rouge) pour une cellule solaire organique de type ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (a) sans "espaceur optique" et (b) avec "espaceur optique", lorsque la période du cristal varie de 350 à 390 nm [63].

1.2.5. Effet de plasmon de surface

L'effet plasmon est l'interaction résonante d'une onde électromagnétique incidente avec les électrons de conduction des atomes métalliques. La théorie de Maxwell [22] montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface métal/diélectrique et entraîner une excitation collective des électrons à partir des ondes électromagnétiques existant à la surface du métal. Celle-ci est dépendante de tous les paramètres opto-géométriques pouvant exister autour de cette structure (forme, taille, indice optique de la structure et du milieu environnant, etc.). Le plasmon de surface est donc une oscillation du plasma électronique des 2 côtés d'une interface métal/diélectrique. Un tel mode d'oscillation, quantifié, est appelée un plasmon. C'est une quasi-particule. Ce plasma électronique est composé d'électrons non localisés dans le matériau, c'est-à-dire d'électrons pouvant se mouvoir dans l'ensemble du matériau et n'étant pas liés fortement à un atome en particulier. Ce sont les électrons de conduction, ou électrons libres du métal. Ces électrons se déplacent dans le métal avec un mouvement aléatoire et, sous l'effet d'un champ électrique peuvent s'orienter avec lui (Force de Lorentz). La distance qu'ils vont parcourir ne sera pas très élevée ($\approx 10^{-13}$ m) comparée à la taille d'un atome ($\approx 10^{-10}$ m), mais ils seront décalés par rapport à leur position initiale, car on considérera que les cœurs ioniques, beaucoup plus lourds, ne se déplacent pas. Il y a alors une délocalisation des barycentres de charge menant à un excès de charges positives d'un côté et négatives de l'autre. Une force d'attraction va s'exercer entre les 2 excès de charge, ramenant les électrons de conduction à leurs positions initiales. Si l'énergie mécanique ne se dissipe pas, le plasma électronique s'éloignera de nouveau et effectuera alors des oscillations. L'excitation de ce plasmon de surface va induire une amplification du champ électromagnétique au niveau de l'interface. La Figure 25 schématise un plasmon de surface au niveau d'une interface ϵ_1/ϵ_2 pour une onde polarisée en TM [66]. Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-diélectrique. Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant des directions perpendiculaires à l'interface. Ces ondes

évanescentes sont une caractéristique des ondes de surface. Plus de détails concernant le fonctionnement des plasmons de surface sont donnés dans le paragraphe 2.1.1.

Ce confinement du champ à l'interface est utilisé pour améliorer l'absorption d'un matériau, car cette absorption dépend du champ électrique au carré (formule (7)). Cependant, certaines conditions existent pour exciter un plasmon de surface (elles seront expliquées dans le chapitre 2). Généralement, pour exalter le champ optique en excitant des plasmons dans une cellule solaire, il est possible de structurer une surface métallique ou d'intégrer des nanoparticules métalliques (rôle de réseau de diffraction).

On peut distinguer 2 types de plasmons de surface :

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

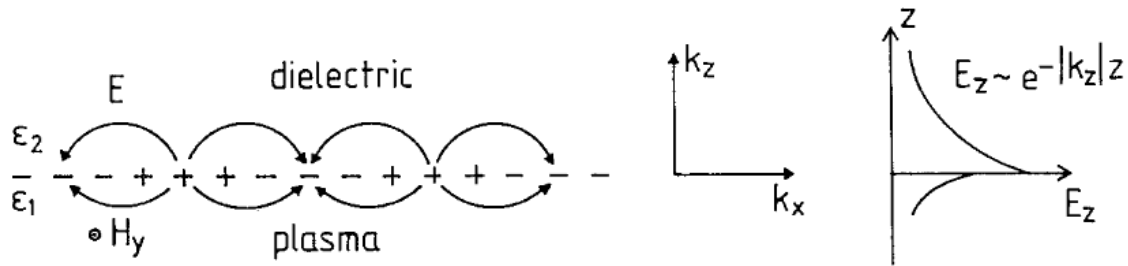


Figure 25. Schéma de la localisation des charges et du champ électromagnétique générée par des plasmons de surface se propageant sur une interface ϵ_1/ϵ_2 pour une onde polarisée TM. La dépendance exponentielle de la composante du champ E_z est représentée à droite [66].

L'intérêt d'utiliser l'effet plasmon dans une cellule photovoltaïque est la possibilité de générer un champ électromagnétique très intense et de tenter de le localiser dans les zones d'utilité, c'est-à-dire photoactives. Un objet métallique peut, sous certaines conditions, être excité par un champ électromagnétique incident (comme le soleil par exemple). En considérant les électrons d'un métal comme des particules classiques ponctuelles confinées à l'intérieur du volume défini par l'ensemble des atomes de l'échantillon (modèle de Drude), l'apport d'énergie aux électrons de la bande de conduction du métal va avoir pour conséquence d'éloigner les électrons des atomes créant ainsi une délocalisation des charges électroniques. Cette délocalisation va créer un dipôle qui générera une zone de champ électromagnétique (Figure 26) variant en fonction du champ électromagnétique de l'onde incidente.

Des études préliminaires ont déjà montré des augmentations de l'absorption, du courant de court-circuit et du rendement de cellule solaire organique intégrant des structures plasmoniques (cf. §2.1.1.1.). Le potentiel de cette stratégie sera exploité dans le cadre de cette thèse.

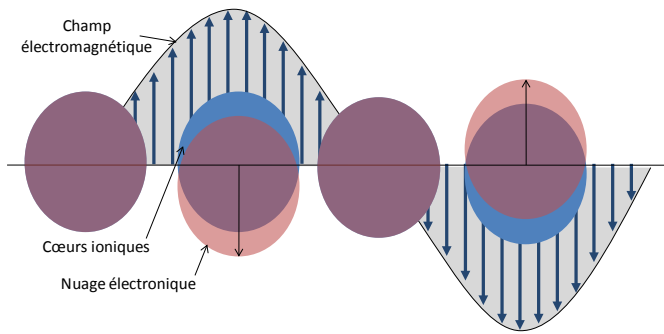


Figure 26. Description du processus plasmonique : "l'écartement" entre le nuage électronique et les cœurs ioniques est engendré par le champ électromagnétique incident.

1.3. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'aborder les bases utiles au développement du sujet. L'amélioration du rendement photovoltaïque d'une cellule organique passe par la maîtrise de son architecture et de sa composition. Les stratégies photoniques sont capables d'augmenter le rendement d'absorption. Elles peuvent donc être prises en compte pour la réalisation de cellules performantes. Il est possible de coupler les effets de plusieurs stratégies. Il faut aussi noter que chaque stratégie aura un impact sur l'aspect électrique et structurel de la cellule. Par exemple, l'intégration de nanostructures métalliques peut mener à une recombinaison des charges avant leurs collectes, ou à une modification de la distribution des charges dans les matériaux englobant les particules (pouvant mener à des changements morphologiques locaux). Les études et les hypothèses concernant les avantages et les inconvénients de l'utilisation de l'effet plasmon de surface seront énoncées lors du chapitre 2.

Celui-ci présentera les résultats obtenus durant cette thèse en intégrant des nanoparticules dans une cellule solaire organique et ainsi que l'intérêt de remplacer l'électrode d'ITO par des électrodes multi-feuillets pouvant supporter des modes plasmoniques. Enfin, une technique de caractérisation optique de l'effet plasmon dans les cellules solaires organiques sera également proposée.

Chapitre 2. Structures à base de nanoparticules métalliques pour les cellules solaires organiques

2.1. Augmentation de l'absorption de cellules solaires organiques

2.1.1. Qu'est-ce qu'un plasmon de surface ?

2.1.1.1. Etat de l'art

Les premières utilisations de matériaux de tailles nanométriques ne sont pas clairement identifiées. Cependant, on a trouvé la trace de nanoparticules métalliques 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 27) décrivant la mort du roi Lycurgus a été fabriquée avec du verre 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 [67,68]. C'est un matériau dichroïque.

Certaines colorations de peintures mayas sont dues à l'introduction de nanoparticules métalliques [69,70]. Les vitraux de grandes cathédrales de l'époque médiévale contiennent également des nanoparticules métalliques (par exemple : cathédrale St-Etienne de Bourges (Figure 28) ou la Sainte chapelle de Paris [71]). Le lustre de poteries de la Renaissance italienne (Figure 28) 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 [69,72].



Figure 27. Photo de la coupe de Lycurgus. A gauche, la lumière vient de l'extérieur du vase et à droite, la lumière vient du centre du vase.



Figure 28. A gauche : Vitrail de la cathédrale St-Etienne de Bourges. A droite : Photographies de poteries Italiennes lustrées [72].

En 1857, M. Faraday essaya d'expliquer comment les particules de métaux pouvaient affecter la lumière [73]. Puis ce fut G. Mie qui élabora la première forme de sa fameuse théorie [74] en 1908. Cette théorie décrivant la diffusion de la lumière par des particules sphériques, découle des équations de J.C. Maxwell.

Ainsi, les nanoparticules métalliques interagissent avec la lumière. Cette interaction peut se faire sous la forme de plasmon de surface. Comme énoncé au paragraphe 1.2.5, un plasmon est la quantification de l'oscillation d'un plasma. "Plasma" est un terme proposé par I. Langmuir en 1928 [75], qui découle d'études expérimentales effectuées par lui et par L. Tonk sur des gaz ionisés. La manière dont le transport des électrons et des ions s'effectue dans les gaz ionisés lui rappela le transport des globules rouges et blancs par le plasma sanguin [76]. L'expression de la fréquence d'oscillation, appelée fréquence plasma f_p , telle qu'on la retrouve souvent aujourd'hui a été exprimée en 1929 par I. Langmuir et par L. Tonk [77] :

$$f_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\pi m_e}} \quad (8)$$

avec la masse d'électron m_e et le nombre d'électrons n .

D. Pines et D. Bohm [78,79] ont montré que ces oscillations étaient dues à l'excitation des électrons de conduction du plasma. Cette théorie est confirmée par les expériences de G. Ruthemann [80] et W. Lang [81] sur le bombardement de couches minces métalliques par des électrons rapides. Ces études théoriques suivent les études développées par D. Bohm et E. P. Gross [82]. C'est en 1956 que D. Pines introduit le terme "plasmon" pour qualifier les quanta d'excitations élémentaires [79] :

« We introduce the term « plasmon » to describe the quantum of elementary excitation associated with this high-frequency collective motion. » (D. Pines, 1956 [79])

En 1957, R. H. Ritchie a étudié l'impact des limites d'une couche mince métallique sur la production d'excitations collectives. Il a montré que l'effet de la limite de la couche cause l'apparition d'une nouvelle perte énergétique due à des oscillations collectives de surface [83]. Deux ans plus tard, C. J. Powel et J. B. Swan ont réalisé une série d'expériences montrant l'existence de ces oscillations collectives de surface sur du magnésium [84] et de l'aluminium [85]. En 1960, E. A. Stern et R. A. Ferrell l'appelleront le "plasmon de surface" [86].

La première mise en évidence volontaire de l'effet plasmon a été réalisée par A. Otto en 1968 [87]. 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. [88] observèrent le même phénomène en plaçant un prisme en verre en contact avec une couche mince métallique, 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
- les colorations.

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

- le cosmétique [89] (historiquement des traces de nanoparticules métalliques ont été retrouvées dans des cosmétiques égyptiens)
- les guides d'ondes et le transfert optique de données [90,91,92]
- les superlentilles [93]
- le biomédical (test de grossesse, diagnostic, traitement photothermique du cancer...) [71,94,95]
- les diodes [96]
- les systèmes à transmission extraordinaire [90,97]
- les lasers [98]
- les commutateurs de dimension nanométrique [99]
- les métamatériaux [90,100]
- les capteurs [71,90,91,93,101]
- les nanoantennes et les rectennas [90,91,93,101]
- différents types de caractérisation et effets non linéaires (SERS, microscopie...) [71,90,91,102,103,104]
- les cellules solaires [105,91]...

Dans ce travail, nous considérons la plasmonique appliquée au photovoltaïque. A notre connaissance, les premiers travaux liant les plasmons de surface et l'augmentation du signal photovoltaïque ont été effectués vers 1980 [106] en utilisant un prisme ou un réseau de diffraction métallique sur une diode en silicium amorphe. Un brevet a d'ailleurs été publié par L. M. Anderson en 1983 [107]. La structure de L. M. Anderson consiste en un empilement métal/isolant/semi-conducteur/métal formant un réseau de diffraction. Le principe est basé sur le transfert de l'énergie du plasmon excité par la lumière vers une électrode. Un électron à basse tension absorbe un plasmon et est instantanément transféré par effet tunnel à travers l'oxyde de plus haut potentiel. Un brevet de H. W. Deckman de 1984 lie les plasmons et les cellules solaires [108]. Dans ce brevet, une structure basée sur une cellule solaire en silicium hydrogénée contenant une électrode structurée est proposée.

Des premiers tests sur les cellules solaires organiques ont été trouvés en 1991 [109] sur une cellule contenant de la phtalocyanine de cuivre (CuPc). Les plasmons sont alors excités grâce à un

prisme. Une augmentation de la photo-génération des charges associée à l'augmentation de l'absorption lumineuse a été obtenue. Ceci est expliqué par la résonance plasmon qui conduit à une augmentation du champ électrique local à l'interface entre les nanoparticules et le semi-conducteur, et ainsi à l'augmentation de l'énergie absorbée dans le matériau. Le champ électrique est lié à l'énergie dissipée dans le matériau par l'équation 7.

En 1995, une autre publication montre l'augmentation du photo-courant d'une cellule solaire organique de type verre/ITO/CuPc/cathode intégrant des nanoparticules métalliques déposées par évaporation thermique entre l'ITO et le CuPc. L'augmentation était alors d'un facteur 1,3 pour des particules d'argent, 2,2 pour des particules d'or et 2,7 pour des particules de cuivre [110]. L'intégration de nanoparticules est alors apparue plus facile que l'utilisation de prismes pour générer une résonance plasmon. D'ailleurs, leur utilisation s'est dès lors généralisée. En 2000, l'apport bénéfique d'un recuit des nanoparticules est démontré [111]. L'explication sur l'amélioration du photocourant donnée dans cette publication est que l'électron excité remplit un état vide dans l'ITO, si l'électron a un moment perpendiculaire à l'aire de contact. Il suppose que l'oscillation collective du gaz d'électrons transfère son énergie à un électron qui a ainsi suffisamment d'énergie pour passer la barrière de potentiel. Le trou doit se déplacer de la nanoparticule métallique à la bande de valence du ZnPc pour qu'il y ait création du photocourant. Le champ électrique de la région de charge d'espace pourrait conduire à ce processus, en particulier au transport des trous dans la bande de valence du ZnPc [111]. Ce processus est décrit à la Figure 29.

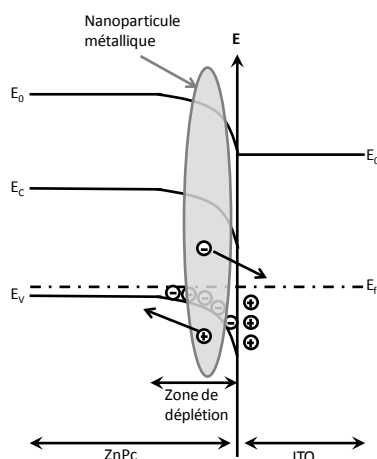


Figure 29. Schéma du modèle énergétique montrant la photoexcitation, la séparation des charges et le transport des charges dans la zone de déplétion d'un contact Schottky ITO/ZnPc [111].

Depuis lors, de très nombreux articles ont été publiés sur ce sujet, rendant impossible la rédaction d'une bibliographie exhaustive. On notera en particulier qu'en 2004, B. P. Rand et al. ont obtenu une augmentation de rendement de conversion de plus de 210 % pour des cellules solaires organiques de type tandem incluant des nanoparticules en argent d'environ 5 nm [112]. En 2005, D. M. Schaadt et al. ont déposé des nanoparticules d'or sur des cellules en silicium. Ils ont obtenu une augmentation du photocourant jusqu'à 80 % à la résonance plasmon [113]. En 2006, D. Derkacs et al. ont déposé des particules d'or sur une électrode d'ITO placée sur une cellule en silicium amorphe. Une augmentation du courant de court-circuit de 8,1 % et du rendement de 8,3 % ont été obtenus [114]. Il est intéressant de noter que dans cette dernière structure, les particules sont trop éloignées de la

couche active pour théoriquement augmenter l'absorption de la cellule via le champ proche (Figure 30). Dans ce cas-là, l'augmentation est obtenue par la diffusion de la lumière grâce aux nanoparticules. Ainsi, de nombreux articles montrent l'augmentation du photocourant [113,114,115,116,117,118] et du rendement [112,114,116,118] de cellules contenant des structures métalliques. Par ailleurs, la taille et la période des particules sont des paramètres fondamentaux agissant sur l'efficacité de piégeage de la lumière [119,120].

On retiendra ainsi que deux effets majeurs sont mis en avant dans ces publications :

- la diffusion de la lumière par les structures métalliques
- l'augmentation du champ proche localisé à l'interface métal/matériau diélectrique adjacent.

Il a aussi été démontré que l'excitation de la résonance de plasmon de surface localisée pouvait aussi augmenter la probabilité de dissociation des excitons en porteurs libres [121,122]. Dans ces travaux est supposé un fort couplage "plasmon-exciton" donnant lieu à un transfert de charge, le procédé photophysique pouvant être interprété via le concept d'"électron chaud" afin de surmonter le potentiel Colombien initial. En effet, le champ plasmonique peut modifier fortement les propriétés des excitons générés à travers le couplage "plasmon-exciton" [123,124]. Ce phénomène pourrait alors augmenter le nombre d'"électrons chauds". On peut aussi proposer ici un possible lien avec la quasi-particule "plasmaron". Cette dernière découle d'une interaction forte "plasmon-électron" du type Fröhlich, introduite par B. Lundqvist [125] et observés récemment sur du graphène [126].

La résonance plasmon dépend de nombreux facteurs, comme la nature du matériau métallique (argent, or, aluminium,...), la forme des nanoparticules métalliques (sphères, hémisphères, bâtonnets, ovoïdes,...), les paramètres opto-géométriques de ces particules (densité surfacique, taille), la longueur d'onde, la polarisation de la lumière, l'angle d'incidence de la source lumineuse,... et bien sûr la position des particules dans la couche ou dans l'empilement de couches considérées.

Nous allons maintenant étudier la réponse optique théorique de structures métalliques planaires et sphériques.

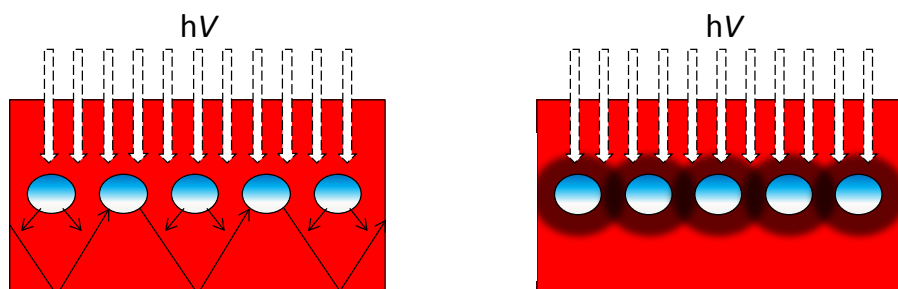


Figure 30. Schématisation de (a) la diffusion de la lumière sur un réseau de nanosphères métalliques et (b) de l'augmentation du champ électromagnétique à l'interface nanosphère/matériau.

2.1.1.2. Réponse optique de structures métalliques : approche théorique

Cette partie a pour but d'améliorer la compréhension physique de la réponse optique de structures métalliques planes et sphériques. Il s'agit en effet des deux formes géométriques élémentaires que l'on étudiera dans la suite de cette thèse.

2.1.1.2.1. Modèle de Drude & plasmon de volume

Pour commencer, nous avons développé le modèle de Drude (cf. annexe A.1). Celui-ci nous a permis d'exprimer la permittivité :

$$\varepsilon_{metal} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (9)$$

Sa forme complexe peut être écrite sous la forme [127] :

$$\varepsilon_{metal} = \varepsilon_{réel} + i\varepsilon_{imaginaire} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (10)$$

où ω_p correspond à la pulsation plasma de Drude et est égal à :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (11)$$

On peut noter que la permittivité d'un matériau va varier avec la pulsation de la lumière (donc sa longueur d'onde). Elle n'est pas linéaire. Or, comme le montre l'équation (86) en annexe A.1, elle influence la polarisation, et ainsi, le déplacement du cortège électronique. C'est un paramètre important du système que l'on prendra en compte lors de nos futures simulations.

On peut distinguer 3 régimes, pour :

1. $\omega_p > \omega$: on a $\varepsilon_{metal} < 0$, il y aura réflexion de l'onde incidente
2. $\omega_p = \omega$: on a $\varepsilon_{metal} = 0$, il y aura résonance du plasma
3. $\omega_p < \omega$: on a $1 > \varepsilon_{metal} > 0$, il y aura transmission de l'onde incidente.

Il faut noter que dans ce modèle, on ne considère que les électrons de conduction ce qui est une bonne approximation pour les métaux alcalins. Mais dans des matériaux tels les métaux nobles, les électrons de cœur peuvent aussi impacter l'expression de la permittivité. Ce sujet est développé dans l'ouvrage de U. Kreibitz et M. Vollmer [127].

2.1.1.2.2. Modèle d'un plasmon de surface sur une ou deux interfaces planes

(a) Plasmon de surface sur une interface métal/diélectrique

Nous nous baserons sur les développements de l'équation d'Helmholtz et de l'équation d'ondes des annexes A.2 et A.3.

La géométrie la plus simple pouvant faire intervenir des plasmons de surface est celle d'une interface métal/diélectrique. Nous allons donc considérer une interface entre deux milieux de permittivité ϵ_1 et ϵ_2 . L'interface sera située en $z = 0$ (Figure 31).

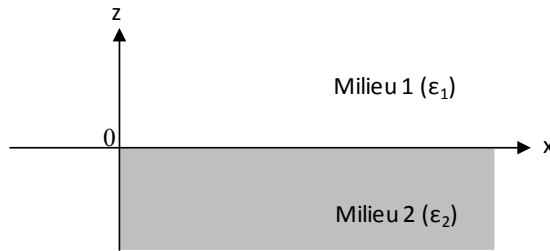


Figure 31. Définition de la géométrie d'une interface entre 2 milieux.

Résolution pour le mode TE (p) :

Si on considère les ondes propagatrices confinées à l'interface, le champ \vec{E}_y doit être évanescents dans la direction perpendiculaire à l'interface (direction z). Grâce au système (108) de l'annexe A.3, nous pouvons obtenir l'expression de chaque composante pour $z > 0$:

$$\vec{E}_y(z) = A e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (12.a)$$

$$\vec{H}_x(z) = -iA \frac{1}{\omega \mu_0} k_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (12.b)$$

$$\vec{H}_z(z) = A \frac{\beta}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (12.c)$$

et pour $z < 0$:

$$\vec{E}_y(z) = B e^{i\beta x} e^{k_2 z} \quad (12.d)$$

$$\vec{H}_x(z) = iB \frac{1}{\omega \mu_0} k_2 e^{i\beta x} e^{k_2 z} \quad (12.e)$$

$$\vec{H}_z(z) = B \frac{\beta}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{k_2 z} \quad (12.f)$$

k_i est la composante du vecteur d'onde perpendiculaire à l'interface. Sa valeur réciproque $\hat{z} = 1/|k_i|$ définit la longueur de décroissance évanescents des champs perpendiculaires à l'interface, ce qui quantifie le confinement de l'onde.

Nous allons maintenant établir la relation de continuité de la structure pour \vec{E}_y en $z = 0$:

$$Ae^{i\beta x}e^{-k_1 0} = Be^{i\beta x}e^{k_2 0}$$

soit :

$$A = B$$

et pour \vec{H}_x en $z = 0$:

$$-iA \frac{1}{\omega \mu_0} k_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 0} = iB \frac{1}{\omega \mu_0} k_2 e^{i\beta x} e^{k_2 0}$$

$$-Ak_1 = Bk_2$$

comme $A = B$, on a : $A(k_1 + k_2) = 0$

Cette condition ne peut être remplie que pour $A = 0$, il ne peut donc pas y avoir de propagation confinée sur l'interface pour cette polarisation !

Résolution pour le mode TM (s) :

Tout comme pour la polarisation précédente, nous considérons des ondes propagatrices confinées à l'interface, donc correspondant à des champs $H_y(z)$ évanescents dans la direction perpendiculaire à l'interface. Grâce au système (107) de l'annexe A.3, nous pouvons obtenir l'expression de chaque composante pour $z > 0$:

$$\vec{H}_y(z) = Ae^{i\beta x}e^{-k_1 z} \quad (13.a)$$

$$\vec{E}_x(z) = iA \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (13.b)$$

$$\vec{E}_z(z) = -A \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (13.c)$$

et pour $z < 0$:

$$\vec{H}_y(z) = Be^{i\beta x}e^{k_2 z} \quad (13.d)$$

$$\vec{E}_x(z) = -iB \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{k_2 z} \quad (13.e)$$

$$\vec{E}_z(z) = -B \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{k_2 z} \quad (13.f)$$

Nous allons maintenant établir la relation de continuité de la structure pour \vec{H}_y en $z = 0$:

$$Ae^{i\beta x}e^{-k_1 0} = Be^{i\beta x}e^{k_2 0}$$

soit :

$$A = B$$

et en \vec{E}_x :

$$iA \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z} = -iB \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{k_2 z}$$

$$A \frac{1}{\varepsilon_1} k_1 = -A \frac{1}{\varepsilon_2} k_2 \quad (\text{car } A = B)$$

ce qui peut être mis sous la forme :

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = -\frac{k_2}{k_1} \quad (14)$$

On remarque que, dans cette convention, l'existence d'ondes de surface demande que les signes des parties réelles de ε_1 et ε_2 soient différents (donc une interface métallique/diélectrique).

En reprenant l'équation d'onde en mode TM (équation (107.c)), en y incorporant les équations de \vec{H}_y (13.a), (13.d) et $k_0 = \omega/c$, on obtient :

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1 \quad (15.a)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2 \quad (15.b)$$

En combinant ces expressions (15) avec la condition de continuité (14), on arrive à :

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (16)$$

On remarque que lorsque $\varepsilon_1 = -\varepsilon_2$, la valeur de la constante de propagation atteint sa valeur maximale. β est un nombre complexe dont, dans le cas où le milieu de permittivité ε_1 est métallique et le milieu de permittivité ε_2 est diélectrique sans pertes (ε_2 réel), les composantes réelle et imaginaire sont égales à :

$$\text{réel}(\beta) = k_0 \sqrt{\frac{\text{réel}(\varepsilon_1) \varepsilon_2}{\text{réel}(\varepsilon_1) + \varepsilon_2}}$$

$$\text{imag}(\beta) = k_0 \left(\frac{\text{réel}(\varepsilon_1) \varepsilon_2}{\text{réel}(\varepsilon_1) + \varepsilon_2} \right)^{3/2} \frac{\text{imag}(\varepsilon_1)}{2 * \text{réel}(\varepsilon_1)^2}$$

Nous allons maintenant examiner quelques propriétés du plasmon de surface sur une interface plane. Pour cela nous avons tracé la relation de dispersion de celui-ci ($\beta = f(\omega)$). Dans cet exemple nous considérons l'argent dont la permittivité est définie par le modèle de Drude (équation 10), avec la pulsation plasma $\omega_p : 6,063.10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$ et la constante de radiation $\gamma : 1,298.10^{-14} \text{ s}$. Le milieu extérieur est supposé être de l'air. Pour plus de clarté, nous avons normalisé la pulsation par la pulsation plasma. Les résultats sont présentés à la Figure 32.

Lorsque la pulsation normalisée atteint 1, on est dans un mode de dispersion du plasma. En effet, ω_p peut être considéré comme la fréquence naturelle de l'oscillation longitudinale collective des électrons libres. Elle est aussi appelée plasmon de volume ou onde de Langmuir.

Il est intéressant de noter que, pour qu'une onde électromagnétique puisse pénétrer un milieu, sa pulsation doit être supérieure à la pulsation plasma (soit une pulsation normalisée supérieure à 1). Ce système se comporte comme un filtre "passe-haut". Ce résultat confirme la remarque faite à la fin du paragraphe 2.1.1.2.1.

On remarque ensuite une région fréquentielle où la constante de propagation est purement imaginaire et donc où toute propagation est prohibée. Cette région correspond à une pulsation normalisée comprise entre environ 0,7 et 1.

Pour des pulsations normalisées très petites ($< 0,3$), la constante de propagation est proche de la ligne de lumière. Dans ce régime, les plasmons de surface sont aussi connus comme étant des ondes de Sommerfeld-Zenneck [128].

A partir d'une certaine pulsation normalisée ($= 0,3$), le vecteur d'onde s'éloigne de la ligne de lumière et la fréquence tend vers la fréquence caractéristique d'un plasmon de surface (pulsation normalisée = 0,7). Celle-ci peut être obtenue en insérant le modèle de Drude (10) dans l'équation de propagation (16) :

$$\beta^2 = k_0^2 \frac{\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega + i\gamma\omega}\right)\epsilon_2}{\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega + i\gamma\omega}\right) + \epsilon_2} \quad (17)$$

Il faut donc que $\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega + i\gamma\omega}\right) = -\epsilon_2$

Et si on suppose $\gamma \ll \omega$ (ce qui est le cas pour l'argent dans la gamme spectrale étudiée), on a pour la pulsation :

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_2}} \quad (18)$$

On peut noter qu'à cette fréquence la vitesse de groupe $v_g = d\omega/dk$ est nulle. Ce mode est connu comme étant un plasmon de surface.

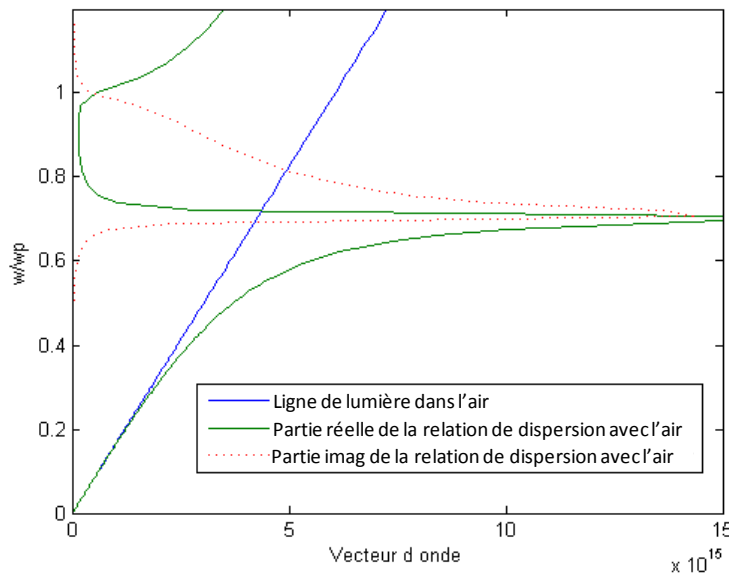


Figure 32. Relation de dispersion d'un plasmon de surface à une interface argent/air comparée à la ligne de lumière dans l'air.

La longueur de propagation du plasmon de surface est définie comme étant la distance nécessaire au plasmon de surface pour voir son intensité décroître de $1/e$. Son intensité décroît en $e^{-2\text{imag}(\beta)x}$. La longueur de propagation est donc définie par :

$$\frac{1}{e} = e^{-2\text{imag}(\beta)L_d}$$

soit :

$$L_d = \frac{1}{2|\text{imag}(\beta)|} \quad (19)$$

Le temps de décroissance est lié à la vitesse de groupe :

$$T_d = \frac{L_d}{v_g} \quad (20)$$

L'extension spatiale, également appelée le confinement ou l'épaisseur de peau est définie par une décroissance exponentielle en $e^{-k_i z}$ perpendiculairement à l'interface du champ. La valeur de la distance de confinement est :

$$\frac{1}{e} = e^{-k_i z}$$

soit :

$$\hat{z} = \frac{1}{|k_i|} \quad (21)$$

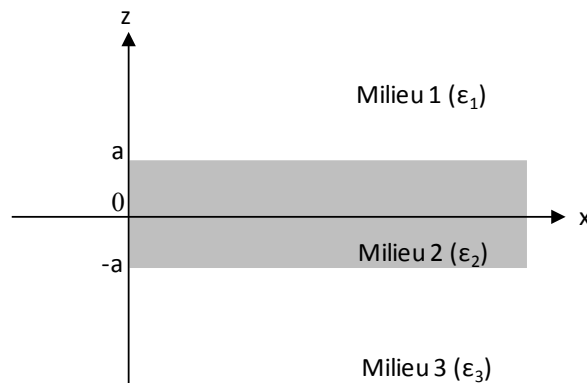


Figure 33. Définition de la géométrie du système 3 couches.

(b) Plasmon de surface dans un système à 3 couches

Nous étudions un système à 3 couches alternant couches diélectriques et couche métallique. Quand l'épaisseur de chaque couche est égale ou inférieure à l'épaisseur de peau \hat{z} , des interactions entre plasmons de surface peuvent apparaître, conduisant à des modes couplés.

Nous allons donc considérer 3 milieux différents comme décrits à la Figure 33. Les interfaces sont en $z = \pm a$.

Comme dans le cas à une interface, nous ne cherchons les solutions pour des ondes propagatrices confinées aux interfaces, (diminution évanescence dans la direction z perpendiculaire à ces interfaces) et se propageant suivant l'axe x.

Nous allons résoudre ce système pour l'état de polarisation TM. Pour cela, nous écrivons l'expression des composantes des champs en $z > a$:

$$\vec{H}_y(z) = A e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (22.a)$$

$$\vec{E}_x(z) = iA \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (22.b)$$

$$\vec{E}_z(z) = -A \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (22.c)$$

en $-a < z < a$:

$$\vec{H}_y(z) = B e^{i\beta x} e^{k_2 z} + C e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (22.d)$$

$$\vec{E}_x(z) = -iB \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{k_2 z} + iC \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (22.e)$$

$$\vec{E}_z(z) = B \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{k_2 z} + C \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (22.f)$$

et en $z < -a$:

$$\vec{H}_y(z) = D e^{i\beta x} e^{k_3 z} \quad (22.g)$$

$$\vec{E}_x(z) = -iD \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_3} k_3 e^{i\beta x} e^{k_3 z} \quad (22.h)$$

$$\vec{E}_z(z) = -D \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_3} e^{i\beta x} e^{k_3 z} \quad (22.i)$$

En combinant les expressions de \vec{H}_y et l'équation d'onde (107) (annexe A.3), on obtient le système :

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1 \quad (23.a)$$

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2 \quad (23.b)$$

$$k_3^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_3 \quad (23.c)$$

Nous allons maintenant établir la relation de continuité de la structure pour \vec{E}_x en $z = a$:

$$iA \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 a} = -iB \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{k_2 a} + iC \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 a}$$

Soit
$$\frac{A}{\varepsilon_1} k_1 e^{-k_1 a} = -\frac{B}{\varepsilon_2} k_2 e^{k_2 a} + \frac{C}{\varepsilon_2} k_2 e^{-k_2 a} \quad (24.a)$$

pour \vec{H}_y en $z = a$:

$$A e^{i\beta x} e^{-k_1 a} = B e^{i\beta x} e^{k_2 a} + C e^{i\beta x} e^{-k_2 a}$$

soit
$$A e^{-k_1 a} = B e^{k_2 a} + C e^{-k_2 a} \quad (24.b)$$

pour \vec{E}_x en $z = -a$:

$$-iD \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_3} k_3 e^{i\beta x} e^{k_3(-a)} = -iB \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{k_2(-a)} + iC \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2(-a)}$$

Soit
$$-\frac{D}{\varepsilon_3} k_3 e^{-k_3 a} = -\frac{B}{\varepsilon_2} k_2 e^{-k_2 a} + \frac{C}{\varepsilon_2} k_2 e^{k_2 a} \quad (24.c)$$

pour \vec{H}_y en $z = -a$:

$$D e^{i\beta x} e^{k_3(-a)} = B e^{i\beta x} e^{k_2(-a)} + C e^{i\beta x} e^{-k_2(-a)}$$

soit
$$D e^{-k_3 a} = B e^{-k_2 a} + C e^{k_2 a} \quad (24.d)$$

Pour obtenir la relation de dispersion, nous devons trouver une expression liant β et ω . Pour cela, nous pouvons utiliser les équations (24.a), (24.b) et (24.d) :

$$C = D e^{-2k_1 a} \frac{\frac{k_2}{\varepsilon_2} \frac{k_1}{\varepsilon_1}}{\frac{k_2}{\varepsilon_2} + \frac{k_1}{\varepsilon_1}} \quad (25.a)$$

puis (24.c) et (24.d) :

$$D = C e^{-2k_1 a} \frac{\frac{k_2}{\varepsilon_2} \frac{k_3}{\varepsilon_3}}{\frac{k_2}{\varepsilon_2} + \frac{k_3}{\varepsilon_3}} \quad (25.b)$$

ainsi, en combinant (25.a) et (25.b) on a finalement :

$$e^{-4k_1 a} = \frac{\frac{k_2}{\varepsilon_2} \frac{k_1}{\varepsilon_1} \frac{k_2}{\varepsilon_2} \frac{k_3}{\varepsilon_3}}{\frac{k_2}{\varepsilon_2} + \frac{k_1}{\varepsilon_1} \frac{k_2}{\varepsilon_2} + \frac{k_3}{\varepsilon_3}} \quad (26)$$

Cette dernière équation, via le système (23), permet de lier β et ω (car $k_0 = \omega/c$). Il ne reste plus qu'à résoudre cette équation transcendante qui peut avoir 2 solutions pour obtenir la relation de dispersion (ici, nous utiliserons la méthode numérique de Newton).

Dans le cas particulier où $\varepsilon_1 = \varepsilon_3$, c'est-à-dire où les milieux 1 et 3 sont identiques, on peut simplifier l'équation (26) par :

$$e^{-4k_1 a} = \left(\frac{\frac{k_2}{\varepsilon_2} \frac{k_1}{\varepsilon_1}}{\frac{k_2}{\varepsilon_2} + \frac{k_1}{\varepsilon_1}} \right)^2$$

qui possède 2 solutions :

$$e^{-2k_1 a} = \pm \frac{\frac{k_2}{\varepsilon_2} \frac{k_1}{\varepsilon_1}}{\frac{k_2}{\varepsilon_2} + \frac{k_1}{\varepsilon_1}}$$

La relation de dispersion peut être alors séparée en 2 équations :

$$\tanh(k_1 a) = \frac{k_2 \varepsilon_1}{k_1 \varepsilon_2} \quad (27.a)$$

$$\tanh(k_1 a) = -\frac{k_1 \varepsilon_2}{k_2 \varepsilon_1} \quad (27.b)$$

Cette dernière équation peut être modélisée afin de tracer la structure de bande du système. On peut noter la présence de deux modes via le système (27) : ce sont les modes pair et impair. Ils retranscrivent l'hybridation des bandes dues au couplage des deux interfaces et seront calculés pour des électrodes oxyde/métal/oxyde dans le paragraphe 2.2. Ce modèle pourrait être étendu à un système à n couches grâce à un formalisme matriciel.

2.1.1.2.3. Modèle d'un plasmon de surface sur une sphère

Nous étudions la réponse optique d'une particule métallique sphérique de quelques nanomètres de rayon. Comme pour le modèle de Drude et étant donné que l'on examine une sphère, nous allons considérer l'ensemble des électrons de conduction du métal comme une boule électronique et l'ensemble des ions comme une boule ionique. Commençons par exprimer les champs créés par ces deux boules, \vec{E}_+ pour la boule ionique et \vec{E}_- pour la boule électronique. Pour cela nous pouvons utiliser le théorème de Gauss qui permet de calculer le flux d'un champ électrique à travers une surface S :

$$\frac{\Sigma Q_{int}}{\epsilon_0} = \oiint_S \vec{E}_\pm \cdot d\vec{S} \quad (28)$$

Q_{int} est la quantité de charges présentes dans le volume V de la boule, à une distance \vec{r} :

$$Q_{int} = qn \cdot dV = qn \frac{4\pi}{3} r^3 \quad (29)$$

avec $q = e$ pour les ions et $q = -e$ pour les électrons et n la densité de charges. En injectant (29) dans (28), on obtient les expressions des champs :

$$\vec{E}_+(r) = \frac{e n}{3\epsilon_0} \vec{r} \quad (30.a)$$

$$\vec{E}_-(r) = \frac{-e n}{3\epsilon_0} \vec{r} \quad (30.b)$$

On a vu que, sous l'effet d'un champ externe, les électrons pouvaient se déplacer par rapport aux ions. Ces deux boules sont centrées sur O puis, sous l'influence de ce champ externe, le nuage électronique se déplace en O'. Avant d'exprimer ce déplacement, nous devons connaître l'expression du champ exercé par ces 2 boules après un déplacement δ de la boule électronique vu d'un point M extérieur à ces 2 boules. Cette situation est schématisée à la Figure 34.

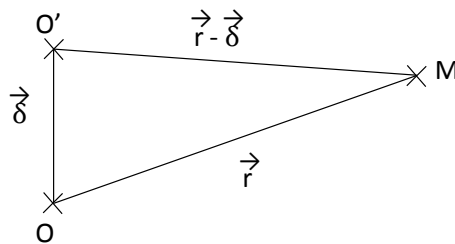


Figure 34. Représentation schématisée du déplacement de la boule électronique du point O au point O', vu d'un point M.

Comme les ions ont un poids beaucoup plus grand que les électrons, ils se déplacent à une vitesse beaucoup plus lente. On va considérer ici qu'ils sont fixes, et ainsi, que seuls les électrons se déplacent. La somme de ces forces en fonction du déplacement est alors :

$$\begin{aligned}\vec{E}_d &= \vec{E}_+ + \vec{E}_- = \frac{en}{3\epsilon_0}\vec{r} + \frac{-en}{3\epsilon_0}(\vec{r} - \vec{\delta}) \\ \vec{E}_d &= \frac{en}{3\epsilon_0}\vec{\delta}\end{aligned}\quad (31)$$

\vec{E}_d est le champ exercé par les boules ioniques et électroniques. Dans le paragraphe 2.1.1.2.1, on avait établi que le gaz électronique (boule électronique) interagissait avec un champ électromagnétique \vec{E}_0 et était freiné par des collisions sur les cœurs atomiques (boule ionique) avec une force de frottement \vec{F}_f . On peut donc écrire l'équation de mouvement d'un électron en prenant en compte le champ émis par les deux boules :

$$-e\vec{E}_d - e\vec{E}_0 + \vec{F}_f = ma \quad (32)$$

$$-e\frac{en}{3m\epsilon_0}\vec{\delta} - \frac{e}{m}\vec{E}_0 + \gamma\frac{d\vec{\delta}}{dt} = a \quad (55)$$

On peut reconnaître l'expression (11) de ω_p . En notation complexe ($d/dt = i\omega$), on obtient :

$$-\frac{\omega_p^2}{3}\vec{\delta} - \frac{e}{m}\vec{E}_0 + i\omega\gamma\vec{\delta} = -\omega^2\vec{\delta} \quad (33)$$

On reconnaît ici l'expression d'un oscillateur harmonique, dont la pulsation propre est :

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (34)$$

Grâce à (33) et (34), on peut obtenir l'expression du déplacement des électrons $\vec{\delta}_{\text{résonance}} = 6.10^{-13}m$:

$$\vec{\delta} = \frac{e\vec{E}_0}{m(\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\gamma)} \quad (35)$$

La force s'appliquant sur une particule chargée est une force de Lorentz, exprimée par :

$$\vec{F}_e = q\vec{E}_d + qv\wedge\vec{B} \quad (36)$$

Dans notre cas, la vitesse initiale v est nulle. On peut donc exprimer cette force sur un électron par :

$$\vec{F}_e = -\frac{e^2n}{3\epsilon_0}\vec{\delta} \quad (37)$$

La position d'équilibre de l'électron peut être obtenue grâce à cette dernière équation. Pour cela, il suffit d'exprimer la somme entre cette force et celle appliquée par un champ électrostatique externe \vec{E}_s , qui doit être nulle. La position d'équilibre $\vec{\delta}_0$ est exprimée par :

$$\vec{\delta}_0 = \frac{3\varepsilon_0}{en} \vec{E}_s \quad (38)$$

A titre d'exemple, ce déplacement est de l'ordre de 6.10^{-13} m pour le sodium [129] pour lequel un champ statique \vec{E}_s de 10^6 V.cm⁻¹ est appliqué. Celui-ci est ainsi très petit comparé à la taille typique d'un atome ($\approx 10^{-10}$ m), ce qui le rend négligeable.

La séparation des charges donne à la sphère métallique un moment dipolaire électrique \vec{p} :

$$\vec{p} = \frac{4\pi}{3} r^3 en \vec{\delta} \quad (39)$$

avec le rayon de la sphère r . En combinant les équations (35) et (39), on obtient une seconde expression du moment dipolaire électrique :

$$\vec{p} = \frac{4\pi}{3} r^3 en \frac{e\vec{E}_0}{m(\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\gamma)} \quad (40)$$

Grâce à (34) et (11), on peut simplifier (40) :

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_0 r^3 \frac{\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\gamma} \vec{E}_0 \quad (41)$$

Ce moment dipolaire électrique est lié à la polarisabilité de la particule :

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \varepsilon_0 \alpha \vec{E}_0 \\ \alpha &= 4\pi r^3 \frac{\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\gamma} \end{aligned} \quad (42)$$

Il s'agit d'une des expressions les plus courantes de la polarisabilité, la liant à la pulsation, et donc à la fréquence, et au rayon de la sphère.

Nous allons maintenant relier la polarisabilité aux permittivités de chaque matériau : le métal ε_m et le milieu environnant ε_{env} (on admettra qu'il suffit que ε_0 puisse être remplacée par ε_{env}). Nous allons redéfinir le moment dipolaire de l'expression (39) non pas dans une sphère mais pour une charge. La polarisation volumique \vec{P} de la particule est alors :

$$\vec{P} = -n\vec{p} = n(-e\vec{\delta}) \quad (43)$$

En reliant cette équation à (31), on peut exprimer la polarisation :

$$\vec{P} = -3\varepsilon_{env} \vec{E}_d \quad (44)$$

Et ainsi définir le champ interne :

$$\vec{E}_{int} = \vec{E}_0 + \vec{E}_d = \vec{E}_0 - \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_{env}} \quad (45)$$

Cela nous permet de réexprimer l'équation de mouvement d'un électron en fonction de la vitesse :

$$e\overrightarrow{E_{int}} - m\gamma\vec{v} = i\omega m\vec{v} \quad (46)$$

Ce qui nous donne l'expression de la vitesse de l'électron :

$$\vec{v} = \frac{e\overrightarrow{E_{int}}}{i\omega m + \gamma m} \quad (47)$$

L'expression du courant est :

$$\vec{j} = \sigma\overrightarrow{E_{int}} = en\vec{v} = \frac{e^2 n\overrightarrow{E_{int}}}{i\omega m + \gamma m} \quad (48)$$

$\vec{j} = \sigma\overrightarrow{E_{int}}$ est la loi d'ohm locale, avec pour conductivité σ :

$$\sigma = \frac{e^2 n}{i\omega m + \gamma m} \quad (49)$$

La définition de la polarisation est :

$$\vec{P} = \varepsilon_{env}\chi_{metal}\overrightarrow{E_{int}} \quad (50)$$

où χ_{metal} correspond dans ce modèle à la susceptibilité du métal ($\chi_{metal} = \varepsilon_{metal}/\varepsilon - 1$). Les équations (50) et (45) mènent à :

$$\overrightarrow{E_{int}} = \frac{3\varepsilon_{env}}{2\varepsilon_{env} + \varepsilon_m}\overrightarrow{E_0} \quad (51)$$

Avec (48), (50) et la théorie des milieux ($\vec{j} = \frac{\partial\vec{P}}{\partial t}$), on a :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{env} + \frac{\sigma}{i\omega} \quad (52)$$

Puis, en combinant (52) avec l'équation (49), on obtient :

$$\overrightarrow{E_{int}} = \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\gamma}\right)\overrightarrow{E_0} \quad (53)$$

En associant les expressions du champ interne (51) et (53), on trouve :

$$\frac{\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\gamma} = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{env}}{2\varepsilon_{env} + \varepsilon_m} \quad (54)$$

Enfin, l'équation (54) permet à l'équation (42) de relier la polarisabilité aux permittivités :

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{env}}{2\varepsilon_{env} + \varepsilon_m} \quad (55)$$

Cette équation est très importante. On la retrouve dans de nombreux travaux [127,130,131], surtout parce qu'elle met en avant la condition de résonance pour laquelle la polarisabilité tend vers l'infini :

$$\varepsilon_m = -2\varepsilon_{env} \quad (56)$$

Nous avons ainsi la condition de résonance d'un plasmon de surface et nous pouvons constater que la position de la résonance dépend de la permittivité du matériau métallique et de la permittivité du milieu environnant. De plus, la permittivité du métal doit être négative. Habituellement, la permittivité du milieu environnant est considérée réelle et celle du métal imaginaire. On note que les permittivités du métal et du milieu environnant varient en fonction de la pulsation. Ainsi, la résonance peut être obtenue grâce à [127] :

$$[\text{Réel}(\varepsilon_m(\omega)) + 2\varepsilon_{env}(\omega)]^2 + \text{Imag}(\varepsilon_m(\omega))^2 = \text{minimum} \quad (57)$$

2.1.2. Modélisation FDTD d'un réseau de nanosphères au sein d'une matrice organique

2.1.2.1. La méthode FDTD

2.1.2.1.1. Algorithme

La méthode aux différences finies dans le domaine temporel ou "Finite-Difference Time-Domain" (FDTD) est une méthode de résolution des dérivés partielles [132]. Elle a été développée par K. S. Yee en 1966 [133]. Grâce à ses avantages et à l'outil informatique qui devient de plus en plus performant, la méthode FDTD n'a cessé de gagner en utilisateurs pour des applications de plus en plus variées. Il s'agit d'une méthode de résolution rigoureuse qui peut ne contenir ni approximation, ni restriction théorique.

Une application très commune de la FDTD vise la résolution des équations de Maxwell. Les équations de Maxwell décrivent des situations où la variation temporelle du champ \vec{E} est dépendante de la variation spatiale du champ \vec{H} et inversement. Elles peuvent être écrites grâce à six équations scalaires décrites dans le système (105) de l'annexe A.3. Celui-ci peut être réécrit comme ainsi :

$$\frac{\delta \vec{E}_x}{\delta t} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\delta \vec{H}_z}{\delta y} - \frac{\delta \vec{H}_y}{\delta z} \right) \quad (58.1)$$

$$\frac{\delta \vec{E}_y}{\delta t} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\delta \vec{H}_x}{\delta z} - \frac{\delta \vec{H}_z}{\delta x} \right) \quad (58.2)$$

$$\frac{\delta \vec{E}_z}{\delta t} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\delta \vec{H}_y}{\delta x} - \frac{\delta \vec{H}_x}{\delta y} \right) \quad (58.3)$$

$$\frac{\delta \vec{H}_x}{\delta t} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\delta \vec{E}_z}{\delta y} - \frac{\delta \vec{E}_y}{\delta z} \right) \quad (58.4)$$

$$\frac{\delta \vec{H}_y}{\delta t} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\delta \vec{E}_x}{\delta z} - \frac{\delta \vec{E}_z}{\delta x} \right) \quad (58.5)$$

$$\frac{\delta \vec{H}_z}{\delta t} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\delta \vec{E}_y}{\delta x} - \frac{\delta \vec{E}_x}{\delta y} \right) \quad (58.6)$$

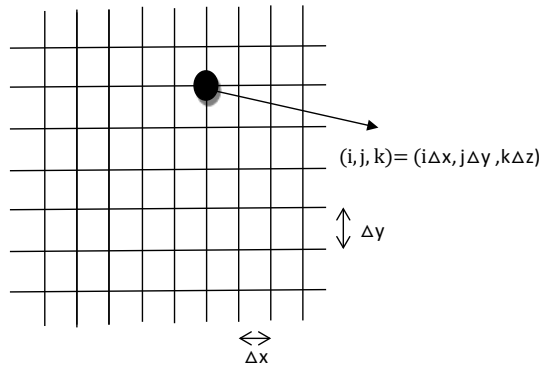
La méthode FDTD vise donc à résoudre ce système d'équations aux dérivées partielles par une discrétisation du temps et de l'espace. En effet, la dérivée d'une fonction f se calcule à partir de :

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} \quad (59)$$

Si h est très petit alors :

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} \quad (60)$$

C'est sur ce principe qu'est basée la méthode de résolution FDTD qui va discrétiser l'espace de manière à avoir un espace h entre chaque point le plus petit possible. On considérera alors un maillage du type "carré" :



Les dérivés partielles pour un temps t s'écrivent alors suivant ce maillage :

$$\frac{\partial f^t(i, j, k)}{\partial x} = \frac{f^t\left(i + \frac{\Delta x}{2}, j, k\right) - f^t\left(i - \frac{\Delta x}{2}, j, k\right)}{\Delta x} \quad (61.1)$$

$$\frac{\partial f^t(i, j, k)}{\partial y} = \frac{f^t\left(i, j + \frac{\Delta y}{2}, k\right) - f^t\left(i, j - \frac{\Delta y}{2}, k\right)}{\Delta y} \quad (61.2)$$

$$\frac{\partial f^t(i, j, k)}{\partial z} = \frac{f^t\left(i, j, k + \frac{\Delta z}{2}\right) - f^t\left(i, j, k - \frac{\Delta z}{2}\right)}{\Delta z} \quad (61.3)$$

Et nous exprimons la dérivée temporelle à un temps $t + \frac{1}{2}$:

$$\frac{\partial f^{t+1/2}(i, j, k)}{\partial t} = \frac{f^{t+1}(i, j, k) - f^t(i, j, k)}{\Delta t} \quad (61.4)$$

La méthode FDTD va résoudre les équations de Maxwell en discrétisant le temps et l'espace. Pour cela, elle calcule les composantes des champs \vec{E} et \vec{H} aux points de la maille : x, y, z . Les

composantes des champs \vec{E} et \vec{H} sont intercalées dans les trois dimensions de l'espace comme le montre la Figure 35 et le temps est découpé en intervalles discrets Δt . Les composantes du champ \vec{E} sont alors calculées aux temps $t = n\Delta t$ et celles du champ \vec{H} aux temps $t = (n + 1/2)\Delta t$, où n est un entier représentant l'itération du calcul. Les équations suivantes représentent les six équations de Maxwell résolues par itération par FDTD. Elles sont obtenues grâce aux équations (58) en développant les dérivées partielles comme dans les équations (61) :

$$\begin{aligned}
 H_x^{t+1/2} &= H_x^{t-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu\Delta z} \left(E_y^{t(i,j,k+\frac{\Delta z}{2})} - E_y^{t(i,j,k-\frac{\Delta z}{2})} \right) - \frac{\Delta t}{\mu\Delta y} \left(E_z^{t(i,j+\frac{\Delta y}{2},k)} - E_z^{t(i,j-\frac{\Delta y}{2},k)} \right) \\
 H_y^{t+1/2} &= H_y^{t-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu\Delta x} \left(E_z^{t(i+\frac{\Delta x}{2},j,k)} - E_z^{t(i-\frac{\Delta x}{2},j,k)} \right) - \frac{\Delta t}{\mu\Delta z} \left(E_x^{t(i,j,k+\frac{\Delta z}{2})} - E_x^{t(i,j,k-\frac{\Delta z}{2})} \right) \\
 H_z^{t+1/2} &= H_z^{t-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu\Delta y} \left(E_x^{t(i,j+\frac{\Delta y}{2},k)} - E_x^{t(i,j-\frac{\Delta y}{2},k)} \right) - \frac{\Delta t}{\mu\Delta x} \left(E_y^{t(i+\frac{\Delta x}{2},j,k)} - E_y^{t(i-\frac{\Delta x}{2},j,k)} \right) \\
 E_x^{t+1} &= E_x^t(i,j,k) + \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta y} \left(H_z^{t+1/2(i,j+\frac{\Delta y}{2},k)} - H_z^{t+1/2(i,j-\frac{\Delta y}{2},k)} \right) - \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta z} \left(H_y^{t+1/2(i,j,k+\frac{\Delta z}{2})} - H_y^{t+1/2(i,j,k-\frac{\Delta z}{2})} \right) \\
 E_y^{t+1} &= E_y^t(i,j,k) + \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta z} \left(H_x^{t+1/2(i,j,k+\frac{\Delta z}{2})} - H_x^{t+1/2(i,j,k-\frac{\Delta z}{2})} \right) - \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta x} \left(H_z^{t+1/2(i+\frac{\Delta x}{2},j,k)} - H_z^{t+1/2(i-\frac{\Delta x}{2},j,k)} \right) \\
 E_z^{t+1} &= E_z^t(i,j,k) + \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta x} \left(H_y^{t+1/2(i+\frac{\Delta x}{2},j,k)} - H_y^{t+1/2(i-\frac{\Delta x}{2},j,k)} \right) - \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta y} \left(H_x^{t+1/2(i,j+\frac{\Delta y}{2},k)} - H_x^{t+1/2(i,j-\frac{\Delta y}{2},k)} \right)
 \end{aligned}$$

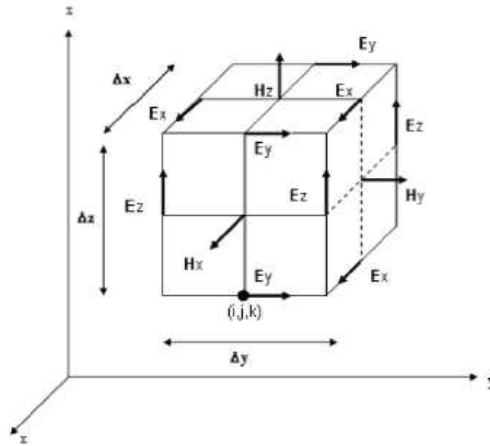


Figure 35. Représentation de la maille de K. S. Yee en 3 dimensions

Diminuer le pas de maille demande donc d'augmenter le nombre de points de calcul. Dans la méthode FDTD, il faudra optimiser le maillage pour limiter les ressources informatiques et le temps de calcul nécessaires. Il faut aussi limiter la zone de simulation grâce à des conditions limites pour ne pas avoir un nombre de points infinis à calculer.

Il existe plusieurs solutions pour définir les conditions limites de la zone de simulation qui doivent être choisies en fonction du calcul désiré :

- les couches parfaitement accordées (Perfect Matched Layer = PML) permettent de simuler un matériau idéalement absorbant en modifiant l'équation d'onde localement et en y incluant un terme d'amortissement
- les conditions périodiques permettent de répéter la structure indéfiniment en définissant les nœuds situés sur un bord comme étant l'extérieur du bord opposé.

Afin que le calcul soit stable, cette méthode demande un accord entre le maillage temporel et spatial :

$$v_{max}\Delta t = \left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}\right)^{-1/2}$$

L'arrêt de la simulation peut avoir lieu lorsque le critère de la convergence est satisfait ou bien lorsque d'autres critères particuliers sont atteints, comme par exemple :

- en suivant la dérivée des champs en tout point et en considérant que la convergence est obtenue lorsque E et H ne varient plus en fonction du temps => Critère de convergence
- en intégrant le champ contenu dans la zone simulée. Dans ce cas, la convergence est obtenue lorsque l'intégrale est proche de zéro (signifiant que toutes les ondes ont été réfléchies, transmises ou absorbées) => Critère de convergence
- lorsque l'intégrale est proche de "l'infini" => Critère de divergence
- lorsque la durée maximale dédiée à la simulation est atteinte => Critère d'arrêt

Pour conclure, le logiciel a besoin de connaître certains paramètres initiaux tels que :

- les constantes optiques des matériaux utilisés, notamment la valeur de leur indice complexe de réfraction ($\tilde{n}(\omega)=n(\omega)+i.k(\omega)$) ou bien de leur permittivité $\varepsilon(\omega)=(n(\omega)+i.k(\omega))^2$ et de leur perméabilité magnétique $\mu(\omega)$ en fonction de la fréquence de l'onde incidente. Ces indices devront être ajustés (= "fits") sur le domaine de longueur d'onde utilisé lors de la simulation
- les conditions limites de la fenêtre de calcul car celle-ci ne peut pas s'étendre indéfiniment
- le maillage défini par un pas spatial dans les 3 directions Δx , Δy et Δz
- le maillage temporel Δt qui définit le pas temporel
- la durée totale de simulation T fixée par l'utilisateur qui sera discrétisée en une multitude de mailles temporelles de pas Δt .

Nous utiliserons ici un logiciel commercial nommé FDTD Solution[®] et distribué par Lumerical[®]. Le temps de calcul des structures décrites dans cette thèse varie entre 2 et 8 heures par structure (dépendant du nombre de points de maille spatiale et temporelle).

Nous allons dans ce qui suit décrire les constantes optiques les plus utilisées.

2.1.2.1.2. Constantes optiques des matériaux utilisés dans la thèse

Une cellule solaire organique est composée d'un empilement de couches minces. La photogénération des charges se produit cependant uniquement dans la couche active. Or, toutes les couches ont un effet sur la lumière incidente. Pour les modéliser avec un logiciel de FDTD, nous avons besoin de leurs constantes optiques. Ces valeurs sont ensuite interpolées par le support logiciel de notre méthode FDTD sur le spectre visible 300-700 nm. Nous avons considéré dans cette thèse essentiellement des cellules solaires organiques du type : Verre/Electrode Transparente/Couche d'interface 1/Couche Active/Couche d'interface 2/Electrode face arrière. La couche d'interface 2 est habituellement composée d'une couche de 2 nm de LiF. Comme cette épaisseur est très petite comparée à la longueur d'onde, on considérera ici qu'elle ne contribue pas optiquement à la structure et ne sera donc pas prise en compte dans la modélisation. Détaillons alors les autres couches de la cellule :

(a) L'électrode face arrière :

Elle sera typiquement constituée d'aluminium. Les indices de l'aluminium ont été extraits du premier tome des livres de E. D. Palik [134]. Les dispersions de la partie réelle n et de la partie imaginaire k sont présentées à la Figure 36.

L'épaisseur déposée de cette couche métallique est généralement suffisamment grande pour ne pas transmettre la lumière et pour avoir une bonne conductivité, soit au moins une centaine de nanomètres. Une électrode face arrière idéale se comporterait comme un miroir parfait et un métal parfait aurait théoriquement un indice réel inférieur à 1 et un coefficient d'extinction très grand (lui permettant de réfléchir parfaitement la lumière). On peut considérer que l'aluminium possède un tel comportement entre 350 nm et 560 nm.

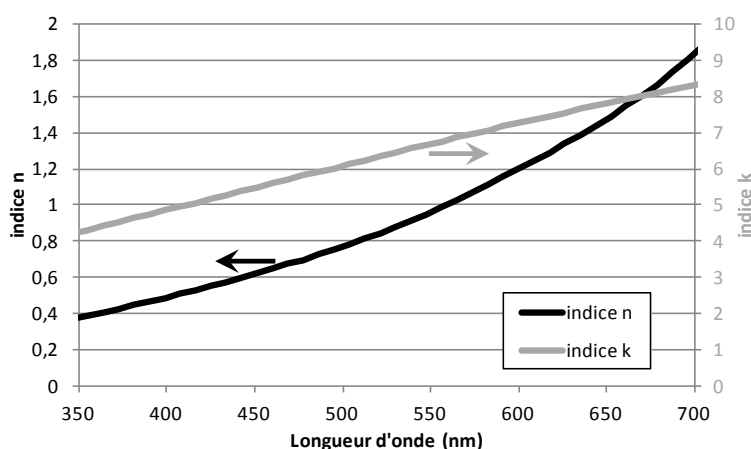


Figure 36. Indices optiques réels n et imaginaires k de l'aluminium en fonction de la longueur d'onde [134].

(b) La couche active organique :

Nous allons principalement étudier deux hétérojonction de volume : le MEH-PPV:PCBM et le P3HT:PCBM. Les constantes optiques du MEH-PPV:PCBM ont été mesurées par ellipsométrie spectroscopique et ses valeurs sont illustrées par la Figure 37. On remarque que ce matériau possède un gap à $\lambda = 560$ nm au-delà duquel il n'absorbera plus la lumière.

Les indices du P3HT:PCBM ont aussi été mesurés par ellipsométrie sur une couche de ratio massique 1:1 (Figure 38). Le gap optique est ici d'environ 640 nm, le spectre d'absorption est donc plus large. Ce matériau absorbe de la lumière jusqu'à 660 nm. On peut aussi remarquer que l'indice imaginaire du P3HT:PCBM atteint presque 0,6 alors que celui du MEH-PPV:PCBM est au maximum de 0,18. Le premier est donc significativement plus absorbant.

On remarque aussi un second pic sur la courbe de l'indice imaginaire k vers 610 nm. Cet épaulement est dû au recuit qui a pour conséquence la cristallisation du P3HT et la diffusion du PCBM à l'extérieur de la matrice du polymère, entraînant la formation de nano-domaines (auto-organisation des matériaux au sein de la matrice) [24,26,135,136,137]. La taille des fibrilles de P3HT augmente sous l'effet du recuit [26]. La chaîne principale devient parallèle à la surface tandis que la direction de l'orbitale P_z devient perpendiculaire [136,137]. Deux autres épaulements peuvent apparaître lors d'un recuit : à 520 et 555 nm.

L'épaisseur de ce matériau doit être suffisamment grande pour absorber la lumière, mais pas trop pour limiter les recombinaisons de charges. L'épaisseur optimale est comprise entre 50 et 200 nm.

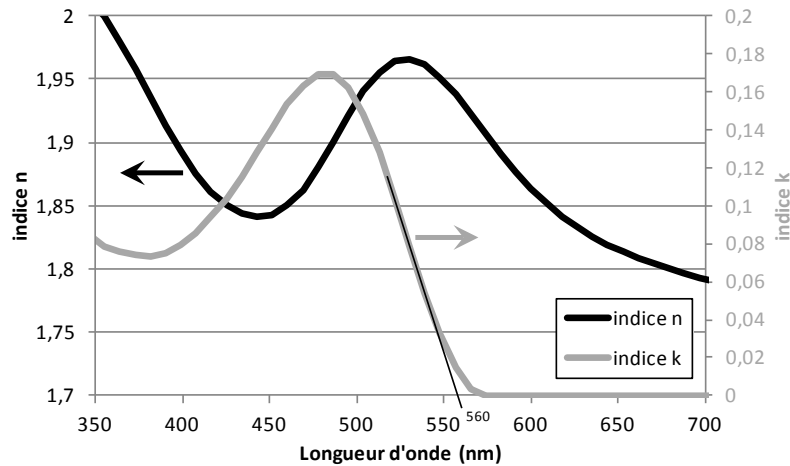


Figure 37. Indices optiques réels n et imaginaires k du MEH-PPV:PCBM en fonction de la longueur d'onde [64]. Le gap de ce matériau est à $\lambda = 560$ nm.

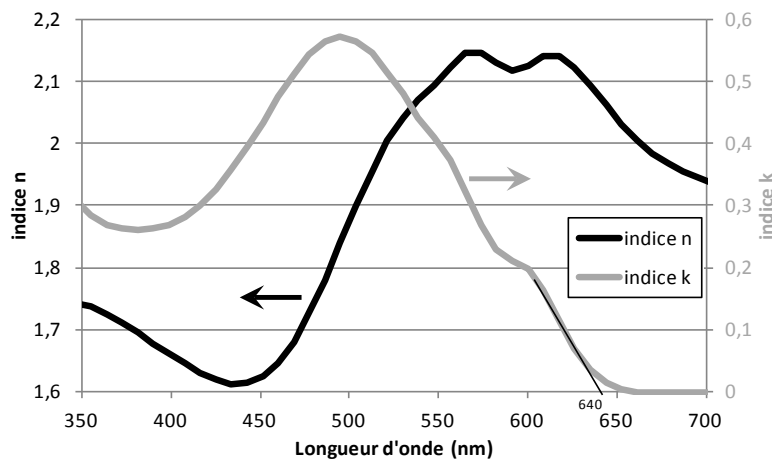


Figure 38. Indices optiques réels n et imaginaires k du P3HT:PCBM en fonction de la longueur d'onde [47]. Le gap de ce matériau est à $\lambda = 640$ nm.

(c) La couche d'interface 1 :

La couche d'interface comprise entre l'électrode transparente et la couche active sera typiquement considérée en PEDOT:PSS (cf. chapitre 1), d'épaisseur 45 nm. Elle aura un impact sur le comportement optique de la cellule.

La Figure 39 représente les constantes optiques de ce matériau obtenues par ellipsométrie. On peut ainsi remarquer que cette couche absorbe un peu la lumière, surtout du côté spectral du proche IR.

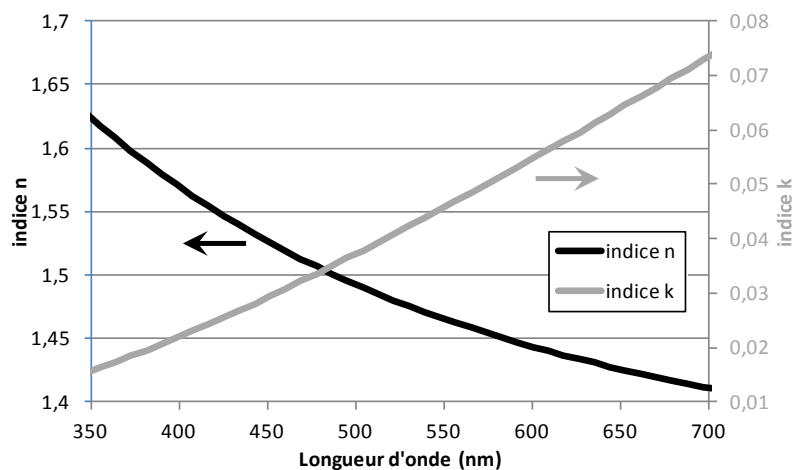


Figure 39. Indices optiques réels n et imaginaires k du PEDOT:PSS en fonction de la longueur d'onde [64].

(d) L'électrode transparente :

Actuellement, l'anode la plus communément utilisée est composée d'ITO (=Indium Tin Oxyde) car ce matériau possède une bonne conductivité, une absorption limitée, un coût raisonnable et permet un alignement favorable des niveaux énergétiques pour une bonne injection des trous [138,139] (cf. chapitre 1). La Figure 40 présente les indices optiques de l'ITO mesurés par ellipsométrie. On constate que cette couche absorbe aussi faiblement la lumière. L'épaisseur de cette couche sera considérée comme égale à 180 nm (ITO commercial). Elle aura aussi un impact non négligeable sur les propriétés optiques de la cellule.

Soulignons que des recherches sont effectuées pour son remplacement par d'autres types d'électrodes. Une bibliographie sera effectuée sur ce sujet dans le paragraphe 2.2.1 et nous nous intéresserons à des électrodes multi-feuillets de type oxyde/métal/oxyde. Les oxydes étudiés seront le trioxyde de molybdène (MoO_3), l'oxyde de zinc (ZnO) et le ZnO dopé aluminium (ZnO:Al). La couche métallique sera en argent.

Les constantes optiques des couches d'oxydes ont été mesurées par ellipsométrie spectrométrique (Figure 41(a), (b) et (c)). Les indices de l'argent sont extraits dans le livre de E. D. Palik [134] (Figure 42). Les épaisseurs de ces multifeuillets seront étudiées à la partie 2.2, car leurs valeurs auront une influence primordiale sur les propriétés optiques et électriques de ses nouvelles électrodes.

(e) Le substrat :

Les cellules solaires organiques peuvent être réalisées aussi bien des substrats durs (verre de silice) que des substrats souples (polyéthylène téréphtalate PET). Il existe plusieurs matériaux pour chacun de ces substrats. Par ailleurs, pour les verres, il existe du BK7, SF2, etc. Entre 350 et 700 nm, les indices de ces verres peuvent varier entre 1,4 et 1,6 en fonction de leur qualité. Dans notre étude, nous considérerons un verre de silice (SiO_2) d'indice constant égal à 1,5 et non absorbant sur le spectre visible.

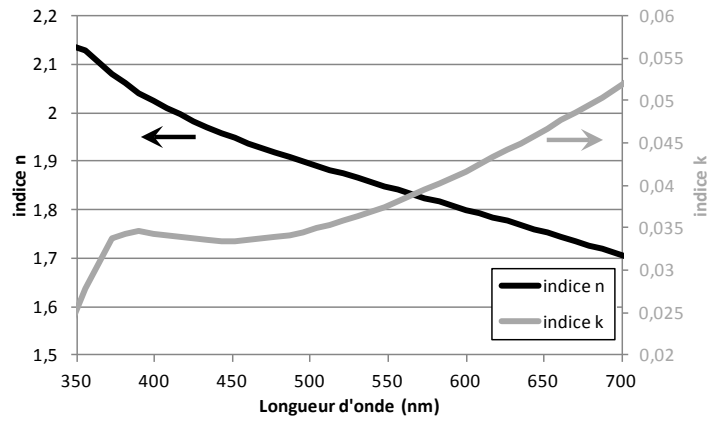


Figure 40. Indices optiques réels n et imaginaires k de l'ITO en fonction de la longueur d'onde [64].

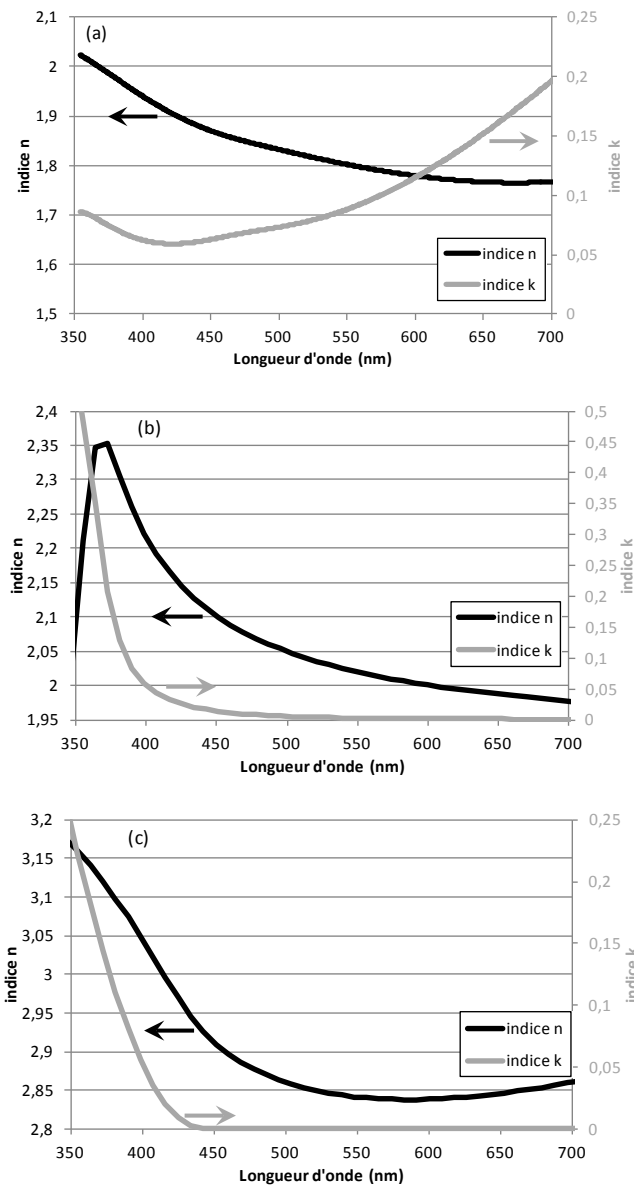


Figure 41. Indices optiques réels n et imaginaires k du (a) MoO_3 , (b) du ZnO et (c) du ZnO:Al en fonction de la longueur d'onde.

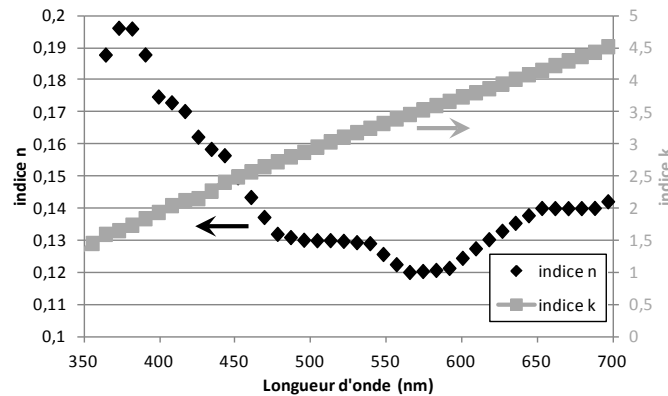


Figure 42. Indices optiques réels n et imaginaires k de l'argent en fonction de la longueur d'onde [134].

2.1.2.2. Modélisation de l'absorption d'un réseau de sphères métalliques placées dans l'air

Le test des résultats obtenus à l'aide de notre logiciel de modélisation commercial FDTD Solution[®] a fait l'objet d'une étude antérieure [140] et sera ici confirmé en modélisant un simple réseau de nanosphères d'argent dans l'air. Le but sera de vérifier si la résonance plasmonique théorique est bien retrouvée. On rappelle que la résonance théorique d'une sphère d'argent (NS) dans l'air peut être obtenue grâce à l'équation (56).

Notre zone de simulation possède des conditions périodiques dans les directions x et y ce qui nous amène à considérer une structure de taille infinie dans ces 2 directions. La source d'éclairement est une onde plane polarisée le long de l'axe x . On place 2 "capteurs" de calcul afin d'obtenir la transmission et la réflexion (Figure 43). Ces éléments de calcul sont placés à une distance nettement supérieure à $\lambda/2\pi$ (caractéristique de la longueur du champ proche) des interfaces de façon à sortir du domaine de champ proche. Ils vont nous permettre de calculer l'absorption qui est égale à $1 - R - T$, R représentant la réflexion totale (spéculaire, diffuse, diffractée...) et T la transmission. On place des conditions limites PML sur le plan xy , absorbant toutes la lumière réfléchiée et transmise, et des conditions périodiques sur les autres plan xz et yz . Dorénavant, nos modélisations tiendront compte des considérations précédentes.

Un réseau de sphères de diamètre égal à 40 nm et de période égale à 200 nm est alors modélisé. Le diamètre correspond à la structure publiée par le laboratoire avant le début de cette thèse [141]. Une grande période est choisie pour éviter un couplage plasmonique entre les sphères, comme on le verra plus loin, et ainsi se rapprocher du cas de la nanosphère isolée décrite dans le modèle du paragraphe 2.1.1.2.3. Le pas de maillage spatial sera de 1 nm et le pas temporel de $1,7 \cdot 10^{-17}$ s. Le milieu environnant dans cette simulation sera de l'air de permittivité égale à $\epsilon_{air} = 1$. Le spectre d'absorption calculé est représenté à la Figure 44.

On observe un pic d'absorption situé à environ 345 nm. Ce pic correspond bien à la résonance plasmonique du réseau de sphères. En effet, la condition (56) est théoriquement atteinte pour une longueur d'onde de 350 nm lorsque le milieu extérieur est l'air. Le pic d'absorption obtenu à la résonance est alors situé à 340 nm. Nous sommes donc dans de bonnes conditions pour générer un plasmon de surface et nous confirmons une bonne corrélation modélisation-théorie.

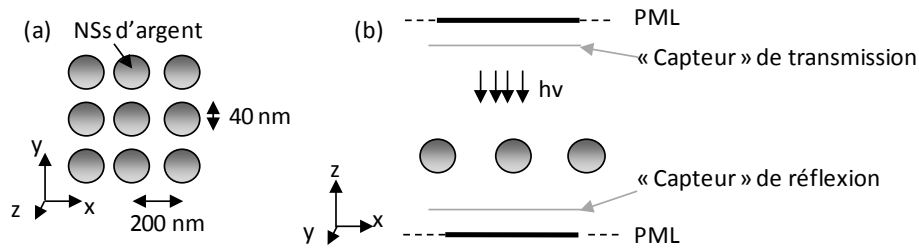


Figure 43. Schéma de la structure calculée : (a) vue longitudinale (plan xy), (b) vue transverse (plan xz).

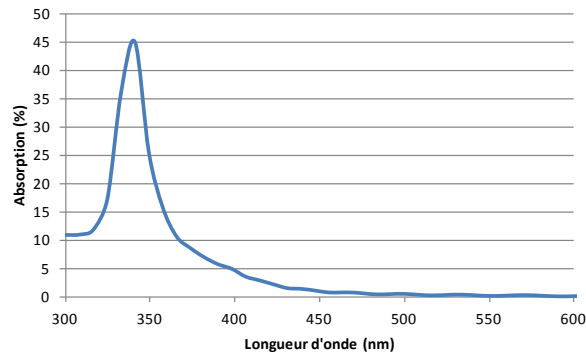


Figure 44. Spectre d'absorption calculé de la structure représentée à la figure 44.

2.1.2.3. Modélisation de la réflexion et de la transmission d'un réseau de sphères métalliques insérées dans une hétérojonction de volume

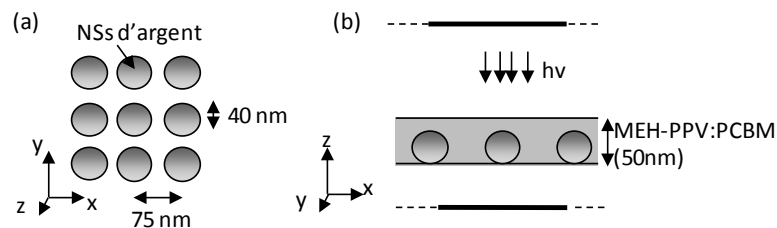


Figure 45. Schéma de la structure calculée : (a) vue longitudinale (plan xy), (b) vue transverse (plan xz).

Nous avons inséré un réseau de NSs d'argent de 40 nm de diamètre et de pas 75 nm dans une hétérojonction de volume de type MEH-PPV:PCBM. Le but de cette étude est de calculer l'absorption du matériau organique. Nous allons considérer une couche active de 50 nm d'épaisseur. On choisit de diminuer la période par rapport à l'étude précédente de manière à favoriser les couplages plasmoniques entre les sphères. Le maillage spatial sera de 1 nm dans toute la structure.

La courbe d'absorption obtenue pour une structure avec et sans nanosphères est représentée à la Figure 46. Il devient clair que la structure NS + MEH-PPV:PCBM possède une absorption supérieure à la structure MEH-PPV:PCBM simple. L'une des questions qui se pose maintenant est de connaître la part de l'absorption totale qui se produit dans la zone active (qui participe donc utilement à la génération de photo-courant) de celle qui est perdue dans les nanosphères en métal (où les photons absorbés sont dissipés en phonons et en chaleur).

L'étude qui suit donne un 1er résultat intéressant. Nous proposons de garder les indices optiques réels de la zone active (Figure 37) et de fixer la partie imaginaire à zéro. Ainsi, théoriquement, plus aucune absorption ne sera possible dans ce matériau virtuel et les valeurs d'absorption obtenues lors d'une telle simulation ne devraient représenter que l'absorption dans les nanosphères. Les résultats sont donnés à la Figure 46 (courbe où $k = 0$).

On peut remarquer à la Figure 46 que la différence d'absorption entre la structure NS+MEH-PPV:PCBM avec k nul et non nul est faible. Cela donne l'impression que l'absorption de la lumière se situe majoritairement dans les nanosphères de métal. En fait, cela ne reflète pas la réalité. En effet, comme on a annulé le coefficient d'absorption dans la zone active, la lumière va se comporter de manière différente dans celle-ci. Puisque la quantité de photons absorbée devient nulle, les interférences dans la ZA vont changer, et on va modifier un phénomène très important lié aux interfaces : les interférences.

La valeur de l'indice imaginaire du milieu diélectrique influence la polarisabilité α des nanosphères de métal (formule 55) :

$$\varepsilon_{env}(\omega) = (n(\omega)^2 - k(\omega)^2) + 2in(\omega)k(\omega) \quad (62)$$

avec n représentant la partie réelle de l'indice optique et k sa partie imaginaire. La polarisabilité est liée à la section efficace d'absorption C_{abs} par [130] :

$$C_{abs}(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} Im[\alpha(\omega)] \quad (63)$$

La formule (55) nous montre qu'il existe une fréquence pour laquelle la polarisabilité devient très grande (résonance plasmon – cf. §2.1.1.2). La variation de la partie imaginaire de la polarisabilité va modifier l'absorption des nanosphères (formule 63). Diminuer le coefficient d'extinction du milieu environnant (et ainsi ε_{env} , formule (62)) entraîne donc un changement de la polarisabilité des particules. En supprimant le caractère absorbant du MEH-PPV:PCBM, on a donc changé la section efficace d'absorption des nanoparticules métalliques.

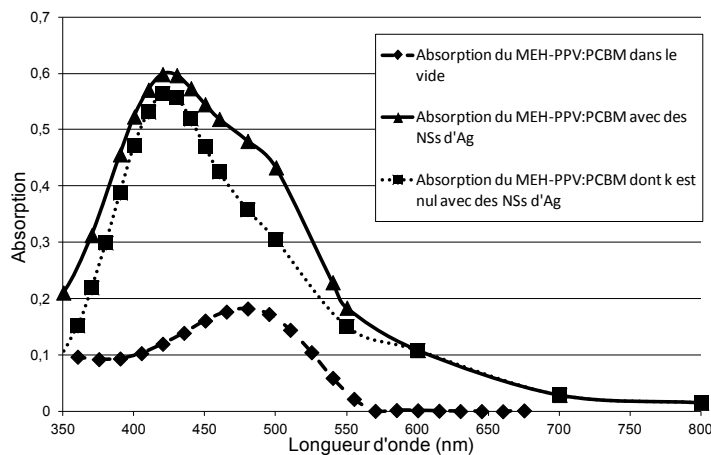


Figure 46. Absorption dans le MEH-PPV:PCBM seul (\blacklozenge) et dans la structure complète (nanobilles d'argent+MEH-PPV:PCBM) avec $k \neq 0$ (\blacktriangle) et $k = 0$ (\blacksquare) (k : valeur du coefficient d'extinction du MEH-PPV:PCBM).

En conclusion, en souhaitant mettre en évidence la contribution de l'absorption dans les NSs, par création d'une structure virtuelle avec $k = 0$, on induit 2 phénomènes collatéraux : les interactions aux interfaces et l'effet de la polarisabilité. On voit donc la difficulté d'étudier l'influence de l'absorption d'un matériau au travers de changements purement physiques. On va donc agir différemment dans le paragraphe suivant.

2.1.2.4. Modélisation de l'absorption intrinsèque à un matériau d'une structure complexe

Sur la Figure 46, on peut voir qu'en plaçant des nanosphères de métal dans la zone active, l'absorption globale de la structure augmente sensiblement. La question essentielle est de savoir où l'absorption se produit principalement : dans les nanosphères ou bien dans la zone active? La quantité de lumière qui est absorbée uniquement dans la couche active ne peut pas être obtenue par la différence entre l'absorption de la structure complète initiale et d'une structure virtuelle possédant des indices imaginaires nuls (cf. paragraphe précédent). Il faut donc trouver une méthode pour calculer l'absorption propre à un matériau. Nous allons déterminer cette absorption à partir du calcul de la puissance dissipée L par unité de surface, qui dépend de la divergence du vecteur de Poynting (formule 64).

$$L(x, y, z) = \frac{1}{2} \text{réel}(\nabla \cdot \vec{\Pi}(x, y, z)) \quad (64)$$

En intégrant (64) sur tout le volume on obtient la puissance dissipée dans ce volume (exprimée en Watts) :

$$L = \iiint_{\text{volume}} L(x, y, z) \quad (65)$$

L'absorption dans ce volume peut alors être déduite grâce à (66) :

$$A = \frac{L}{P_{\text{source}}} \quad (66)$$

avec P_{source} la puissance totale envoyée par la source (en Watts) [142]. Mais FDTD Solution[®] n'offre pas la possibilité d'insérer un "capteur" de calcul de forme arrondie. Pour calculer l'absorption due seulement à la zone active, il faut donc créer un filtre numérique. Après le calcul (64), on multipliera alors toutes les valeurs se situant dans la zone des nanosphères par zéro. Ainsi, l'absorption A calculée par (66) ne tiendra plus compte de la contribution des nanoparticules. On agira de même pour supprimer la contribution de l'absorption de la zone active.

2.1.2.5. Application du modèle de l'absorption intrinsèque au cas d'une structure plasmonique insérée dans du MEH-PPV:PCBM

La Figure 47 présente le calcul de l'absorption intrinsèque dans une structure identique au paragraphe précédent (2.1.2.3), c'est à dire : une zone active de MEH-PPV:PCBM d'épaisseur 50 nm avec des nanosphères d'argent de diamètre égal à 40 nm et de période égale à 75 nm.

Nous présentons 3 spectres dans la Figure 47 (gauche) : l'absorption totale d'une structure avec et sans NSs, et, grâce à notre nouvelle méthode, l'absorption intrinsèque au MEH-PPV:PCBM. L'absorption des photons dans la zone active, pour une même épaisseur (mais forcément un volume de polymère inférieur), augmente de 70 % dans l'hétérojonction lorsque la structure contient des nanosphères d'argent (calcul effectué en intégrant l'absorption sur le spectre total). L'effet plasmon induit donc un effet significatif sur l'amélioration de l'absorption d'une structure à matériau photovoltaïque.

La Figure 48 donne la répartition spectrale de l'absorption en fonction des différents matériaux calculée à partir de (66). Sur cette figure, les niveaux d'absorption intrinsèques à $\lambda = 500$ nm (par exemple) dans les NSs et dans le MEH-PPV:PCBM sont respectivement de 20 % et de 30 %. Les 50 % restants constituent la valeur de la réflexion sommée avec celle de la transmission. La Figure 48 (droite) présente l'absorption uniquement dans les nanosphères, dans la zone active et l'absorption totale de la structure plasmonique. On remarque que le pic de résonance plasmon située à $\lambda \approx 428$ nm (maximum d'absorption de la lumière dans les NSs) est décalé par rapport au maximum de l'absorption de la cellule complète qui est situé à $\lambda \approx 444$ nm.

D'après S. H. Lim et al. [131], les auteurs ont ramené l'expression de la polarisabilité (55) à $\alpha = |\alpha| e^{i\phi}$, d'amplitude $|\alpha|$ et de phase ϕ (cf. Figure 49), ceux-ci remarquent que, pour les longueurs d'onde inférieures au pic de résonance plasmon, la polarisabilité possède un fort déphasage avec l'onde électromagnétique incidente. Cela engendre alors un champ diffusé déphasé du champ incident et l'apparition d'interférences destructives peut alors diminuer le champ dans la zone active. Le gain d'absorption se produit surtout pour des longueurs d'onde supérieures au pic de résonance (Figure 47). Cet aspect démontré avec des NSs d'or pourrait se transposer à d'autres métaux, comme ici avec l'argent.

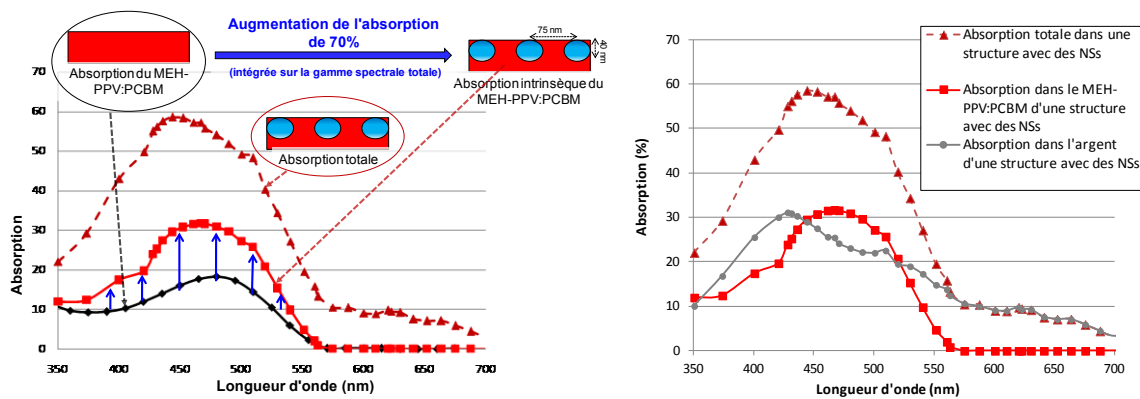


Figure 47. A gauche, calcul de l'absorption totale de la structure (MEH-PPV:PCBM + NSs) (\blacktriangle), de l'absorption intrinsèque dans le MEH-PPV:PCBM (\blacksquare), et de l'absorption d'une couche homogène de MEH-PPV:PCBM sans NS (\blacklozenge). A droite, absorption en fonction de la longueur d'onde pour une structure de MEH-PPV:PCBM avec des nanosphères d'argent : Absorption totale (\blacktriangle), uniquement dans le polymère (\blacksquare) et uniquement dans les NSs (\bullet).

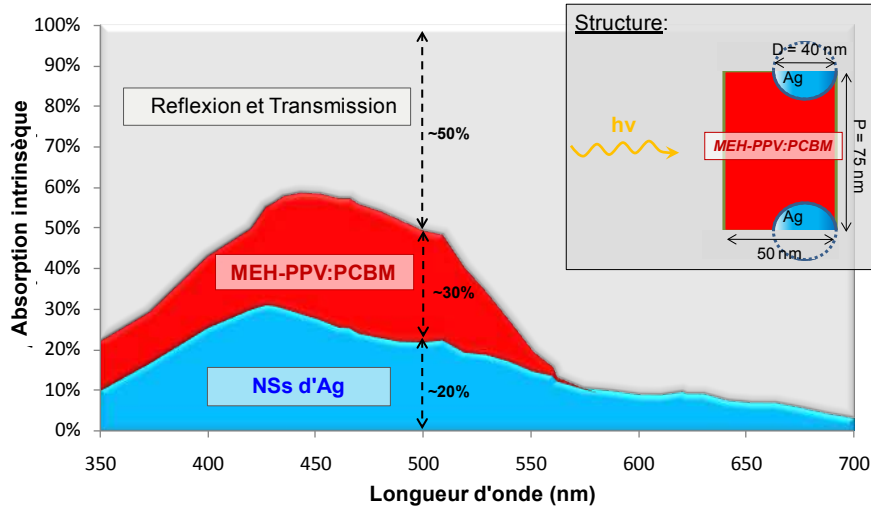


Figure 48. Calcul de l'absorption intrinsèque dans les nanosphères d'Ag (surface en bleu) et dans le MEH-PPV:PCBM (surface en rouge) pour la structure schématisée en insert. A $\lambda = 500 \text{ nm}$: $A_{NSs} = 20 \%$, $A_{MEH-PPV:PCBM} = 30 \%$, et ses pertes par réflexion et transmission ($R+T$) = 50 %.

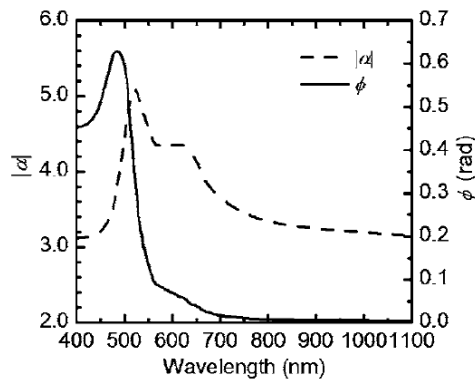


Figure 49. Amplitude $|\alpha|$ et phase ϕ de la polarisabilité : $\alpha \equiv |\alpha| e^{i\phi}$ d'une particule sphérique d'or (normalisée sur le volume) en fonction de la longueur d'onde [131].

2.1.2.6. Application du modèle de l'absorption intrinsèque au cas d'une structure plasmonique insérée dans du P3HT : PCBM [143]

Les propriétés optiques intrinsèques à d'autres structures et d'autres configurations peuvent être calculées. Suivons, en particulier, le cas d'une structure plasmonique composée d'un réseau 2D de nanosphères d'argent périodiquement réparties le long de 2 axes x et y et incorporées au sein d'une hétérojonction de volume de type P3HT:PCBM de 100 nm d'épaisseur. Ces structures sont placées sur une couche d'ITO de 180 nm d'épaisseur qui recouvre un substrat de silice. Deux diamètres D ont été choisis pour les NSs : D = 5 et 40 nm, avec des périodes P de 7,5 et 75 nm respectivement (cf. schéma sur la Figure 50). Dans le calcul, le pas spatial est de 0,1 nm pour la structure avec des nanosphères de diamètre 5 nm et de 1 nm pour la structure avec des nanosphères de diamètre 40 nm.

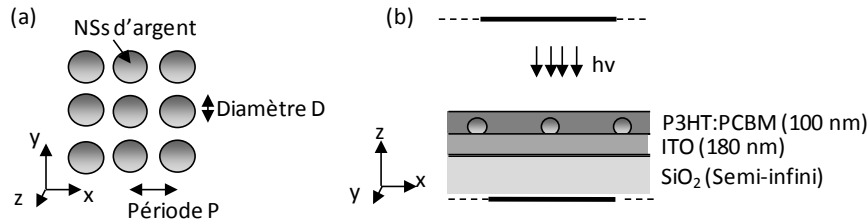


Figure 50. Vue schématique de la structure plasmonique modélisée pour le calcul FDTD. Il s'agit d'un réseau 2D de nanosphères d'Ag incorporées dans une hétérojonction de volume sur un substrat SiO_2/ITO . (a) : vue de dessus ; (b) : vue transversale.

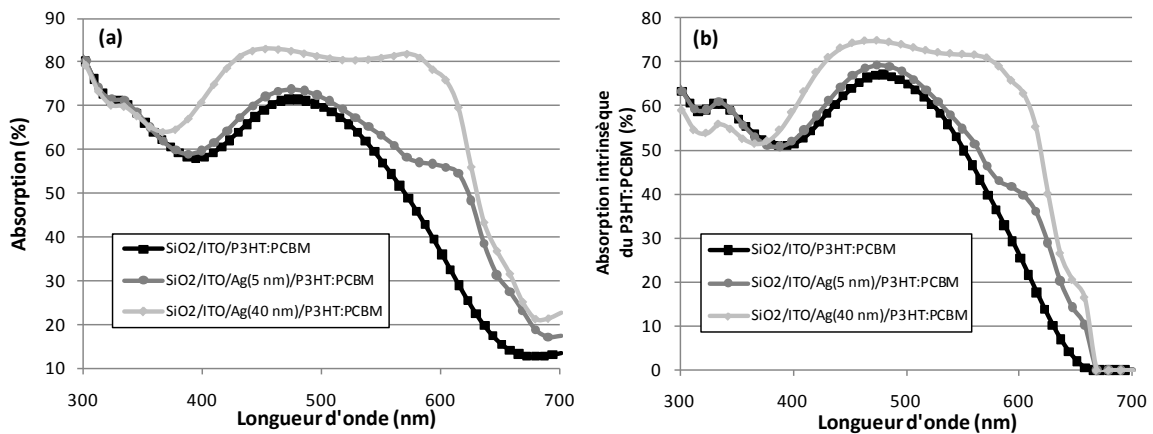


Figure 51. (a) Spectres calculés de l'absorption totale pour les dispositifs suivants : $\text{SiO}_2/\text{ITO}/\text{P3HT:PCBM}$ (■), $\text{SiO}_2/\text{ITO}/\text{Ag}(5\text{ nm})/\text{P3HT:PCBM}$ (●) et $\text{SiO}_2/\text{ITO}/\text{Ag}(40\text{ nm})/\text{P3HT:PCBM}$ (◆). (b) Spectres de l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM pour les mêmes dispositifs.

Afin d'éviter d'éventuels courts-circuits lors de la fabrication de cellules solaires à effet plasmon (à bas-coût et à grande échelle), il est a priori préférable de ne pas placer les nanosphères au milieu de la couche active, mais à proximité d'une des 2 électrodes. Nous avons donc ici positionné les nanosphères au contact de l'ITO (Figure 50), de façon à laisser une partie de la couche active adjacente sans nanosphère, isolant l'autre interface de ces mêmes nanosphères. Pour simplifier l'interprétation des résultats et minimiser les temps de calcul, nous n'avons pas comme précédemment considéré l'électrode supérieure et les couches d'interface d'une cellule solaire organique complète. L'objectif est d'étudier le comportement optique en matière d'absorption. Nous avons alors comparé l'absorption calculée d'une structure sans nanosphère à celle d'une structure comprenant des nanosphères de 5 nm ou bien de 40 nm de diamètre.

La Figure 51 (a) présente les résultats obtenus en calculant R et T, puis en déduisant $A (= 1 - R - T)$ pour les dispositifs $\text{SiO}_2/\text{ITO}/\text{Ag}(D\text{ nm})/\text{P3HT:PCBM}$ avec $D = 5\text{ nm}$ et $D = 40\text{ nm}$. Le pic d'absorption à $\lambda = 340\text{ nm}$ est dû au pic de la partie imaginaire de l'indice du P3HT:PCBM [143,144]. On observe une augmentation de l'absorption totale pour les longueurs d'onde supérieures à 350 nm en ce qui concerne les dispositifs contenant des nanosphères d'Ag par rapport à ceux sans nanosphères. Le gain est encore plus élevé pour des diamètres de 40 nm par rapport à ceux de 5 nm. A $\lambda = 614\text{ nm}$, un gain maximal de +90 % est obtenu pour des NSs de 5 nm et de +170 % pour des NSs de 40 nm, par rapport à l'absorption des mêmes structures sans nanosphère.

Pour séparer les contributions de chaque matériau, nous avons alors calculé l'absorption intrinsèque dans l'ITO, dans les NSs d'argent et dans le P3HT:PCBM séparément, pour les dispositifs avec des nanosphères de 5 nm de diamètre (Figure 52 (a)) et des NSs de 40 nm de diamètre (Figure 52 (b)). Nous observons que l'absorption dans ces structures au-dessus de $\lambda = 660$ nm est due à l'absorption dans les nanosphères métalliques et dans l'ITO, ce qui est en proche de la valeur du gap de ce matériau organique. En-dessous de $\lambda = 660$ nm, nos résultats numériques montrent que l'absorption dans les structures plasmoniques se produit principalement dans le matériau photoactif.

Les niveaux d'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM sont alors reportés dans la Figure 51(b) pour les structures plasmoniques (avec des diamètres de sphère de 5 et 40 nm) et comparés à la structure initiale sans nanosphère. Un gain d'absorption significatif dans la gamme spectrale 375-660 nm est mis en évidence jusqu'à $\lambda = 660$ nm, tandis qu'une perte d'absorption est observée en dessous de $\lambda = 375$ nm pour les structures avec des sphères de 40 nm. Une amplification maximale de +100 % est obtenue à $\lambda = 614$ nm pour les structures contenant des sphères de diamètre 5 nm ($P = 7,5$ nm) et de +200 % pour celles contenant des sphères de diamètre 40 nm ($P = 75$ nm), par rapport à la valeur d'absorption dans le P3HT:PCBM de la structure de même épaisseur (100 nm) sans NS.

Nous démontrons donc que notre modèle est capable d'estimer séparément l'absorption intrinsèque à chaque matériau au sein d'un empilement. Nous montrons aussi que le gain d'absorption globale des dispositifs considérés ici ne se produit pas uniquement dans les nanosphères métalliques, mais principalement dans l'hétérojonction de volume, lieu propice à la conversion photovoltaïque. On montre aussi que ce gain se produit sur la gamme spectrale d'intérêt (entre 550 et 650 nm), zone où le matériau photoactif absorbe peu mais où l'éclairement solaire est très intense (gain d'absorption intrinsèque jusqu'à +200 % à $\lambda = 614$ nm). On remarque aussi une légère perte dans la zone UV (300-400 nm) de moindre importance, mais qu'il faudra veiller à limiter suivant les configurations.

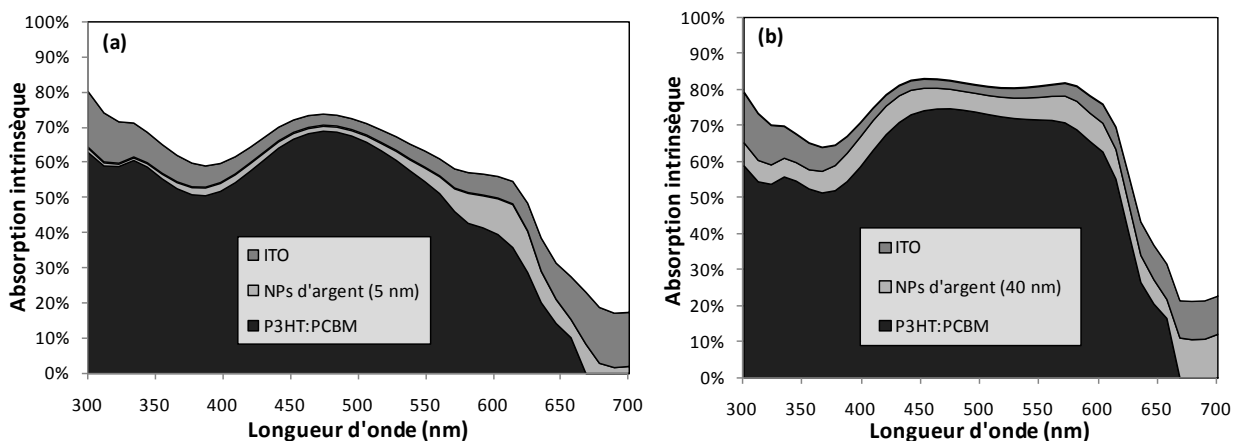


Figure 52. Calcul de l'absorption intrinsèque dans l'ITO (surface en gris foncé), dans les nanosphères d'Ag (surface en gris clair) et dans le P3HT:PCBM (surface en noir) pour les 2 dispositifs (la surface blanche correspond à ce qui est réfléchi ou transmis par la structure) suivants : (a) SiO₂/ITO/NS d'Ag (5 nm)/P3HT:PCBM et (b) SiO₂/ITO/NS d'Ag (40 nm)/P3HT:PCBM.

2.1.2.7. Distribution de la densité de puissance normalisée

Nous avons démontré qu'il était essentiel de pouvoir distinguer les contributions d'absorption des NSs métalliques de celles de l'hétérojonction de volume. Il est aussi très intéressant de pouvoir apprécier les exaltations en champ proche du champ électromagnétique et leurs répartitions spatiales. FDTD Solution[®] est capable de calculer et de cartographier la distribution de la densité de puissance normalisée (P) transportée par l'onde électromagnétique dans nos structures plasmoniques. Cette valeur du flux de puissance P est calculée sur une période temporelle en régime stationnaire. P représente le module du vecteur de Poynting. Les valeurs de P qui suivent sont normalisées par rapport à la densité de puissance de la source P_{Source} :

$$P_{Densité\ Normalisée}(x, y, z, \lambda) = \frac{\sqrt{S_x(x, y, z, \lambda)^2 + S_y(x, y, z, \lambda)^2 + S_z(x, y, z, \lambda)^2}}{P_{Source}(\lambda)} \quad (67)$$

où S_x , S_y et S_z sont les composantes du vecteur de Poynting ($E \times H^*$).

Nous avons calculé cette densité de puissance normalisée avec la structure décrite dans le paragraphe 2.1.2.3 (Figure 45). Les cartographies de P sont représentées dans la Figure 53 pour la longueur d'onde de 435 nm. Cette longueur d'onde est proche du pic d'absorption maximum des NSs incorporées dans l'hétérojonction en MEH-PPV:PCBM (Figure 47). Nous observons une très forte augmentation de P à l'interface entre le milieu actif et les NSs (zones claires), un niveau non négligeable à l'intérieur des NSs, et aussi un niveau moyen dans le mélange interpénétré entourant les NSs qui se produit préférentiellement le long de l'axe x dans le plan du réseau (ce qui est en accord avec le sens de la polarisation de l'onde incidente). Le fait que la densité de puissance dans l'argent soit non nulle confirme que l'argent est capable d'absorber une partie de l'énergie incidente à $\lambda = 435$ nm.

La distribution de la densité de puissance présente donc de très fortes augmentations locales du champ électromagnétique dans des régions spécifiques de la matrice diélectrique environnante (en film mince), exaltations qui sont alors susceptibles d'être exploitées pour accroître la collecte de la lumière incidente. Ces singularités électromagnétiques à l'échelle du nanomètre, appelées "hotspot", sont liées aux plasmons de surface et représentent une accumulation de champ qui n'est pas encore bien expliquée.

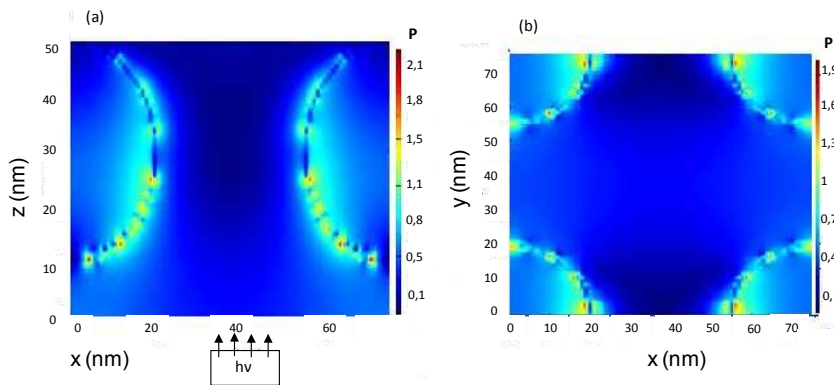


Figure 53. Cartographies de la répartition de la densité de puissance à $\lambda = 435$ nm. (a) Cartographie de la vue transverse (xz), (b) Cartographie de la vue longitudinale (xy).

2.1.2.8. Influence de paramètres opto-géométriques sur les propriétés optiques modélisées d'une structure plasmonique

Nous avons considéré des particules de forme sphérique, en argent, et avons décidé d'étudier l'influence des paramètres suivants : diamètre des nanosphères, période du réseau de nanosphères et position dans la couche active suivant 2 configurations qui seront décrites ci-après. Nous devons naturellement tenir compte de nos moyens de calcul (capacité mémoire, temps de calcul,...), qui influencent le choix de la discrétisation du maillage et le nombre de paramètres variables, et nous avons le souci d'une étude numérique qui soit expérimentalement réaliste (position "viable" des nanoparticules, gamme "crédible" de variation des paramètres sélectionnés, exploitation des résultats en vue d'une réalisation pratique).

2.1.2.8.1. Modèle numérique [142]

Nous avons effectué une étude paramétrique détaillée de l'influence de nanosphères d'argent sur l'absorption optique d'une hétérojonction de volume en MEH-PPV:PCBM. Les nanosphères sont placées à l'intérieur de cette couche organique, tandis qu'une couche de même nature, d'épaisseur 50 nm sans NSs est juxtaposée. Ceci afin d'éviter d'éventuel court-circuit lors de la réalisation expérimentale en plaçant les billes au milieu de la couche. Nous avons étudié le rôle des paramètres critiques que sont la période P du réseau de nanosphères, le diamètre D de ces nanosphères et leur position "avant" (FZ pour 'Front Zone') ou "arrière" (BZ pour 'Back Zone') selon qu'elles sont situées du côté éclairé ou du côté opposé (cf. Figure 54). Ce dernier point doit tenir compte de l'effet interférentiel qui modifie la distribution du champ électromagnétique. L'épaisseur totale des structures plasmoniques ($D + 50$ nm) sera toujours inférieure à 150 nm pour éviter les recombinaisons de charges électriques.

Une étude numérique 3D a été réalisée. Celle-ci a permis de calculer l'absorption intrinsèque à cette "bi-couche" active (par l'équation (66)), notée $A_i = A_d = A_{MEH-PPV:PCBM}$, après soustraction de l'absorption intrinsèque aux nanosphères métalliques, A_{NSs} . L'efficacité d'absorption (η_A) peut alors être déduite pour chaque structure en calculant tout d'abord le nombre de photons ($N_{Photon\ émis}$) émis par la source solaire (équation (68)) :

$$N_{Photon\ émis} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda}{hc} I_{AM1.5}(\lambda) d\lambda \quad (68)$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et $I_{AM1.5}$ l'intensité du rayonnement de la masse d'air 1.5.

Puis en calculant le nombre de photons absorbés ($N_{Photon\ absorbés(d)}$) par la couche active intrinsèque diélectrique (d) de la structure considérée (équation (69)) :

$$N_{Photon\ absorbés(d)} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda}{hc} A_d(\lambda) I_{AM1.5}(\lambda) d\lambda \quad (69)$$

avec $A_d(\lambda)$ l'absorption intrinsèque de la couche active diélectrique uniquement (sans la contribution du métal).

Enfin, le rendement d'absorption intrinsèque $\eta_{A(d)}$ est définie par l'équation (70), déduite des équations (68) et (69) :

$$\eta_{A(d)} = \frac{N_{Photon\ absorbés(d)}}{N_{Photon\ émis}} \quad (70)$$

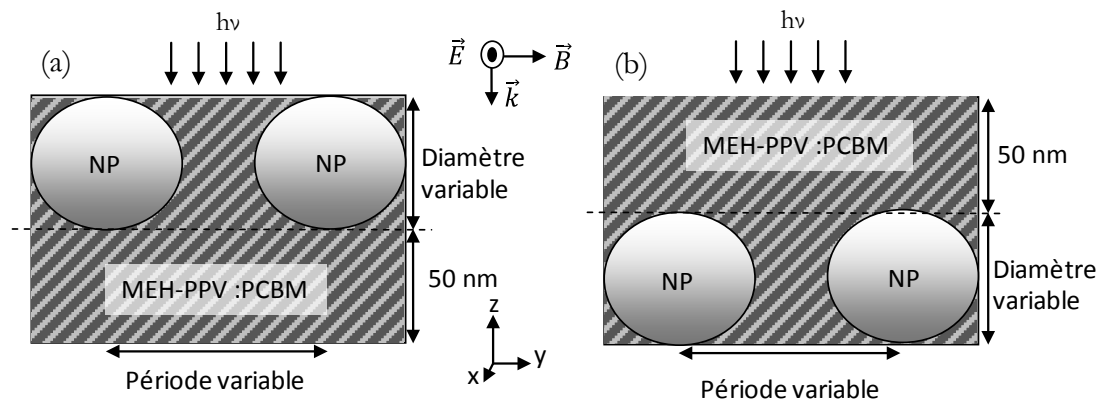


Figure 54. Schéma des 2 configurations considérées : (a) configuration où les nanosphères sont en zone "avant" (côté source lumineuse) ; (b) configuration où les NSs sont en zone "arrière" (côté opposé à la source). La zone grisée correspond au volume de MEH-PPV:PCBM utilisé pour le calcul de l'absorption intrinsèque. La couche adjacente sans NS (épaisseur fixée à 50 nm) est séparée de l'autre partie de la structure plasmonique par des traits en pointillés.

2.1.2.8.2. Influence de la période [142]

Nous avons étudié l'influence de la période sur une structure plasmonique constituée de NSs de diamètre 20 nm placées dans une couche de MEH-PPV:PCBM, comme décrit dans la Figure 54(b). Le rendement d'absorption intrinsèque η_A au MEH-PPV:PCBM (en prenant en compte toute l'absorption de la zone hachurée de la Figure 54), i.e. $\eta_{A(MEH-PPV:PCBM)}$, est tracé sur la Figure 55 (rappelons que la polarisation est orientée selon l'axe x). On observe un maximum du rendement d'absorption qui suggère une période optimale.

Pour comprendre les raisons de l'existence d'un optimum, nous avons cartographié la densité de puissance normalisée dissipée par la structure à une longueur d'onde proche de la résonance plasmonique théorique (formule (56)), soit $\lambda \approx 460$ nm, et pour 3 périodes différentes :

- quand les NSs sont proches ($P = 20$ nm) (Figure 55 (a))
- quand l'absorption est maximale ($P = 30$ nm) (Figure 55 (b))
- quand les NSs sont distantes ($P = 50$ nm) (Figure 55 (c)).

Lorsque la période est élevée (Figure 55 (c)), les NSs ne sont pas couplées entre-elles et la densité de puissance est limitée. Le gain d'absorption est alors seulement dû à la diffusion par les NSs.

Lorsque la période décroît, la densité de puissance augmente et peut-être optimisée (Figure 55 (b)). Ceci peut se comprendre comme un effet de nanoantenne. L'absorption, qui est proportionnelle à l'intensité du champ électrique, augmente avec le champ électromagnétique intense autour des NSs.

Enfin, lorsque les NSs sont très proches, l'absorption ne peut plus augmenter (Figure 55 (a)) parce que les NSs empiètent sur la zone de couplage utile.

Nous mettons donc en évidence l'importance de la période, qui peut maximiser le couplage entre les nanosphères. La période P optimale est environ égale à $P \approx (3/2)D$, avec le diamètre D (ici $D = 20$ nm).

Enfin, on peut noter que lorsque la période augmente, le rendement d'absorption diminue et tend vers celui d'une structure sans NSs (dans ce cas $\eta_A = 5,7\%$).

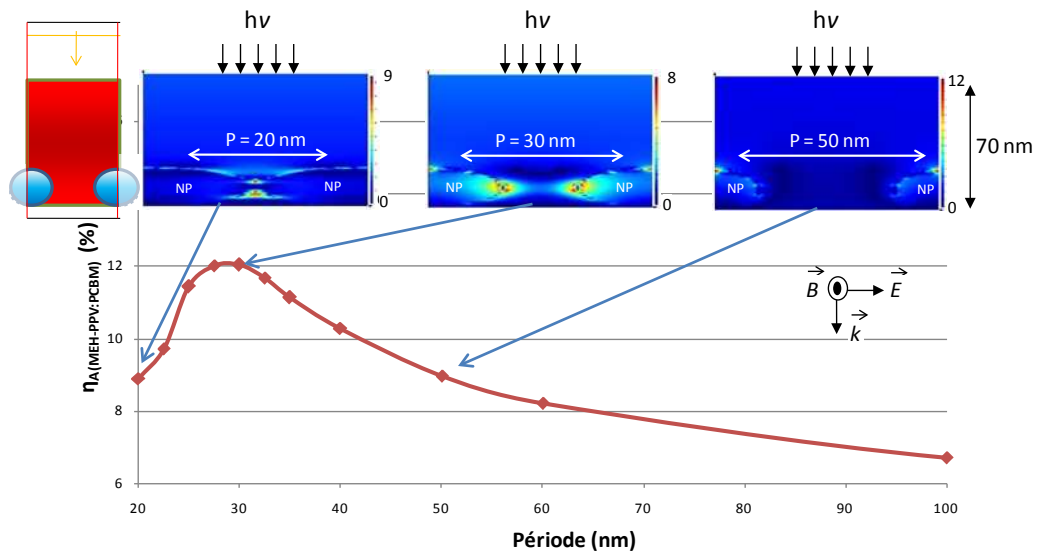


Figure 55. Rendement d'absorption (%) intrinsèque au MEH-PPV:PCBM en fonction de la période P pour une structure plasmonique constituée d'un réseau de NSs de 20 nm de diamètre placée en zone "arrière" (BZ). Les encarts montrent les cartographies de puissance normalisée à $\lambda = 460$ nm pour 3 périodes différentes : (a) 20 nm, (b) 30 nm et (c) 50 nm.

2.1.2.8.3. Influence du diamètre [142]

La Figure 56 présente les résultats obtenus en calculant le rendement d'absorption intrinsèque η_A (d) dans la couche MEH-PPV:PCBM uniquement de la structure Figure 54 (b) pour différentes périodes P du réseau de nanosphères en faisant varier le diamètre D de ces NSs (dans la gamme 10-100 nm) et en intégrant sur le spectre 350-700 nm. Comme, l'épaisseur de la couche organique augmente avec le diamètre des sphères ($e = 50 + D$), il est logique que le rendement d'absorption augmente lorsque leur diamètre augmente.

Le comportement spectral du rendement d'absorption lorsque les NSs sont en BZ présente un maximum sur certaines courbes qui souligne la présence d'un espacement optimal en champ proche (comme sur la Figure 55), ce qui est le cas pour des diamètres inférieurs à 80 nm. Au-delà de 80 nm,

l'efficacité d'absorption peut alors être principalement attribuée à de la diffusion. Plus précisément, le caractère marqué de l'extrémum semble décroître avec l'augmentation du diamètre des nanosphères (de $D = 10$ nm à $D = 100$ nm). Ceci peut s'expliquer par le modèle de la polarisabilité (55) développé précédemment et dont les expressions de la section efficace de diffusion et d'absorption [130,127,145] sont :

$$C_{Scat} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 |\alpha|^2 \quad (71)$$

$$C_{Abs} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}(\alpha) \quad (72)$$

D'après (55), on voit que lorsque le diamètre augmente, la polarisabilité α augmente également. Ainsi, les sections efficaces d'absorption et de diffusion augmentent aussi. Cependant, ces 2 sections efficaces ne sont pas proportionnelles au diamètre à la même puissance :

$$C_{Scat} \approx \left(\frac{D}{2}\right)^6 \quad (73)$$

$$C_{Abs} \approx \left(\frac{D}{2}\right)^3 \quad (74)$$

La section efficace de diffusion va alors augmenter plus rapidement avec le diamètre que la section efficace d'absorption. Le ratio entre la diffusion et l'absorption de la particule sphérique dépend du diamètre. Or l'exaltation du champ proche est générée par l'absorption de la lumière, c'est-à-dire, par le moment dipolaire induit par la distance entre les boules ioniques et électroniques (cf. §2.1.1.2.3) et donc à l'exaltation du champ électromagnétique (vu à la Figure 55).

Par conséquent :

- lorsque le diamètre est faible l'influence du champ proche est primordiale et entraîne un optimum de couplage
- lorsque le diamètre augmente, l'influence du champ proche diminue au bénéfice de la diffusion et atténue alors l'intensité du pic du rendement d'absorption.

On peut aussi remarquer que la largeur de ce pic augmente avec le diamètre, ce qui est lié à la modification du diagramme de diffusion des nanosphères qui altère la répartition du champ électromagnétique.

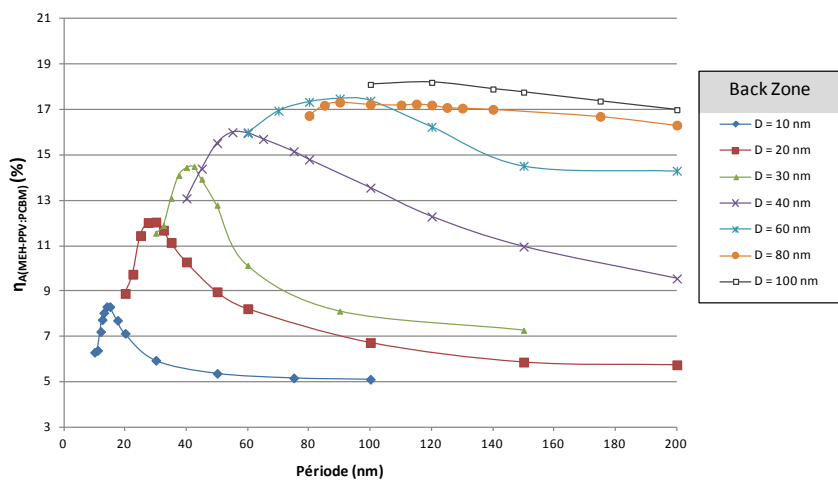


Figure 56. Rendement d'absorption (%) intrinsèque au MEH-PPV:PCBM de la structure schématisée Figure 54 (b) en fonction de la période et du diamètre (D) des NSs.

2.1.2.8.4. Influence de la position [142]

La Figure 57 illustre les résultats obtenus en calculant le rendement d'absorption intrinsèque à la couche MEH-PPV:PCBM uniquement (soit toute la zone hachurée des Figure 54 (a) et (b)), i.e. $\eta_{A(\text{MEH-PPV:PCBM})}$, en faisant varier la période du réseau de nanosphères pour différents diamètres D de ces NSs (dans la gamme 10-100 nm), pour les 2 positions différentes (FZ et BZ) et en intégrant sur le spectre 350-700 nm.

Quand les nanosphères sont placées dans la zone exposée à la lumière (FZ), il apparaît clairement que le dispositif nécessite de grandes périodes entre les NSs pour augmenter l'absorption. Dans cette configuration, on ne retrouve absolument pas le comportement spectral du rendement d'absorption observé en position BZ. En position FZ, si les sphères sont trop rapprochées, le rendement d'absorption chute significativement. En effet, comme la lumière passe d'abord par la zone contenant des nanoparticules, la réflexion et l'absorption par les NSs peuvent augmenter, limitant la quantité de lumière pénétrant dans la zone sans NSs. Au-delà d'une certaine période, l'absorption en fonction de la période se stabilise et tend vers la valeur d'une structure sans NSs.

Ainsi, le choix de la configuration "avant" ou "arrière" des NSs dépend de leur taille. La Figure 58 présente le rendement d'absorption η_A obtenu, pour chaque diamètre et pour les deux positions, en prenant la période optimale de la Figure 57 (qui diffère en chaque point : par exemple, en FZ, pour $D = 100 \text{ nm}$ et $\eta_A = 20,67 \%$, $P_{\text{optimal}} = 200 \text{ nm}$).

Pour des diamètres inférieurs à 85 nm, une meilleure absorption est obtenue en position "arrière". Pour de plus grands diamètres, il vaudra mieux placer les NSs en position "avant".

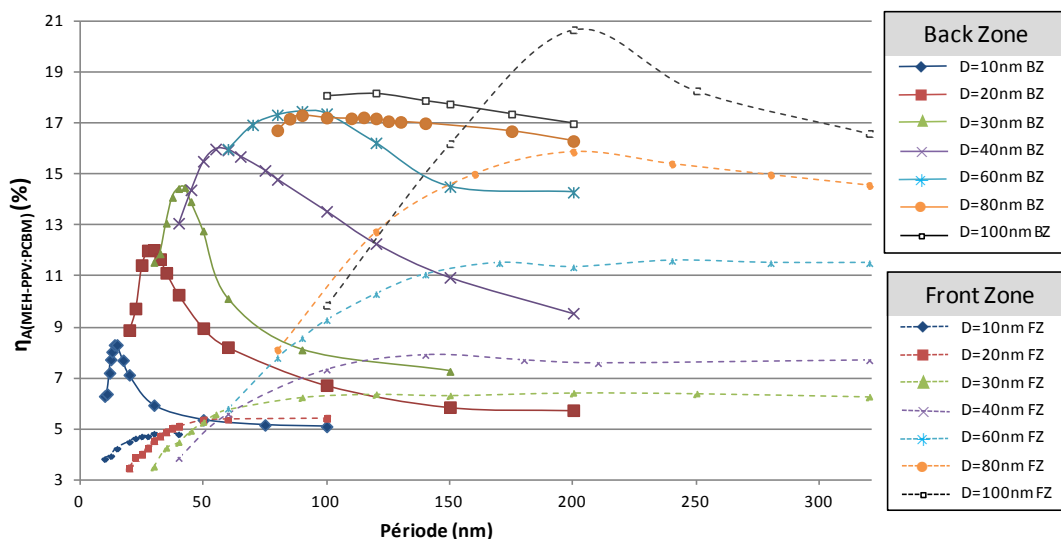


Figure 57. Rendement d'absorption (%) intrinsèque au MEH-PPV:PCBM en fonction de la période et du diamètre (D) pour 2 positions des nanosphères : en zone avant (FZ) (traits en pointillés) ou en zone "arrière" (BZ) (traits pleins).

A titre de comparaison, la meilleure performance obtenue sur la Figure 57 ($\eta_A = 20,67\%$) est obtenue avec un réseau de billes de 100 nm de diamètre et de période 200 nm, en zone "avant", d'une structure d'épaisseur totale de 150 nm. Il est très intéressant de souligner que cette valeur est plus élevée que le rendement d'absorption qui serait calculé avec la même méthode à partir d'une couche active de 330 nm sans nanosphères ($\eta_A = 19,9\%$ pour une épaisseur de 330 nm et $\eta_A < 19,9\%$ en-deçà de cette épaisseur) ; cette dernière épaisseur étant bien sûr inenvisageable du point de vue des longueurs de diffusion des charges électriques dans ce matériau organique. L'utilisation de structures plasmoniques permet ainsi de réduire l'épaisseur de la couche active pour un rendement d'absorption équivalent.

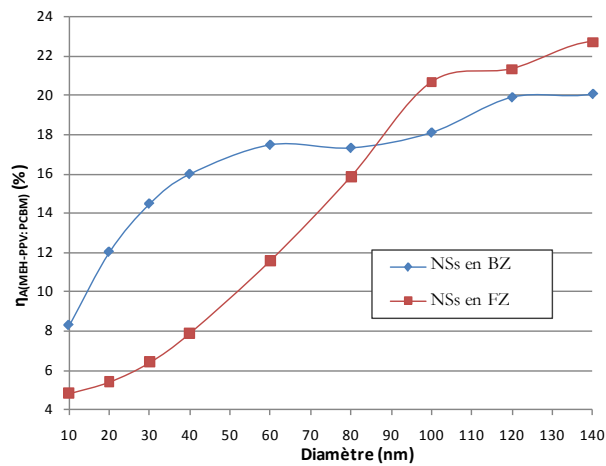


Figure 58. Variation du rendement d'absorption intrinsèque au MEH-PPV:PCBM en fonction du diamètre pour des NSs placées en zone "avant" (FZ) (■), ou en zone "arrière" (BZ) (◆). Pour chaque diamètre, la période optimale a été utilisée ; par exemple, $P = 200$ nm pour le point : ($D = 100$ nm, $\eta_A \approx 21\%$).

On peut aussi comparer l'absorption de la structure organique contenant les NSs ($A_{d(avec\ NSs)}$) avec l'absorption d'une structure équivalente homogène de même épaisseur, mais sans NSs ($A_{d(sans\ NSs)}$). Pour cela, on peut alors définir le gain d'absorption dans la gamme spectrale 350-800 nm par l'équation (75) :

$$\text{Gain d'absorption} = \int_{350\text{ nm}}^{700\text{ nm}} \frac{A_{d(avec\ NSs)}}{A_{d(sans\ NSs)}} d\lambda \quad (75)$$

Une autre représentation de la Figure 58 est alors obtenue par la Figure 59. On observe clairement que la meilleure augmentation ($\times 2,26$) s'obtient ici pour un diamètre de nanosphères de 30 nm (soit une épaisseur totale du composite de 80 nm), en zone "arrière" (période de 45 nm), par comparaison avec une couche homogène de MEH-PPV:PCBM de 80 nm (possédant donc a priori un volume plus important de matériau photoactif, car dénuée de NSs).

Ces résultats numériques confirment tout l'intérêt de la technique plasmonique qui permet d'obtenir des rendements d'absorption amplifiés pour des structures intégrant des nanoparticules, ou bien des rendements équivalents pour des épaisseurs nettement plus fines de matériau actif.

Ces résultats et ces données peuvent aussi fournir une aide précieuse pour tout expérimentateur souhaitant réaliser de telles structures, ou "designer" des dispositifs solaires organiques à absorption amplifiée, en choisissant des paramètres opto-géométriques compatibles avec la précision du contrôle de la morphologie de leur dépôt de nanoparticules. Ainsi, si le contrôle de la morphologie des NPs est faible (sur leur diamètre ou leur période), il peut être plus judicieux de choisir une configuration tolérante à ces paramètres, par exemple en zone avant (FZ) plutôt qu'arrière (BZ), quitte à sacrifier légèrement le gain d'absorption attendu.

De façon très générale, lorsque les NSs sont éloignées les unes des autres (périodes élevées), le rendement d'absorption est du même ordre de grandeur en BZ et FZ. Tandis que lorsque les NSs sont proches, il vaudra mieux les placer en BZ pour bénéficier d'un supplément d'absorption ; ceci est particulièrement affirmé pour des valeurs faibles de diamètre de sphère (<80 nm).

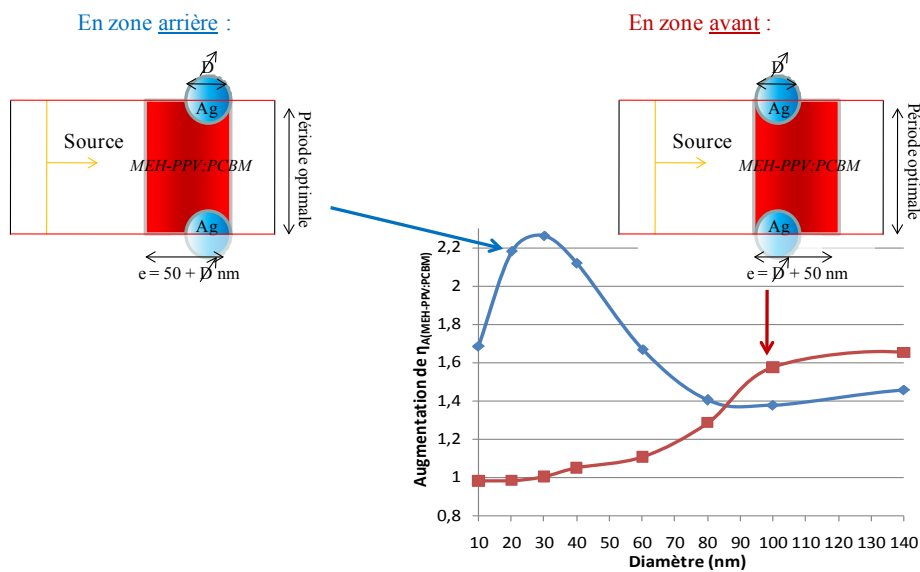


Figure 59. Variation de l'augmentation du rendement d'absorption intrinsèque au MEH-PPV:PCBM en fonction du diamètre de NSs placées en zone "avant" (■) ou en zone "arrière" (◆), par rapport à la même épaisseur de matériau actif sans NS. Pour chaque diamètre, la période optimale a été utilisée.

2.1.2.9. Influence de la nature des nanosphères au sein d'une matrice organique

Une manière de s'abroger du caractère très absorbant des particules métalliques et d'utiliser des particules diélectriques. P. Matheu et al. [146] montrent que l'utilisation de particules diélectriques de silice peut accroître le photo-courant de cellule solaire en silicium, même en l'absence d'effet plasmon. Des augmentations sur les performances des cellules solaires organiques ont été obtenues avec des particules de ZnO [147] et de CdSe [148]. On peut noter que les dimensions des sphères de CdSe sont inférieures à 10 nm. Dans ce cas, des effets quantiques peuvent apparaître et se pose le problème de la valeur de l'indice de réfraction à leur affecter. Naturellement, ces NSs absorbent beaucoup moins la lumière que les particules métalliques car leur coefficient d'extinction sont beaucoup

plus faibles (par exemple, à $\lambda = 500\text{nm}$, $k_{\text{si}} \approx 0,072$ pour le silicium alors que $k_{\text{ag}} \approx 2,91$ pour l'argent). Y. A. Akimov et al. [149] ont montré numériquement que des particules diélectriques avec une grande permittivité et un faible niveau de dissipation pouvaient significativement augmenter la génération d'électrons et parfois plus que des particules métalliques.

Nous souhaitons étudier l'impact de ces dernières sur l'absorption intrinsèque au polymère, en particulier en décorrélant l'effet de la diffusion sur les nanoparticules de l'effet plasmon (inexistant pour des particules diélectriques dans la gamme spectrale visible). Pour cela, on va considérer la structure Figure 45 en modifiant seulement le type de matériau constituant les sphères par les diélectriques suivants : silicium, SiO_2 , germanium et de l'arséniure de gallium. Les résultats seront comparés à une même structure intégrant des billes métalliques d'argent, d'or ou de cuivre. Les indices des matériaux diélectriques ainsi que du cuivre et de l'or ont été pris dans le livre de E. D. Palik [134]. Les valeurs d'absorption sont globalement plus faibles dans le cas de NSs diélectriques ce qui semble logique car celles-ci sont très peu absorbantes. L'absorption globale est donc moins prononcée en particulier car moins de photons sont absorbés par ces NSs (en plus de l'absence d'effet plasmon).

La Figure 60(a) représente les spectres d'absorption et la Figure 60(b) les spectres d'absorptions intrinsèques au MEH-PPV:PCBM. On remarque que la couche contenant des particules d'argent mène une meilleure absorption du matériau organique. L'augmentation de l'absorption est favorisée par la résonance plasmon de l'argent présente dans la gamme spectrale d'absorption du polymère, contrairement à l'or ou le cuivre. Les autres particules, qu'elles soient métalliques ou diélectriques mènent à une absorption dans le matériau organique équivalente. La diffusion des particules dans cette configuration ne suffit pas pour améliorer nettement l'absorption du polymère.

Ainsi, nous avons vu que dans cette configuration, c'est l'intégration de nanosphères en argent qui mène au meilleur résultat. On peut noter que ce type de réseau périodique peut engendrer plusieurs effets optiques autres que la résonance plasmonique.

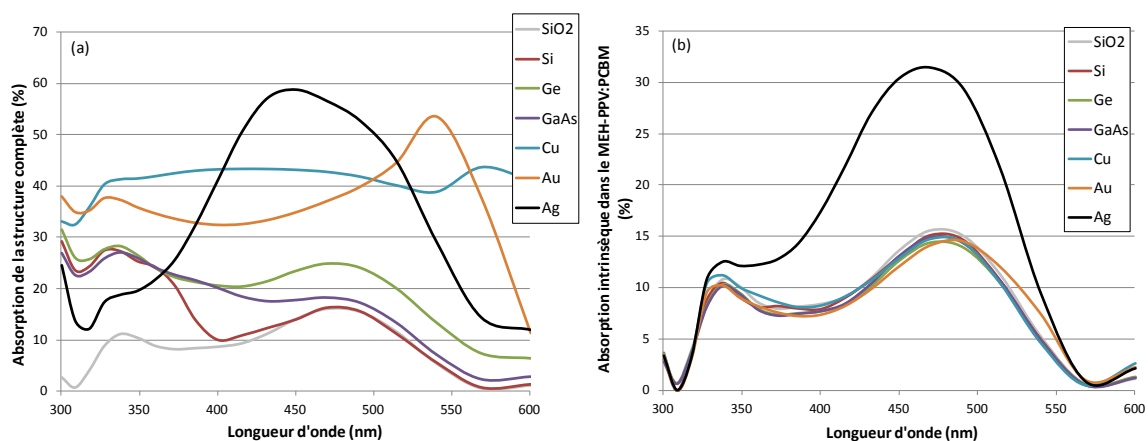


Figure 60. (a) Spectre d'absorption d'une couche de MEH-PPV:PCBM contenant des nanosphères composées de silice (SiO_2), de silicium, de germanium, d'arséniure de gallium, de cuivre, d'or ou d'argent. (b) Spectre de l'absorption intrinsèque dans le MEH-PPV:PCBM pour les mêmes structures.

2.1.2.10. Modes de Bloch induits par une structure périodique [142]

Lors de l'étude décrite au paragraphe 2.1.2.8, certaines structures ont montré l'apparition d'un effet optique autre qu'une résonance plasmonique. Nous présentons ainsi le spectre d'absorption intrinsèque au MEH-PPV:PCBM pour le cas particulier de NSs de diamètre 60 nm placées en FZ (Figure 61). Le pic d'absorption situé autour de $\lambda \approx 480$ nm correspond probablement au pic de l'indice imaginaire du MEH-PPV:PCBM (Figure 37). Le second pic d'absorption, dont la position spectrale varie avec la période, n'est pas forcément dû à une résonance plasmonique.

En effet, le modèle plasmonique décrit dans le paragraphe 2.1.1.2.3 concerne des diamètres de NSs pour lesquelles les électrons peuvent être décrits comme un nuage uniforme formant un dipôle. Lorsque le diamètre de la sphère augmente, de nouveaux pôles peuvent apparaître (pouvant former un quadrupôle, octupôle ...). Ce phénomène est décrit par la théorie de G. Mie [74] et U. Kreibitz et M. Vollmer [127]. D'après l'étude analytique et numérique de K. L. Kelly et al [119], la condition pour la résonance de ces modes peut être exprimée par (76) :

$$\varepsilon_{Ag} = -\frac{l+1}{l} \varepsilon_{MEH-PPV:PCBM} \quad (76)$$

où l correspond au mode étudié. On retrouve la formule (56) pour le mode $l = 1$ (mode dipolaire). Le calcul place le mode $l = 1$ à $\lambda \approx 460$ nm (cf. §2.1.2.8.2) et le mode $l = 2$ (quadrupolaire) à $\lambda \approx 430$ nm. On peut noter que les périodes sont trop grandes pour permettre un couplage entre les particules, il ne peut donc pas y avoir d'influence de la période sur la résonance plasmonique. Mais alors d'où provient ce second pic ?

La diffraction de réseaux périodiques de nanoparticules d'argent sur une couche de silicium a été étudiée par S. Mokkapaty et al. [150]. Leurs résultats montrent que des modes piégés existent, mais aussi que des interférences dues au couplage de différents modes de diffraction apparaissent (oscillations de la réponse optique spectrale), ce qui n'est pas observé dans notre cas (par analogie).

En fait, l'origine de ce second pic pourrait être due à un mode de Bloch, qui est un mode de propagation lié au couplage de la lumière avec un réseau d'indice périodique [151,152]. Pour le vérifier, nous avons modélisé la même structure en fixant l'indice imaginaire k du MEH-PPV:PCBM à zéro pour une période des NSs de 220 nm (le second pic est présent pour cette période dans la Figure 61). Nous avons choisi de tracer la réflexion de la structure (l'absorption du polymère étant nulle) et de la comparer à l'absorption intrinsèque du MEH-PPV:PCBM (Figure 62). On peut remarquer que le second pic est visible exactement à la même longueur d'onde, ce qui pourrait être la signature d'un mode de Bloch [153].

On peut remarquer à la Figure 62 deux autres pics de réflexion pour la structure non absorbante à $\lambda \approx 435$ nm et $\lambda \approx 475$ nm, correspondant respectivement aux modes plasmon quadrupolaire et dipolaire. Ils sont légèrement décalés vers le rouge par rapport aux valeurs calculées (approximativement $\lambda \approx 430$ nm et $\lambda \approx 460$ nm) car l'indice imaginaire est fixé à zéro, or celui-ci influe sur la permittivité du matériau (formule (62)). On confirme ainsi notre modèle plasmonique.

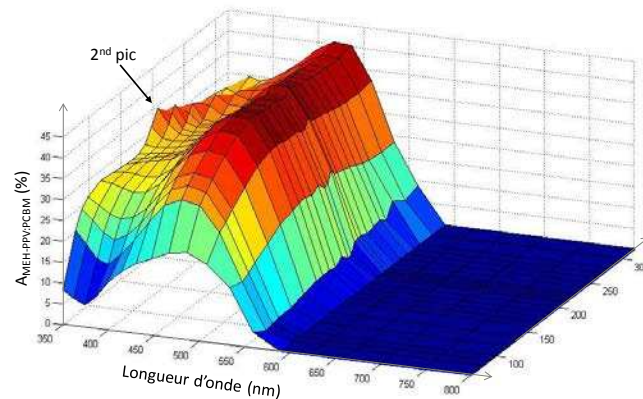


Figure 61. Spectre de l'absorption intrinsèque au MEH-PPV:PCBM en fonction de la période pour des NSs placées en FZ et avec un diamètre de 60 nm.

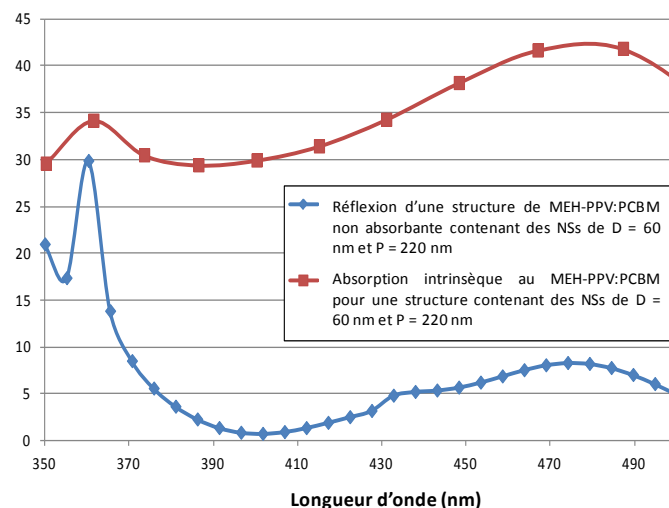


Figure 62. Comparaison entre la réflexion d'une structure avec une couche virtuelle de MEH-PPV:PCBM non absorbante (◆) et l'absorption intrinsèque du MEH-PPV:PCBM (■) pour une structure avec des NSs de 60 nm de diamètre et 220 nm de période placées en FZ.

2.1.2.11. Effet de la polarisation sur les modélisations optiques

L'impact de la polarisation sur les modélisations FDTD de nos structures a été étudié. Pour cela nous avons modélisé une structure typique, telle que celle représentée à la Figure 45 avec du P3HT:PCBM comme matériau actif. La nature du matériau constituant la couche active n'aura pas d'influence sur les résultats de cette étude.

Sous incidence normale, nous avons fait varier la polarisation par rotation autour de l'axe z entre 0° et 90°. Les spectres d'absorption sont présentés à la Figure 63. On remarque qu'ils sont tous superposés. La polarisation n'influe donc pas sur le spectre d'absorption.

Pour comprendre cela, une structure métallique seule présentant une dissymétrie a été modélisée. Cette structure est composée d'un réseau de nanosphères de 100 nm de période suivant l'axe x et 40 nm de période suivant l'axe y. Un angle de la polarisation nul correspondra à une orientation le long de l'axe x. Un angle de 90° correspondra à une polarisation le long de l'axe y. Les

spectres d'absorption calculés sont représentés à la Figure 64. On remarque que, lorsque la polarisation est orientée suivant l'axe x, la courbe d'absorption obtenue est celle d'une résonance plasmonique typique d'une sphère isolée (telle que montrée dans la Figure 44). Lorsqu'on change la polarisation, le spectre d'absorption évolue. Lorsqu'il est le long de l'axe y, on obtient une résonance typique de nanoparticules couplées (interaction dipôle-dipôle). La résonance plasmon se sépare en deux modes (pair et impair) lorsque la séparation des particules est faible [127,154,155].

Donc lorsque :

- la polarisation est nulle (suivant l'axe x), une réponse d'un réseau de particules de période 100 nm est obtenue
- la polarisation est de 90° (suivant l'axe y), une réponse d'un réseau de particules de période 40 nm est obtenue.

La polarisation est ainsi très importante lors du couplage, puisque celui-ci s'effectue suivant l'axe de la polarisation. Si la polarisation est entre 0 et 90°, son effet est projeté sur l'axe x et y.

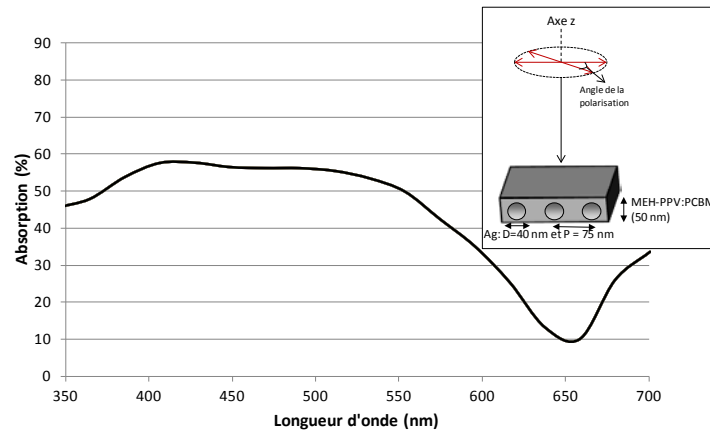


Figure 63. Spectres d'absorption d'une structure P3HT:PCBM contenant un réseau de NSs sous plusieurs polarisations de la source lumineuse incidentes. L'image insérée illustre l'angle variable utilisée pour les modélisations entre 0° et 90° (toutes les courbes sont superposées).

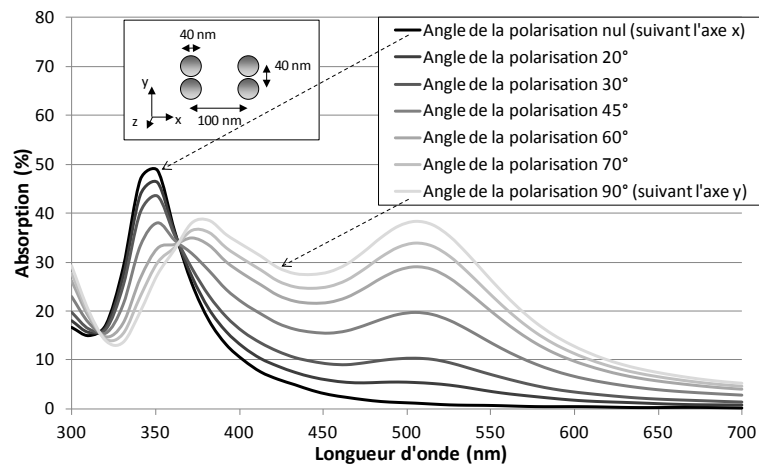


Figure 64. Spectres d'absorption d'un réseau de NSs de 100 nm de période suivant l'axe x et de 40 nm de période suivant l'axe y sous une source incidente à polarisations variable. L'image insérée présente la structure modélisée.

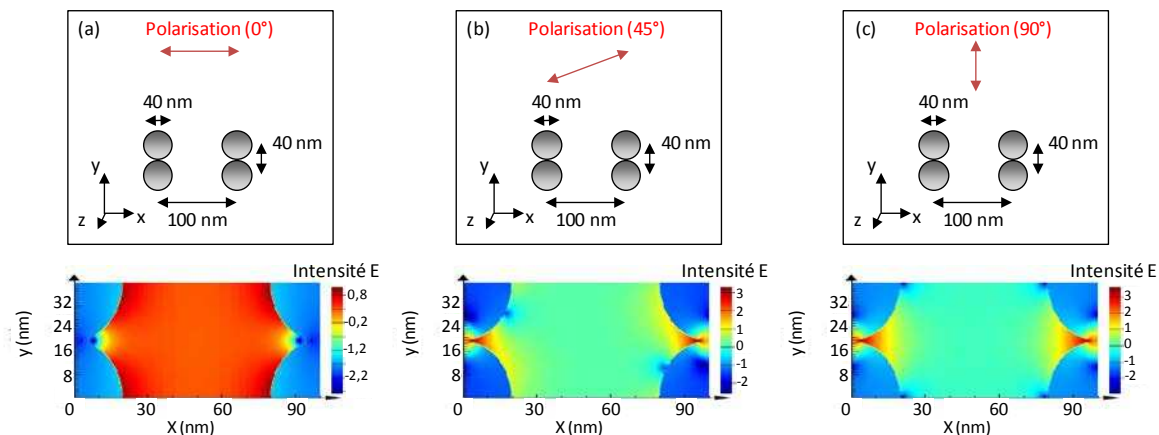


Figure 65. Représentation de la distribution de l'intensité du champ électrique en échelle logarithmique pour 3 polarisations : (a) 0°, (b) 45° et (c) 90°.

Pour mieux visualiser l'influence de la polarisation sur une structure plasmonique, nous avons représenté l'intensité du champ électrique sous 3 polarisations à la Figure 65 :

- suivant l'axe x (0°)
- suivant l'axe y (90°)
- entre les deux (45°).

On peut remarquer que, pour toutes les polarisations, l'intensité du champ électrique est plus forte le long de l'axe de la polarisation entre les particules. La direction du couplage est liée à la polarisation.

Pour conclure, toutes les structures contenant un réseau symétrique carré de NS modélisées sous une polarisation suivant l'axe x, donneront les mêmes spectres d'absorption si on oriente la polarisation suivant l'axe z ou bien si on utilise une lumière non polarisée.

2.1.2.12. Modélisation du diagramme de diffusion de nanoparticules métalliques

Les NSs métalliques possèdent certaines directions pour lesquelles la diffusion de la lumière est privilégiée. Pour étudier cet aspect, nous allons modéliser une seule sphère ce qui nous permettra de s'abroger du couplage inter-particules. FDTD Solution[®] est un logiciel possédant un outil appelé "total-field scattered-field source" (TFSF). Celui-ci permet de dissocier l'onde incidente de l'onde diffusée. Comme nous l'avons représenté à la Figure 66, cet outil découpe la zone de simulation en deux : une première zone avec l'onde incidente et l'onde diffusée et une seconde zone avec seulement le champ diffusé. Il est ainsi possible de calculer seulement le champ diffusé et de tracer le diagramme de diffusion de la structure.

La Figure 67 représente le diagramme de diffusion de l'intensité du champ électrique d'une particule sphérique de 40 nm mesuré à une distance de 500 nm du centre de la sphère intégré sur le spectre visible (300-700 nm). Nous représentons ainsi la diffusion en champ lointain. Nous pouvons constater que les angles de diffraction sont dans l'axe de propagation de la lumière incidente.

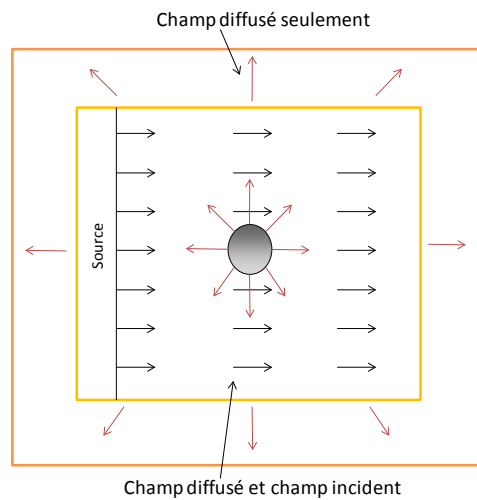


Figure 66. Schématisation de la source TFSF.

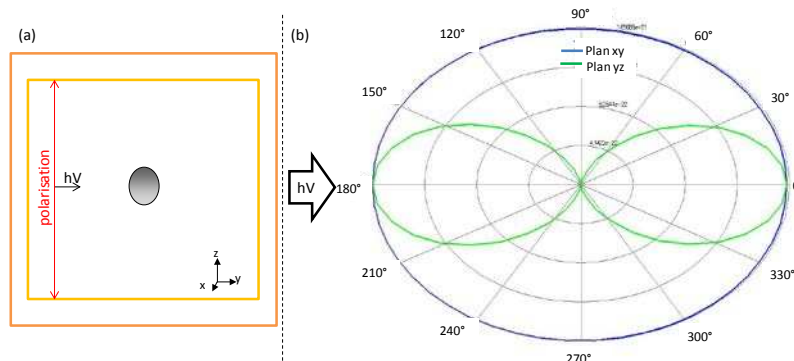


Figure 67. (a) Schéma de la structure modélisée avec son plan de polarisation. (b) Diagramme de diffusion d'une particule sphérique de 40 nm de diamètre représenté sur les plans xy (bleu) et yz (vert).

Généralement, les particules métalliques sont placées à proximité d'une interface. Nous souhaitons savoir dans quelle direction se tourne la diffusion de la lumière par sphère dans cette configuration. Nous prendrons deux matériaux environnants :

- un dont l'indice réel n_1 est égal à 1
- un autre où l'indice réel n_2 est strictement supérieur à 1.

Les différents cas sont présentés à la Figure 68.

On peut constater que la diffusion s'effectue majoritairement dans le milieu d'indice supérieur où apparaissent les lobes de diffusion les plus intenses. Des modes de diffraction sont parfois observés comme par exemple pour la Figure 68 (a) autour de 55° , 170° , 200° et 295° dans le plan xy.

Ces directions de diffusion pourront être utilisées pour guider la lumière dans la couche active, si l'angle de diffusion est inférieur à l'angle de réflexion totale. La diffusion lumineuse par les sphères peut donc être un vecteur d'amélioration de l'absorption d'une cellule solaire organique.

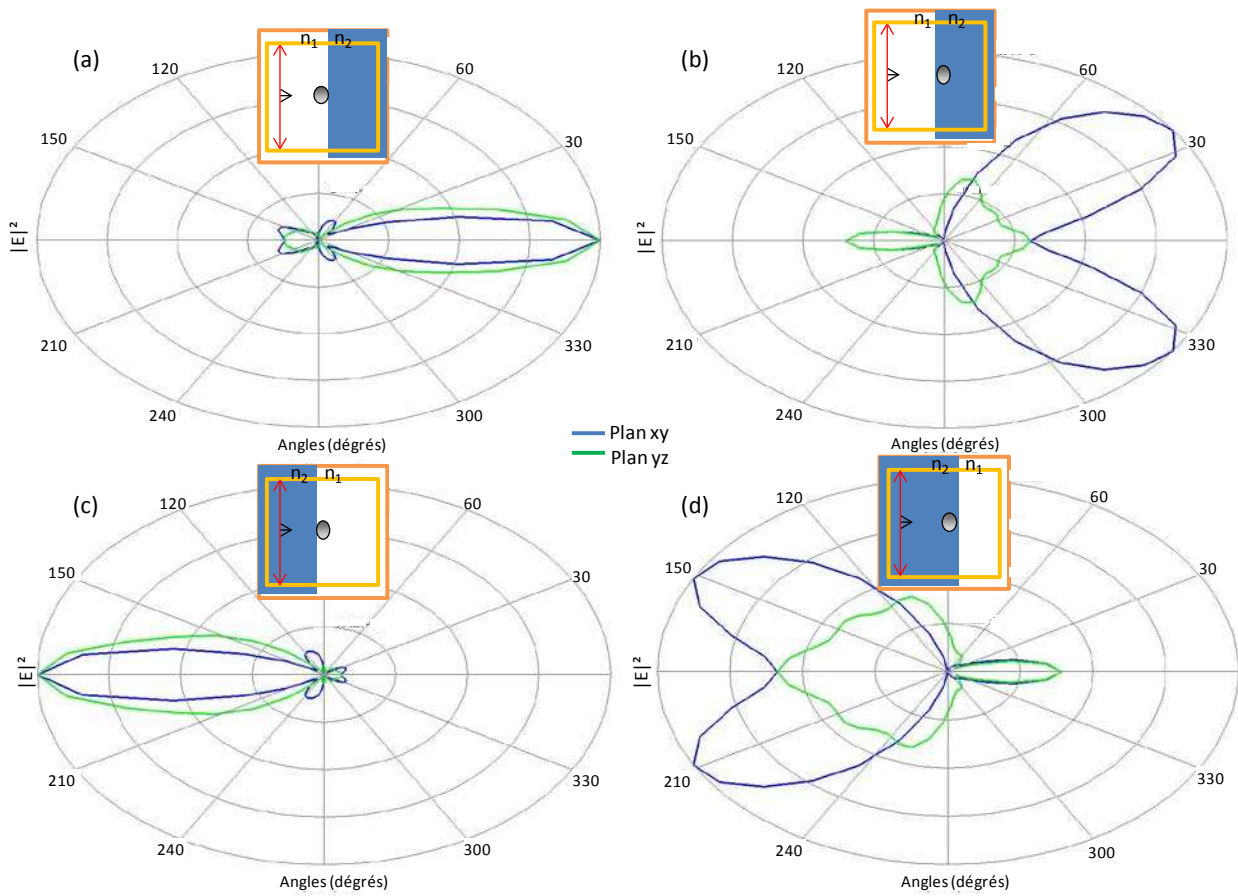


Figure 68. Diagrammes de diffusion d'une sphère de 40 nm dans 4 configurations différentes : (a), (b), (c) et (d), où $n_1 = 1$ et $n_2 > 1$.

2.1.3. Réalisation et caractérisation optique de cellules solaires organiques

2.1.3.1. Réalisation et caractérisation de structures métalliques intégrées dans une couche organique

Nous avons souhaité évaluer expérimentalement la potentialité qu'offrent les structures plasmoniques pour améliorer l'absorption photonique de structures organiques dont la couche mince active est composée d'un mélange interpénétré donneur-accepteur.

2.1.3.1.1. Techniques de réalisation de nanoparticules métalliques

Pour intégrer des nanoparticules métalliques dans une matrice diélectrique, il est possible de les déposer auparavant sur un substrat éventuellement pré traité via des techniques telles que :

- l'évaporation thermique [118]
- l'évaporation plasma [156]
- le dépôt par ablation laser [157]
- l'électro-dépôt [116]
- le dépôt par spin-coating de particules métalliques en solution [141]
- le greffage chimique de particules métalliques en solution [158]
- l'auto-assemblage de particules métalliques issues d'une solution [159].

puis de les recouvrir avec les couches diélectriques souhaitées. Il est aussi possible de mélanger des particules métalliques en solution avec un des matériaux composant une des couches de la cellule solaire, puis de déposer la solution obtenue dans l'empilement; il est par exemple possible de mélanger les nanoparticules métalliques dans du PEDOT:PSS dilué dans de l'eau [121].

Les particules métalliques en solution sont obtenues par synthèse chimique [158]. Il est décrit dans l'annexe B.1 deux types de synthèse chimique étudiée dans mes travaux : la synthèse chimique par voie citrate à chaud et à froid. Nous souhaitons les transférer dans une solution composée de chloroforme, permettant alors un mélange ultérieur avec du P3HT:PCBM. Cette étude a été entamée et reste pour l'instant à un stade préliminaire.

Nous nous sommes aussi intéressés à la réalisation de structures métalliques périodiques, plus faciles à modéliser, par "lithographie par particules de polystyrène" [160]. Cette technique est basée sur l'auto-assemblage de billes de polystyrène obtenu sur une surface hydrophile lorsque les billes sont en solution aqueuse. De l'argent est ensuite évaporé afin de remplir les interstices entre ces billes. Ces dernières sont ensuite dissoutes laissant apparaître un réseau périodique de particules métalliques sur la surface (cf. l'annexe B.1). Dans le même but, il est possible d'utiliser des membranes d'alumine nanoporeuses [161], technique actuellement développée par un autre doctorant du laboratoire et qui donne des résultats prometteurs [162].

Les nanostructures métalliques présentées dans la majeure partie de ce chapitre 2 ont été déposées par évaporation thermique. Cette technique offre les avantages de ne rajouter qu'une étape au protocole de réalisation d'une cellule solaire organique et d'utiliser le même bâti d'évaporation que celui nécessaire pour le dépôt de la cathode d'aluminium.

2.1.3.1.2. Protocole de réalisation des structures d'étude [143]

Nous avons utilisé les substrats traditionnels des cellules solaires organiques (SiO_2 +ITO), fabriqué l'hétérojonction de volume (P3HT:PCBM) et réalisé le dépôt métallique par évaporation thermique.

Dans cette étude expérimentale, les substrats silice/ITO ont été achetés chez Luminescence Technology Corp. (Lum Tec), avec une épaisseur d'ITO de l'ordre de 180 nm. Les NPs métalliques ont été déposées par évaporation au canon à électrons, sous un vide initial de 10^{-6} mbar et à la vitesse de dépôt de 0,2 Å/s (sans dépasser une pression de $5 \cdot 10^{-6}$ mbar). L'épaisseur d'Ag était réglée sur une valeur faible (5 nm), afin de limiter la quantité de lumière absorbée par le métal avant d'atteindre la couche active. Une image en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) du dépôt d'argent obtenu est présentée sur la Figure 69(a). Les particules ont un diamètre moyen de 18 nm, avec un minimum de 9 nm et un maximum de 27 nm. Certains dépôts ont ensuite subi un recuit thermique dans un four à 200°C pendant 10 mn dans le but de favoriser la coalescence des particules d'argent sur l'ITO. Le résultat obtenu est représenté à la Figure 69(b). Les particules apparaissent alors plus "compactes" avec un diamètre moyen accru de 26 nm, le minimum étant de 11 nm et le maximum de 39 nm.

Le P3HT et le PCBM ont été respectivement achetés chez Rieke Metals, Inc[®] et chez SES Research[®]. Une solution de 10 mg de P3HT et de 10 mg de PCBM en solution dans 1 ml de chlorobenzène est déposée à la tournette sur nos substrats de silice/ITO/NPs d'argent dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée. L'épaisseur du mélange interpénétré obtenu en rapport massique (1:1) était de l'ordre de 90 nm, après contrôle à l'AFM et au profilomètre mécanique.

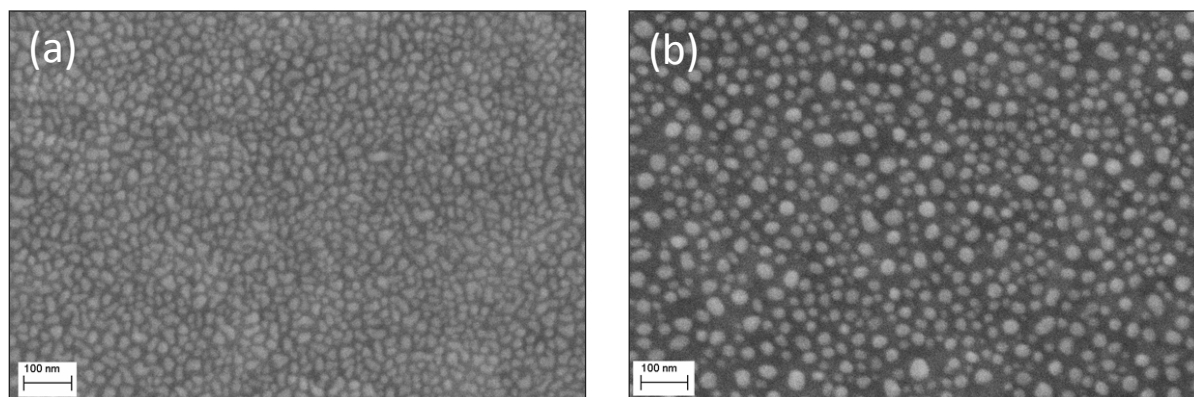


Figure 69. Images MEB de structures d'argent évaporées d'épaisseur 5 nm, déposées sur un substrat silice/ITO : (a) avant recuit thermique et (b) après recuit thermique.

2.1.3.1.3. Caractérisation optique des structures réalisées [143]

Les structures plasmoniques ont alors été optiquement caractérisées par spectrophotométrie et les mesures comparées au même dispositif sans NPs métalliques. La Figure 70 montre les spectres d'absorption ($A = 1 - R - T$), déduites des mesures de R et de T (réalisées sur un spectromètre CARY 500 de Varian équipé d'une sphère intégrante ; R contient alors à la fois la réflexion spéculaire et diffuse).

Un accroissement de l'absorption est obtenu pour toutes les longueurs d'onde supérieures à 340 nm pour les échantillons contenant les NPs d'argent par comparaison à ceux dénués de particules.

Le gain d'absorption au-dessus de la longueur d'onde 650 nm peut être attribué essentiellement aux NPs métalliques car le gap optique du P3HT:PCBM est situé autour de la longueur d'onde 640 nm (cf. Figure 70). En revanche, le gain dans le domaine spectral 340-650 nm peut être principalement dû à l'effet plasmon se produisant dans le polymère.

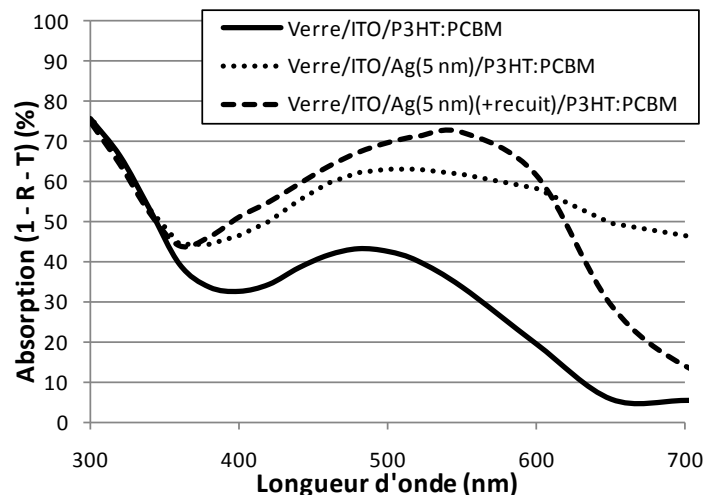


Figure 70. Spectres d'absorption A mesurés (déduits des mesures spectrophotométriques de R et T , avec $A = 1 - R - T$) pour les dispositifs suivants :

- Verre/ITO/P3HT:PCBM (trait plein)
- Verre/ITO/NPs d'Ag (sans recuit)/P3HT:PCBM (trait pointillé court)
- Verre/ITO/NPs d'Ag (avec recuit)/P3HT:PCBM (trait pointillé long).

De plus, l'absorption des structures plasmoniques recuites est plus élevée que celle non recuite, dans la gamme spectrale 360-620 nm (et inversement dans la gamme au-delà de 620 nm). La dispersion en taille et en forme des NPs étant différente dans les 2 cas (cf. Figure 69), le recuit coalesçant les particules sous forme de "gouttes", la gamme de taille permet ici une meilleure adéquation de l'absorption de la structure avec la zone d'absorption principale du P3HT:PCBM. Des gains d'absorption de l'ordre de 200 % peuvent alors être atteints dans ce cas autour de la longueur d'onde 580 nm (on passe de $A = 22\%$ à $A = 65\%$).

Nous venons donc de démontrer expérimentalement que l'introduction de nanoparticules d'argent pouvait accroître significativement l'absorption dans la gamme spectrale d'intérêt, mais aussi que cet accroissement dépendait des dimensions de ces NPs.

2.1.3.1.4. Comparaison de l'absorption mesurée et de l'absorption calculée [143]

Nous avons modélisé la structure expérimentale décrite précédemment, avec notre modèle numérique en utilisant des sphères de 5 nm de diamètre (Figure 50 et 52). Nous avons obtenu une amélioration de l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM lors de l'utilisation de NPs (Figure 51). La Figure 71 présente l'absorption expérimentale mesurée avec la structure globale contenant les particules recuites et les absorptions intrinsèques calculées pour chaque matériau de la structure. On remarque une bonne concordance entre les allures des courbes mesurées et celles calculées. Cependant, des différences de niveau d'absorption sont visibles. Nos simulations supposent que les particules soient sphériques et de diamètres identiques égal à 5 nm. Or, expérimentalement nous avons observé au MEB des diamètres plus importants ($D_{\text{moyen}} = 26 \text{ nm}$), tandis que leur forme peut ne pas être toujours sphérique mais aussi en forme de dôme. Ceci peut alors expliquer les différences observées.

Nous pouvons en déduire que le gain d'absorption global des dispositifs considérés ici ne se produit pas uniquement dans les NPs métalliques, mais principalement dans l'hétérojonction de volume, lieu propice à la conversion photovoltaïque. L'absorption de la couche organique est donc amplifiée lorsque des particules métalliques y sont incluses.

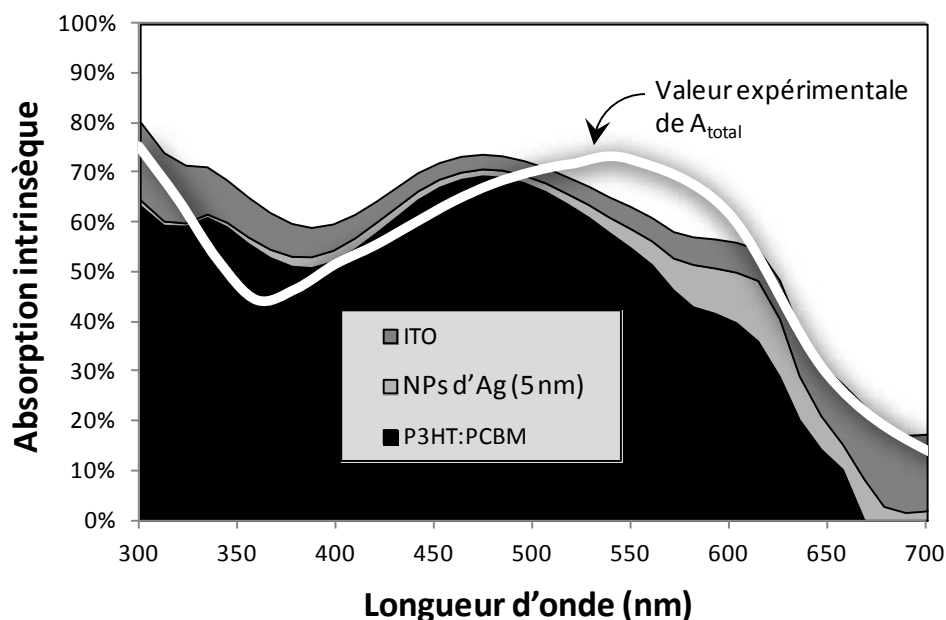


Figure 71. Comparaison de la valeur expérimentale (blanc) de l'absorption de la structure globale (issue de la Figure 70) et des valeurs calculées de l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM (noir), à l'ITO (gris foncé) et aux NPs d'argent (gris clair).

2.1.3.2. Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques plasmoniques

Suite à nos résultats numériques et à nos essais expérimentaux sur des structures plasmoniques simplifiées, nous avons intégré des NPs métalliques au sein de cellules solaires organiques (CSO) complètes à base d'hétérojonction de volume en P3HT:PCBM. Les NPs d'argent sont obtenues par évaporation suivie d'un recuit thermique pour favoriser la coalescence comme vu précédemment (cf. §2.1.3).

Pour réaliser des dispositifs, nous avons débuté une collaboration avec l'InESS ("Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes", UMR 7163-Strasbourg, équipe 'Photovoltaïque Organique') qui dispose d'un banc de réalisation complet de cellules organiques de type P3HT:PCBM en boîte à gants.

Le protocole de réalisation d'une cellule solaire organique est détaillé en annexe B.2. et brièvement récapitulé ci-après :

- 1 - nettoyage des échantillons Verre/ITO à l'eau, puis traitement UV-Ozone afin de rendre l'ITO hydrophile
- 2 - dépôt de la couche de PEDOT:PSS, recuite à 120°C pendant 30 min (pour éliminer l'eau qui a servi de solvant) à l'extérieur de la boîte à gants, puis recuite à 100°C pendant 5 min dans la boîte à gants (pour éliminer les résidus d'eau durant le transport)
- 3 - dépôt de la couche de P3HT:PCBM
- 4 - évaporation de la couche d'aluminium suivi d'un recuit à 140°C pendant 15 min.

Nous avons alors modifié le procédé standard afin d'y inclure des NPs métalliques recuites.

L'argent a été déposé seulement dans la zone située à l'emplacement du plot d'aluminium ultérieur (cf. Figure 72) grâce à un système d'évaporation par effet joule. L'épaisseur de la couche d'argent est de 4 nm. La vitesse de dépôt fluctue en général entre $0,9 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ et $1,4 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ et la durée du dépôt est de l'ordre de 38 secondes. Nous avons ensuite effectué un recuit à 200°C pendant 10 min afin que l'argent s'agglomère et forme des particules d'argent (Figure 69).

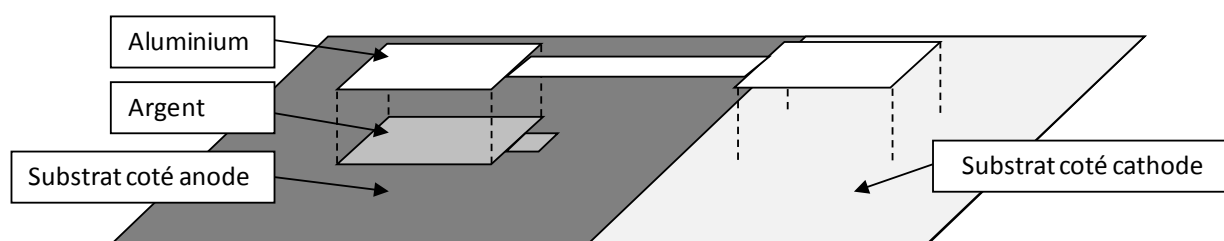


Figure 72. Schéma présentant l'emplacement (gris clair) du dépôt d'argent par rapport à la cellule solaire organique (gris foncé).

Le procédé d'élaboration des CSO plasmoniques pour les différentes configurations utilisées sera similaire au procédé standard décrit dans l'annexe B.2 (hors dépôt métallique) à deux différences près :

- nettoyage des substrats Verre/ITO avec de l'eau seulement. Comme ils étaient pré-gravés, ils n'ont pas été salis avec du scotch (utilisé habituellement pour la gravure). De plus, les substrats avaient déjà subi un nettoyage complet par le fournisseur. Le nettoyage à l'eau nous a permis d'enlever simplement les particules résiduelles qui se seraient déposées entre-temps

- le recuit final effectué traditionnellement après le dépôt de l'aluminium (cf. annexe B.2) d'une durée de 15 min à 140°C a été effectué avant le dépôt de l'aluminium. En effet, dans la troisième structure qui sera décrite par la suite (cf. §2.1.3.2.3), le recuit de l'argent sera effectué en même temps que celui du P3HT:PCBM (afin de ne pas détériorer cette couche organique par un double recuit) et donc doit s'effectuer avant le dépôt de l'aluminium. Pour harmoniser le protocole et comparer les différentes cellules entre elles, tous les recuits seront donc effectués avant le dépôt de l'aluminium.

Les cellules plasmoniques réalisées reprendront l'empilement suivant : Verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, avec les épaisseurs de PEDOT:PSS de 40 nm, de P3HT:PCBM de 100 nm, d'ITO de 150 nm et d'aluminium de 110 nm, auquel des NPs d'Ag seront incorporées successivement sur l'ITO, sur le PEDOT:PSS et sur le P3HT:PCBM.

Les résultats obtenus sur les structures élaborées sont présentés dans ce qui suit (tous les recuits des procédés sont indiqués par un R dans les titres pour plus de clarté).

2.1.3.2.1. Cellules solaires de type : Verre/ITO/NPs d'Ag (R200°C)/PEDOT:PSS (R120°C+100°C)/P3HT:PCBM (R140°C)/Al [163]

Bref descriptif du procédé mis en œuvre :

- 1 - nettoyage des substrats Verre/ITO à l'eau
- 2 - évaporation de la couche d'argent sur l'ITO suivi d'un recuit à 200°C pendant 10 min et d'un traitement UV-Ozone
- 3 - dépôt de la couche de PEDOT:PSS, recuite à 120°C pendant 30 min à l'extérieur de la boîte à gants puis recuite à 100°C pendant 5 min dans la boîte à gants
- 4 - dépôt de la couche de P3HT:PCBM suivi d'un recuit à 140°C pendant 15 min,
- 5 - évaporation de la couche d'aluminium.

Le schéma de cette structure (nommée cellule 1) est présenté à la Figure 73 et son procédé d'élaboration est décrit à la Figure 74. Une photographie d'un des échantillons réalisés est présentée à la Figure 75.

Nous avons comparé les performances photovoltaïques de ces cellules avec une cellule ne comportant pas de NPs (nommée référence). Pour cela, un autre dispositif a été réalisé sans évaporation de NPs d'argent ni le recuit de coalescence à 200°C (suppression des étapes (1) et (2) de la Figure 74).

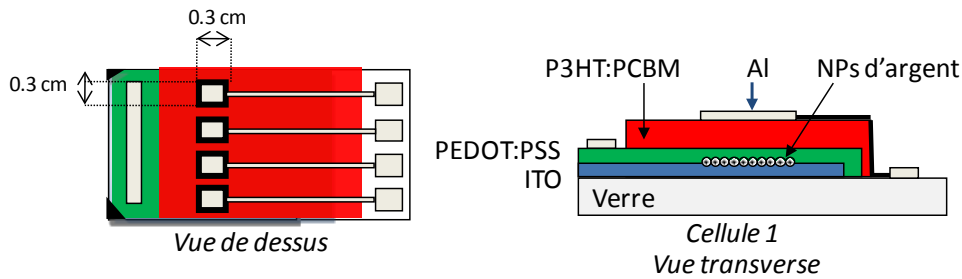


Figure 73. Schéma de la cellule 1.

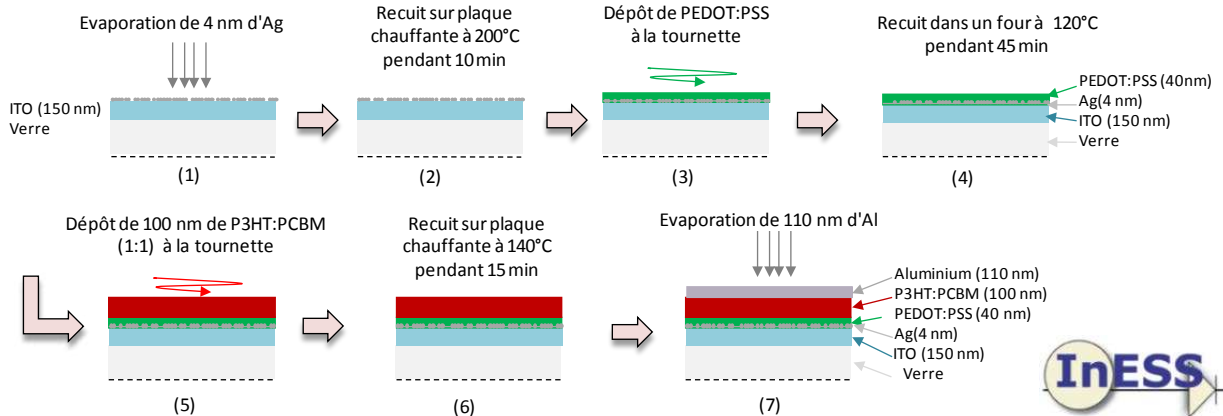


Figure 74. Protocole de réalisation de cellules solaires organiques intégrant des nanostructures plasmoniques entre l'ITO et le PEDOT:PSS.

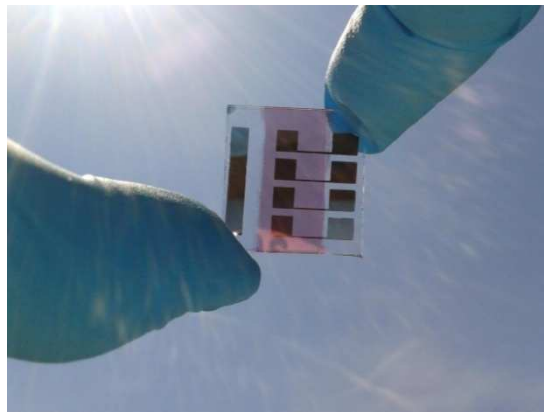


Figure 75. Photographie d'un échantillon réalisé contenant 4 cellules solaires.

2.1.3.2.1.1. Caractérisation photoélectrique [163]

La Figure 76 correspond à la caractéristique $I=f(V)$ obtenue pour la cellule plasmonique comparée avec la cellule sans NPs. Le Tableau 2 indique les caractéristiques photovoltaïques suivantes : tension de circuit ouvert V_{oc} , courant de court-circuit J_{sc} , facteur de forme, rendement, résistance série R_s et résistance shunt R_{sh} .

On remarque tout d'abord que le rendement de la cellule sans NPs (1,89 %) est inférieur au rendement de la cellule standard (3 % - cf. l'annexe B.2). Cela est vraisemblablement lié au recuit final effectué ici avant le dépôt de la cathode en aluminium, contrairement au procédé standard où ce recuit a été effectué après (permettant alors d'améliorer le contact électrique entre l'aluminium et le P3HT:PCBM).

On observe une augmentation de la résistance série sur la cellule avec NPs qui peut s'expliquer par l'ajout de nouvelles interfaces métalliques (ITO/Ag et Ag/PEDOT:PSS). L'augmentation du Voc est peut-être induite par l'augmentation de la résistance série. A noter, une diminution de la résistance shunt lors de l'ajout de NPs.

La légère baisse du courant de court-circuit est sûrement responsable de la légère chute de rendement. En effet, il est possible que la structure métallique réalisée conduise à une configuration non favorable au piégeage optique de la lumière. Nous allons le vérifier en mesurant l'absorption de la cellule.

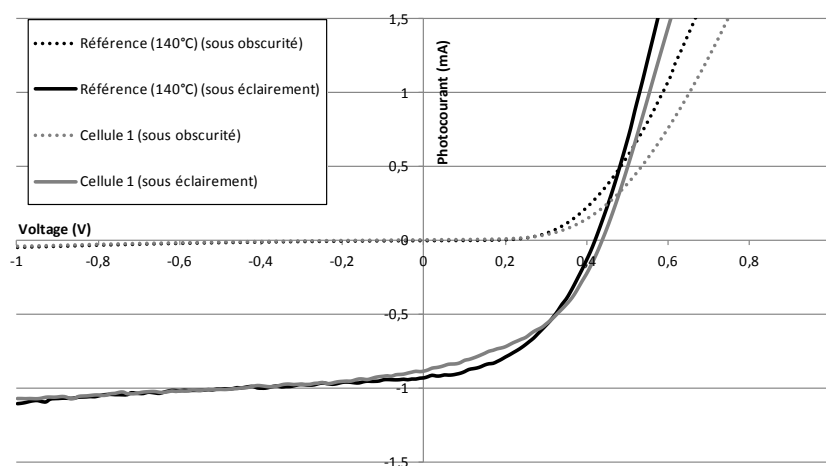


Figure 76. Caractéristique $I=f(V)$ pour la cellule : Verre/ITO/Ag (4 nm)/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al comparée avec la cellule référence.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	facteur de forme	rendement (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
Référence (140°C)	0,43 ± 0	9,96 ± 0,33	44,26 ± 0,34	1,89 ± 0,07	99,69 ± 6,49	6238,72
Cellule 1	0,44 ± 2E-5	9,25 ± 0,67	43,47 ± 0,47	1,76 ± 0,14	131,23 ± 16,82	5530,63

Tableau 2. Caractéristiques photovoltaïques de la cellule référence Verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al recuite à 140°C et de la cellule 1 : Verre/ITO/Ag (4 nm)/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al.

2.1.3.2.1.2. Caractérisation optique [163]

Afin de mesurer l'absorption des cellules précédentes et à cause de la faible surface des cellules (0,3 cm²), nous avons utilisé un système Reflet-180-IR de STIL[®] nous permettant de focaliser la source lumineuse sur la zone active seulement. Une boîte de filtres FKB-VIS-10 Bandpass Filter (avec une largeur à mi-hauteur FWHM de 10 nm ± 2 nm) pour discrétiser le spectre entre 400 et 700 nm (pas de

50 nm) a été employée. Nous avons ainsi mesuré la transmission et la réflexion spéculaire et nous en avons déduit l'absorption plus la réflexion diffuse. Les résultats sont montrés à la Figure 77. On constate que l'absorption de la cellule 1 est inférieure à celle de référence. La faible dégradation des performances photovoltaïques pourrait ainsi bien être attribuée à cette légère diminution de l'absorption. Il est possible que les conditions expérimentales choisies pour le dépôt des NPs n'amènent pas une configuration appropriée pour le confinement de la lumière dans la zone active, ou que le procédé conduise à une diffusion de l'argent, créant un effet nocif sur ce confinement. En effet, le dépôt de PEDOT:PSS sur les NPs ou les trois recuits successifs utilisés dans le procédé de fabrication peuvent avoir modifié la morphologie optimale souhaitée pour la couche métallique.

Des calculs FDTD de l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM, prenant en compte la morphologie réelle de l'argent, pourraient justifier numériquement ce comportement optique. Nous allons donc caractériser la morphologie de la couche d'argent dans ce qui suit.

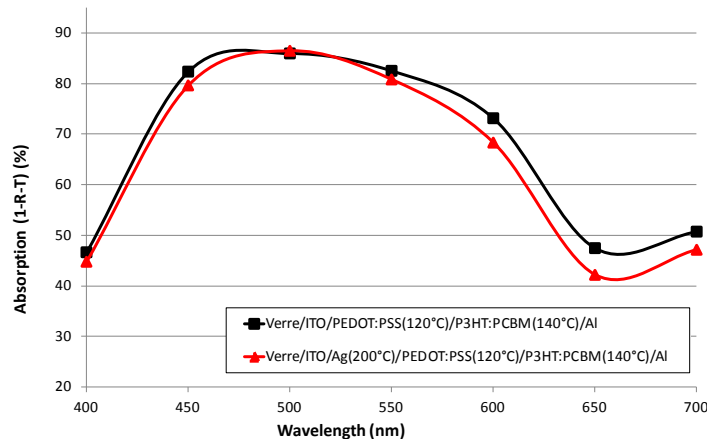


Figure 77. Spectre d'absorption mesuré sur la cellule référence (sans NPs) et la cellule 1 (avec NPs).

2.1.3.2.1.3. Caractérisation morphologique

⇒ Caractérisation via un microscope électronique à balayage (MEB) :

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage pour imager la couche d'argent après son dépôt sur l'ITO et son recuit à 200°C. Les images sont reportées à la Figure 78.

Il faut savoir que le substrat Verre/ITO doit être exposé à un traitement UV-Ozone dans le procédé de réalisation d'une CSO. Cette exposition est nécessaire pour rendre la surface de l'ITO hydrophile avant le dépôt du PEDOT:PSS et ainsi, améliorer le contact entre les matériaux et l'ajustement entre le travail de sortie de l'électrode et la HOMO du matériau donneur ou la LUMO du matériau accepteur [24]. Ce type de traitement de surface pourrait être aussi réalisé par un plasma oxygène. La durée de vie du traitement, c'est-à-dire la durée avant que la surface ne soit recontaminée et perde son caractère hydrophile, est de seulement quelques minutes. Or, pour évaporer les particules d'argent sur la surface, nous avons besoin d'au moins 1h30. Nous avons donc décidé de réaliser le traitement UV-ozone après le recuit des particules d'argent et avant le dépôt du PEDOT:PSS. Les images MEB ont été effectuées à ce stade du procédé. La Figure 78 (a) montre que la concentration en

particules est inhomogène sur la surface, plus forte sur le bord de l'échantillon et plus faible en son centre. Cela pourrait être lié à l'exposition UV-Ozone. La Figure 78 (b) présente la morphologie des particules en argent sur une zone proche du bord de la zone active. Les NPs ont alors un diamètre moyen de 26 nm. Le taux de couverture de la surface en NPs varie de 18,7 % au bord de la zone active à 8,4 % en son centre.

On a donc une meilleure évaluation des dimensions des NPs déposées. Nous allons maintenant nous intéresser à l'angle de contact que forment ces particules sur la surface.

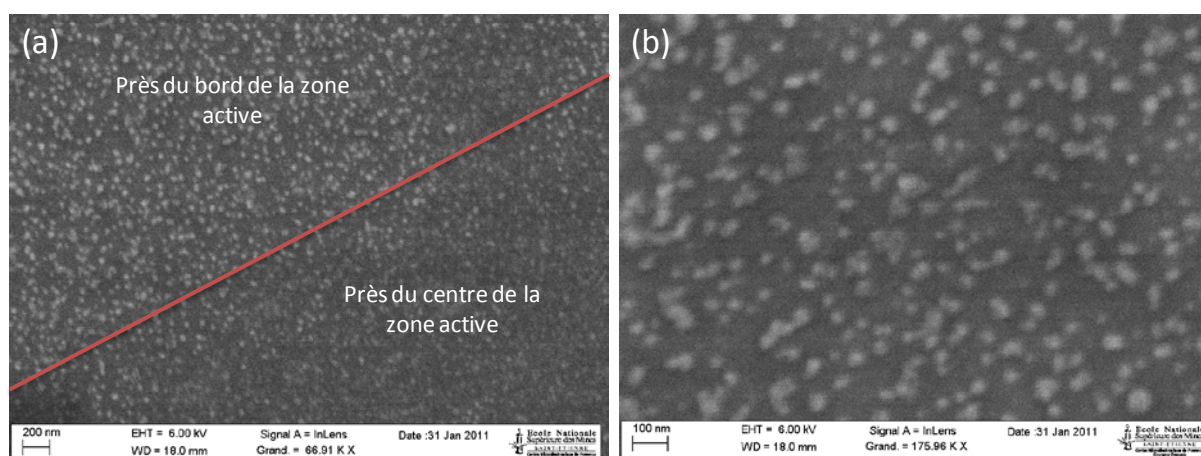


Figure 78. (a) Images MEB de la morphologie des NPs métalliques après leurs dépôts sur un substrat verre/ITO. (b) image prise près du bord de la zone active.

⇒ Caractérisation via un microscope électronique à transmission (MET) :

Pour visualiser la section transversale d'une particule, nous avons découpé une cellule pour en extraire une lame (Figure 79). En collaboration avec le Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) de Marseille, nous avons utilisé un Focused Ion Beam (FIB) de type Philips FIB 200 TEM pour cela.

La lame obtenue nous permet de visualiser en coupe la tranche de la cellule (Figure 80). L'étude nous permet aussi de vérifier les épaisseurs de chaque couche. En observant les niveaux de gris de l'image, on peut repérer les différentes couches de la cellule et évaluer leurs épaisseurs (qui sont proches de celles attendues), soient :

- 130 nm d'aluminium
- 110 nm de P3HT:PCBM
- 35 nm de PEDOT:PSS
- 140 nm d'ITO.

Nous avons utilisé un MET (Microscope Electronique en Transmission) afin de visualiser une particule d'argent isolée à l'interface ITO/PEDOT:PSS (Figure 81). Cette image a été traitée numériquement via un filtre médian de 10 pixels. Une couleur de seuil a ensuite été choisie afin de faire apparaître les interfaces. Ce traitement nous a permis d'approximer l'angle de contact entre les NPs et l'ITO qui est compris entre 80° et 65°. La NP présente donc une forme de "haricot". Nous obtenons ainsi plus de données qui vont servir à affiner nos simulations numériques.

Suite à ces caractérisations, aucune particule n'a semblé avoir diffusé dans les couches organiques. Des mesures SIMS seront présentées au paragraphe 2.1.3.2.1.4 pour le confirmer.

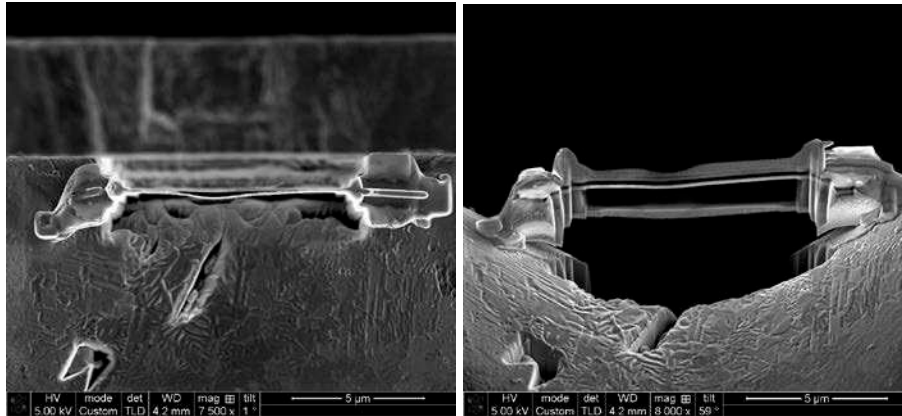


Figure 79. Image MEB de la lame réalisée par FIB (Focused Ion Beam) : (gauche) vue de côté et (droite) vue de dessus.

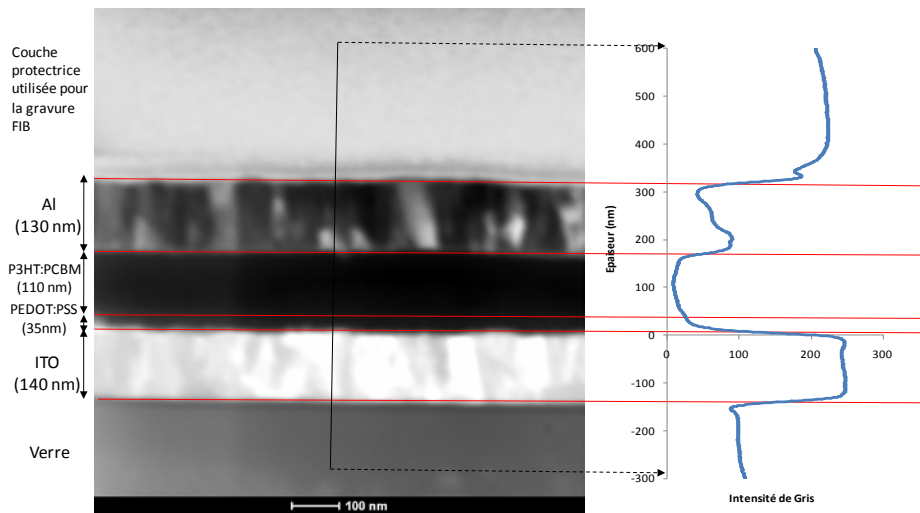


Figure 80. (gauche) Image STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) de la cellule 1. (droite) Evaluation des épaisseurs déposées via la courbe d'intensité de gris en fonction de l'épaisseur.

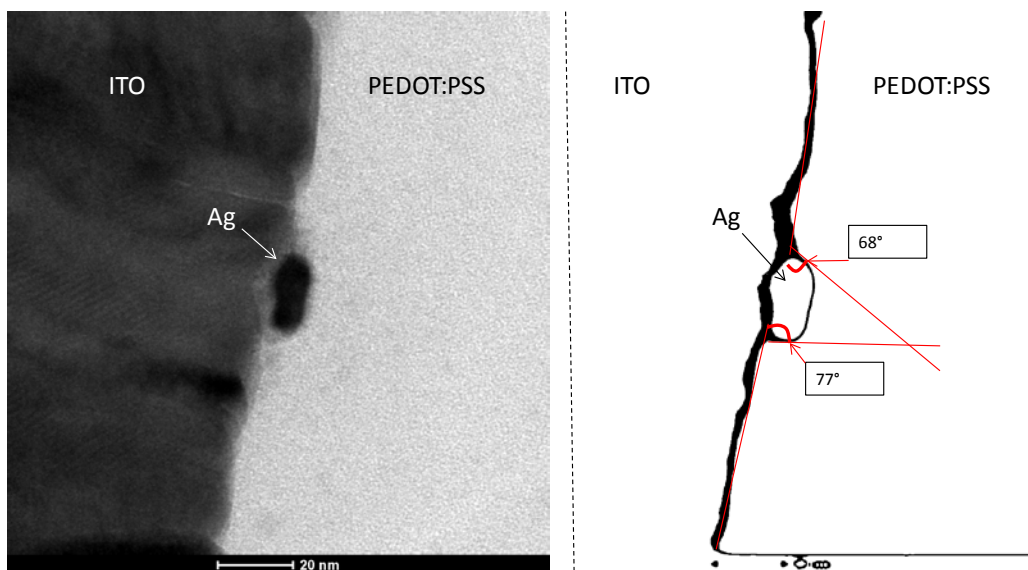


Figure 81. (gauche) Image MET (microscope électronique en transmission) d'une particule d'argent à l'interface ITO/PEDOT:PSS. (droite) Conversion de l'image de gauche via un filtre médian de 10 pixels et la sélection de couleur de seuil. Les angles de contact sont reportés sur l'image.

2.1.3.2.1.4. Caractérisation chimique [163]

Nous avons déterminé les profils (et cartographies) de concentration chimique pour sonder la migration éventuelle de l'argent (en particulier sous l'effet des techniques de dépôts, des solvants, qui se doivent d'être orthogonaux, ou des 3 étapes de recuit thermique du processus). Pour cela, nous avons effectué des mesures ToF-SIMS (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy) sur la plateforme CIMPACA-Rousset.

Les analyses ont été faites grâce à un canon de Bi^{3+} (25 KeV, 0,5 pA) et l'abrasion grâce à un canon de Cs^+ (1 KeV, 100 nA). L'abrasion s'effectue sur une surface de $350 \times 350 \mu\text{m}^2$. La surface d'analyse est de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (au centre de la surface abrasée) et les images ont une résolution de 256×256 pixels. Un "flood gun" permet de maintenir un flux constant d'ion. Nous avons mesuré les ions positifs et la surface a été neutralisée par flux pulsé d'électrons de faible énergie (<20 eV). Les mesures ont été faites en SIMS statique, c'est-à-dire que les courants d'intensités primaires sont très faibles ($\sim 10 \text{ pA/cm}^2$). Ainsi, la pulvérisation de l'échantillon est très faible ce qui permet l'analyse de la seule première couche moléculaire. Le temps de parcours des particules pulvérisées dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de la masse de cette particule (principe de mesure ToF). On obtient ainsi les spectres de masse (intensité en fonction du rapport masse sur charge).

Pour chaque échantillon, les profils des ions C^+ , Al_2^+ , Si^+ , S^+ , In_2^+ , CsAg^+ , CsSn^+ sont tracés en fonction de la vitesse d'abrasion. Ces profils permettent, entre autres, de visualiser la succession des différentes couches (en partant de la surface vers le substrat verre), c'est à dire :

- couche aluminium (ion Al^+)
- couches "carbones" P3HT:PCBM et PEDOT:PSS (ions C^+ et S^+)
- couche ITO (ions In_2^+ et CsSn^+)
- substrat de verre (ion Si^+).

La couche de nanoparticules d'argent est suivie via l'ion CsAg^+ .

La Figure 82 (a) présente les résultats pour la cellule référence. Le profil de cette cellule (sans nanoparticule d'argent) permet de suivre le bruit de fond du signal de l'ion CsAg^+ . On note ainsi à l'interface PEDOT:PSS/ITO que ce bruit de fond est sensiblement plus élevé (pic dû à un effet de matrice à cette interface).

Il est intéressant de regarder l'ion S^+ , qui est représentatif du P3HT, du PSS et du PEDOT. Cet ion est uniformément distribué et semble plus concentré à l'interface cathode/couche active. Cela a déjà été montré dans la littérature [164]. Cette interface pourrait être enrichie en P3HT, ce qui n'est pas un effet souhaitable (il est énergétiquement préférable d'avoir du PCBM à cette interface (Figure 13)). La variation du profil en profondeur de la concentration en PCBM a été étudiée par M. Campoy-Quiles et al. [165] par ellipsométrie sur une couche de P3HT:PCBM déposée sur du PEDOT:PSS. Ils suggèrent que ce profil peut être contrôlé par les états d'interface de la couche sous-jacente (PEDOT:PSS) et par le recuit ultérieur.

De plus, la répartition de l'ion S^+ est sensiblement la même entre la cellule référence (Figure 82 (a)) et la cellule 1 (Figure 82 (b)). Cela semble démontrer que les morphologies des différentes couches organiques sont semblables. Pour la cellule 1 (Figure 82 (b)), on remarque que le pic d'argent est bien localisé à l'interface souhaitée et que les NPs ne semblent pas avoir diffusé dans les couches adjacentes.

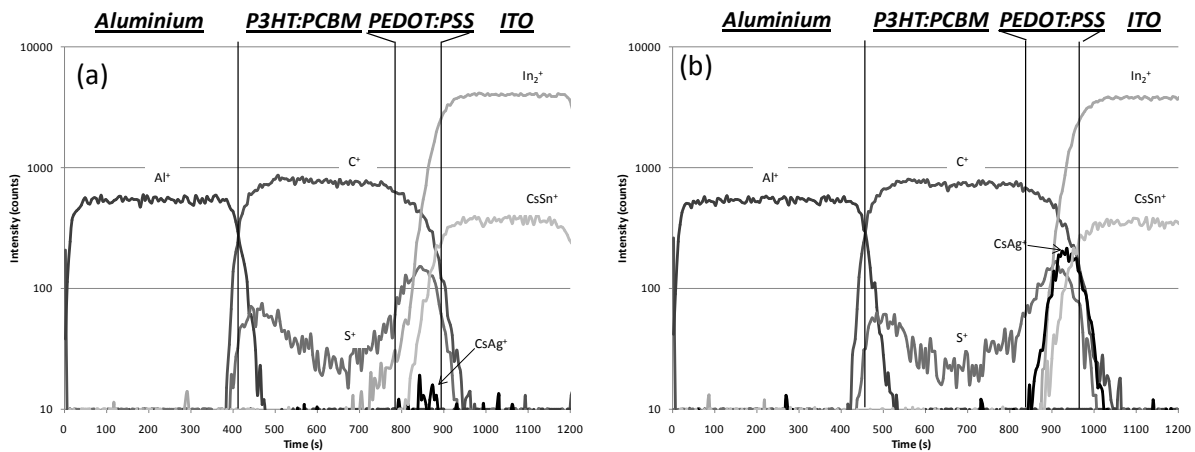


Figure 82. Profils chimiques obtenus par ToF-SIMS sur (a) la cellule référence (sans NPs d'Ag) et (b) la cellule 1 (avec NPs d'Ag à l'interface ITO/PEDOT:PSS).

2.1.3.2.1.5. Modélisation numérique [163]

A partir des images MEB de la morphologie de l'argent (Figure 78), nous avons modélisé la cellule solaire complète en utilisant les épaisseurs relevées à la Figure 80. Il s'agit donc ici d'intégrer dans nos calculs la topographie réelle des structures métalliques. Cependant, la modélisation FDTD réclame des conditions limites (équivalentes à celles déclarées au §2.1.2.2). Une zone de 500 nm² a été isolée sur l'image MEB, puis utilisée comme motif reproduit périodiquement. Le maillage spatial est de 1 nm suivant la profondeur de la cellule est de 2 nm suivant les deux autres axes.

Nous avons calculé l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM pour une cellule contenant des particules de 8 nm et pour une cellule sans particule (Figure 83) et constaté une valeur plus faible dans le premier cas. Ainsi, la simulation nous permet de vérifier que la configuration réalisée n'est pas optimale.

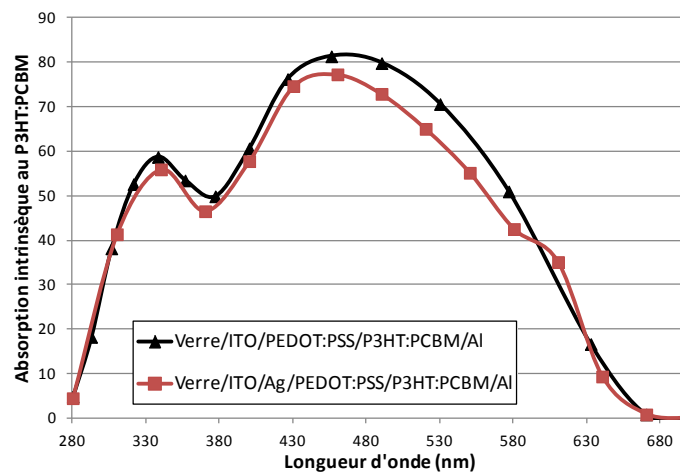


Figure 83. Calcul de l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM pour une cellule solaire avec et sans particules métalliques.

2.1.3.2.2. Cellules solaires de type : Verre/ITO/PEDOT:PSS (R120°C+100°C)/NPs d'Ag (R200°C)/P3HT:PCBM (R140°C)/Al

Nous avons étudié un autre type d'empilement en plaçant les NPs entre le PEDOT:PSS et la couche active (cellule 2 - Figure 84).

Voici un bref descriptif du nouveau procédé mis en œuvre :

- 1 - Nettoyage des substrats Verre/ITO à l'eau
- 2 - Dépôt de la couche de PEDOT:PSS, recuite à 120°C pendant 30 min à l'extérieur de la boîte à gants puis recuite à 100°C pendant 5 min dans la boîte à gants
- 3 - Evaporation de la couche d'argent sur le PEDOT:PSS suivi d'un recuit à 200°C pendant 10 min
- 4 - Dépôt de la couche de P3HT:PCBM suivi d'un recuit à 140°C pendant 15 min
- 5 - Evaporation de la couche d'aluminium.

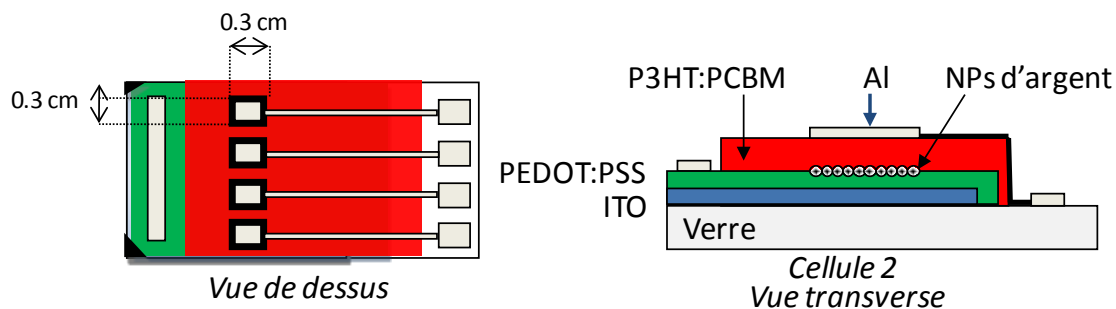


Figure 84. Schéma de la cellule 2.

2.1.3.2.2.1. Caractérisation photoélectrique

La caractéristique $I=f(V)$ (Figure 85) montre que cette configuration a donné lieu à un court-circuit.

Trois hypothèses sont proposées :

- les particules ont pu être emportées lors du spin-coating du P3HT:PCBM et se distribuer dans cette couche de manière à créer un court-circuit
- les particules métalliques ont pu diffuser dans la couche de P3HT:PCBM lors du recuit et créer un court-circuit
- la couche de P3HT:PCBM a pu être mal déposée à cause des particules d'argent et créer des "trous" dans la couche
- les particules d'argent ont pu favoriser un changement morphologique de la couche.

Une observation au microscope optique et des profils chimiques en profondeur ont été réalisés et sont décrits ci-après.

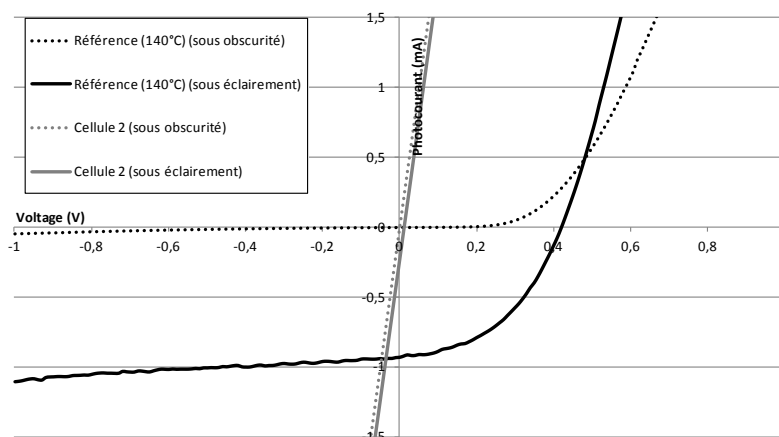


Figure 85. Caractéristiques $I=f(V)$ pour la cellule 2 : Verre/ITO/PEDOT:PSS/Ag (4 nm)/P3HT:PCBM/Al.

2.1.3.2.2.2. Caractérisation morphologique

Cette caractérisation a été menée au microscope optique Olympus B201.

Nous avons aperçu des "agrégats" inconnus sur la couche de P3HT:PCBM (Figure 86) qui sont apparus sous l'électrode en aluminium. Ils peuvent correspondre à des cristaux de PCBM. On remarque une coloration légèrement différente de la couche active au voisinage des cristaux, comme si la composition y était modifiée (déficit en PCBM, qui s'est accumulé dans le cristal). Les particules d'argent ont pu jouer le rôle de centre de nucléation de ces cristaux. Une caractérisation chimique est alors effectuée afin d'identifier le contenu de ces agglomérats qui pourraient expliquer le court-circuit.

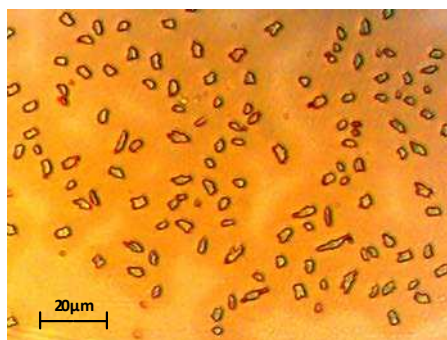


Figure 86. Vue au microscope optique des particules observées sur la surface du P3HT:PCBM.

2.1.3.2.2.3. Caractérisation chimique

Les paramètres utilisés pour le ToF-SIMS sont exactement les mêmes que ceux du §2.1.3.2.1.4. Pour la cellule 2 (Figure 87), la position du pic d'argent n'est pas clairement localisée. De plus, on peut remarquer que même après avoir traversé l'ITO, des traces de carbone résiduelles restent visibles. On a alors cartographié le fond du cratère laissé par l'analyse pour étudier la répartition du carbone. La Figure 87 présente des cartographies chimiques réalisées sur une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ et sur plusieurs natures d'ions. On observe aussi des agglomérats. Le diamètre de ces résidus

correspond au diamètre des agrégats retrouvés au microscope optique sur cet échantillon (Figure 86). L'image chimique réalisée dans le fond du cratère à la suite du profil SIMS rend compte d'une abrasion différentielle car une partie de l'image correspond au substrat verre et l'autre à des résidus de la couche ITO. Ainsi cette abrasion différentielle peut venir de la vitesse de gravure, différente entre les agglomérats et le milieu environnant.

Il semble donc bien que les particules d'argent aient pu avoir un impact sur la morphologie de la cellule et créer des court-circuits. Nous avons donc testé une troisième configuration en plaçant les particules d'Ag entre le P3HT:PCBM et l'aluminium.

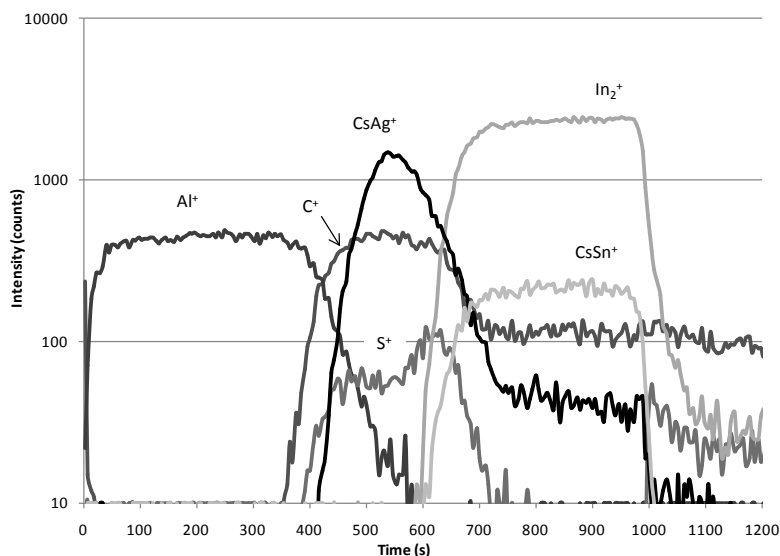


Figure 87. Profil chimique obtenu par ToF-SIMS sur la cellule 2 de type Al/P3HT:PCBM/Ag/PEDOT:PSS/ITO/Verre.

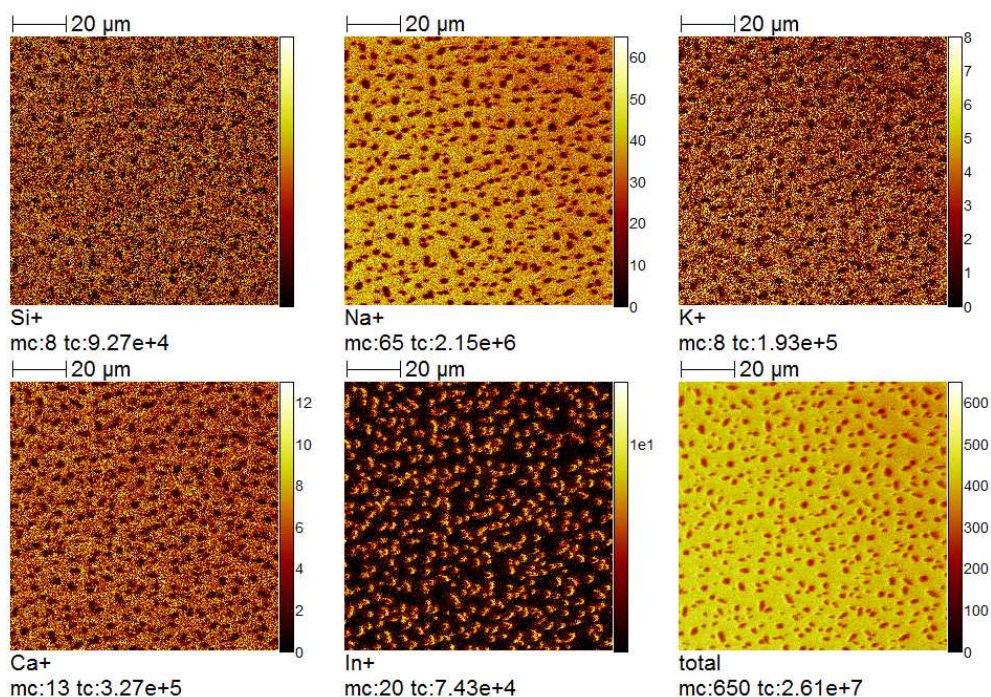


Figure 88. Images chimiques du fond du cratère laissés après abrasion de la cellule 2 suite à l'analyse ToF-SIMS sur une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ pour les ions : Si^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ , In^+ et le cumul de tous les ions.

2.1.3.2.3. Cellules solaires de type : Verre/ITO/PEDOT:PSS (R120°C+100°C)/P3HT:PCBM/NPs d'Ag (R140°C ou R200°C)/Al

Pour cette structure, l'effet du recuit de coalescence à 200°C de la couche d'argent (qui se situe sur la couche organique) ne semblait pas complètement judicieux car, étant élevé, il pourrait dégrader la couche organique. On a donc considéré deux cas : un recuit des NPs à 200°C pendant 10 min et un recuit des NPs à 140°C pendant 15 min (température et durée ordinaires de recuit du P3HT : PCBM) (cf. cellule 3 - Figure 89).

Bref descriptif du procédé mis en œuvre :

- 1 - Nettoyage des substrats Verre/ITO à l'eau
- 2 - Dépôt de la couche de PEDOT:PSS, recuite à 120°C pendant 30 min à l'extérieur de la boîte à gants puis recuite à 100°C pendant 5 min dans la boîte à gants
- 3 - Dépôt de la couche de P3HT:PCBM
- 4 - Evaporation de la couche d'argent sur le P3HT:PCBM et suivi d'un :
 - recuit à 200°C pendant 10 min pour le premier échantillon (cellule 3 (200°))
 - recuit à 140°C pendant 15 min pour le second échantillon (cellule 3 (140°))
- 5 - Evaporation de la couche d'aluminium.

L'intérêt de cette structure est d'étudier un empilement plaçant les NPs entre la couche active et la cathode en aluminium. Cette configuration est a priori la meilleure optiquement (cf. §2.1.2.8.4) car la lumière n'est pas réfléchi sur les particules avant d'entrer dans la couche active.

En parallèle, une deuxième référence recuite cette fois-ci à 200°C (référence (200°C)) a été fabriquée afin de la comparer avec la cellule 3 (200°C).

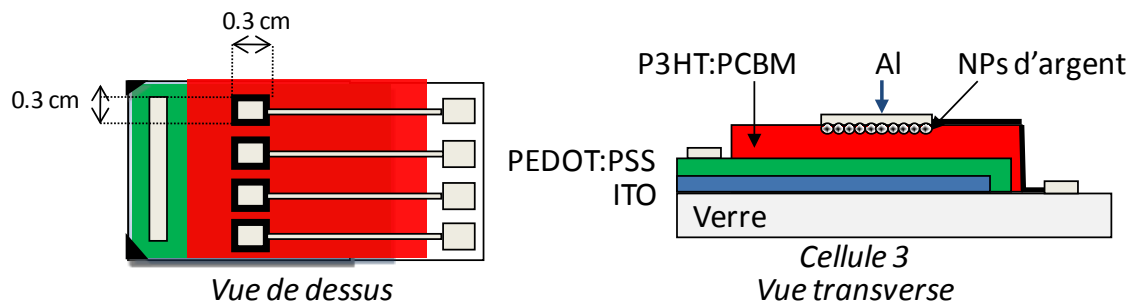


Figure 89. Schéma de la cellule 3.

2.1.3.2.3.1. Caractérisation photoélectrique

Les caractéristiques $I=f(V)$ de la cellule 3 recuite à 140°C (Figure 90 et Tableau 3) présentent des performances inférieures à celles de la cellule référence recuite à 140°C. Une explication serait que le recuit a conduit à une diffusion inopportune de l'argent dans la couche de P3HT:PCBM ou bien que la configuration réalisée dégrade l'absorption optique.

A noter aussi que la tension de circuit ouvert (V_{oc}) a fortement chuté passant de 0,43 V (référence (140°C)) à 0,15 V (cellule 3 (140°C)). Cela pourrait provenir d'un mauvais contact entre l'électrode d'aluminium, les particules métalliques et la couche organique ou d'une variation énergétique des niveaux organiques ou de la cathode en présence des nanoparticules métalliques, modifiant la structure de bande du système.

Les caractéristiques de la cellule 3 (200°C) (Figure 90 et Tableau 3) sont aussi inférieures à celles de la cellule référence (200°C). On remarque que la forte chute de V_{oc} obtenue sur la cellule 3 recuite à 140°C n'est pas retrouvée sur celle recuite à 200°C. Pour mieux comprendre à quoi est dû ce comportement, il pourrait être intéressant d'essayer de recuire après le dépôt d'aluminium, comme dans le protocole normal de réalisation d'une CSO (annexe B.2).

Toujours en comparant la cellule 3 recuite à 140°C et celle recuite à 200°C, on remarque que ce dernier recuit a eu pour conséquence de diminuer fortement le courant de court-circuit. Or, l'effet du recuit (cf. §2.1.3.1) avait rendu les particules davantage sphériques et ce avec un diamètre accru. Cependant, en contact avec la couche active, il vaut mieux conserver des petites particules. En effet, comme discuté dans le paragraphe 2.1.2.8.3, de petites particules possèdent une plus forte exaltation en champ proche et peuvent engendrer une meilleure absorption. Pour comprendre d'où peut venir la dégradation des performances, des caractérisations chimiques ont été réalisées et des simulations FDTD nous donneront au §suivant plus d'informations sur l'impact des particules utilisées ici sur les performances photovoltaïques des cellules.

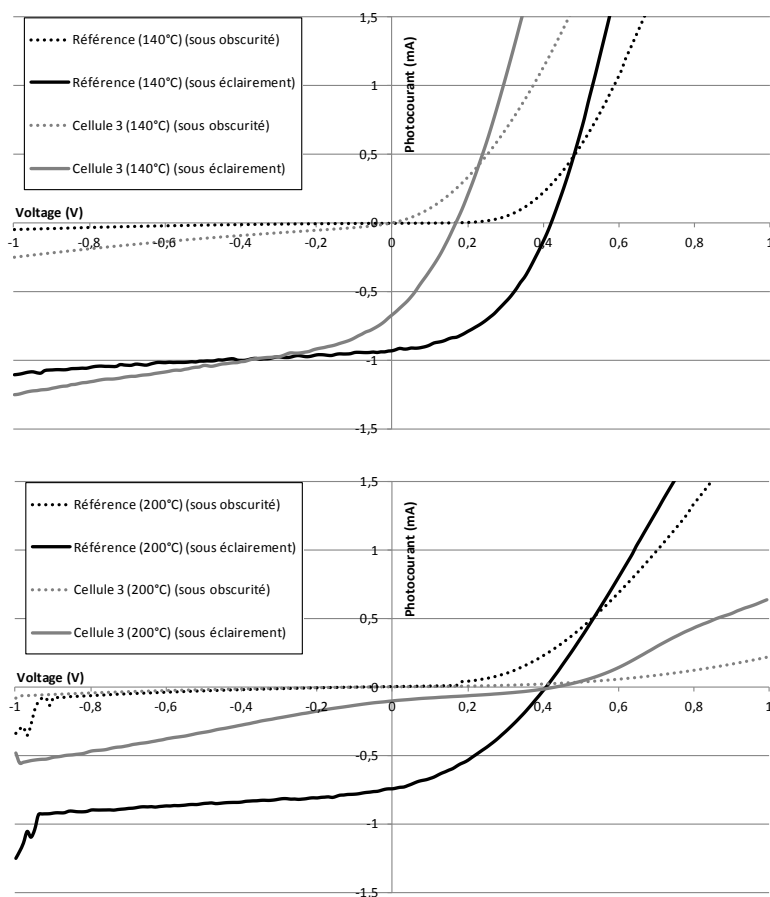


Figure 90. Caractéristiques $I=f(V)$ pour les cellules 3 : Verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag (4 nm – R140°C et R200°C)/Al comparées aux références (140°C) et (200°C).

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	facteur de forme	rendement (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
Référence (140°C)	0,43 ± 0	9,96 ± 0,33	44,26 ± 0,34	1,89 ± 0,07	99,69 ± 6,49	6238,72
Référence (200°C)	0,41 ± 0	8,29 ± 0	23,97 ± 0	1,46 ± 0	260,76 ± 0	5624
Cellule 3 (140°C)	0,15 ± 0,02	7,21 ± 0,41	29,23 ± 0,84	0,33 ± 0,06	90,77 ± 19,34	2077,15
Cellule 3 (200°C)	0,44 ± 0,01	1,1 ± 0,03	30,58 ± 1,33	0,15 ± 0,01	998 ± 132,28	2189,65

Tableau 3. Caractéristiques photovoltaïques des cellules 3 : Verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag (4 nm – 140°C et 200°C)/Al et des références associées.

2.1.3.2.3.2. Caractérisation chimique

Nous avons réalisé une caractérisation chimique de ces cellules en utilisant les mêmes paramètres que ceux du §2.1.3.2.1.4, dans le but de vérifier que les NPs d'Ag n'ont pas diffusé dans les couches adjacentes.

Pour la cellule 3 recuite à 140°C (Figure 91 (a)), on remarque que le pic d'argent est bien localisé à l'interface souhaitée. Le pic d'argent obtenu après 900 secondes d'abrasion est dû à une "interférence" avec d'autres ions présents, mais n'est pas dû au dépôt d'argent. Ce pic avait d'ailleurs déjà été obtenu dans une structure ne contenant pas d'argent (Figure 82(a)). La Figure 91 (b) montre qu'avec ce recuit plus élevé, les particules restent aussi localisées sur l'interface. L'écart de largeur entre les deux pics n'est pas significatif car il rentre dans les tolérances du dispositif expérimental, liées à la vitesse d'abrasion. Les deux profils obtenus en profondeur sont très proches.

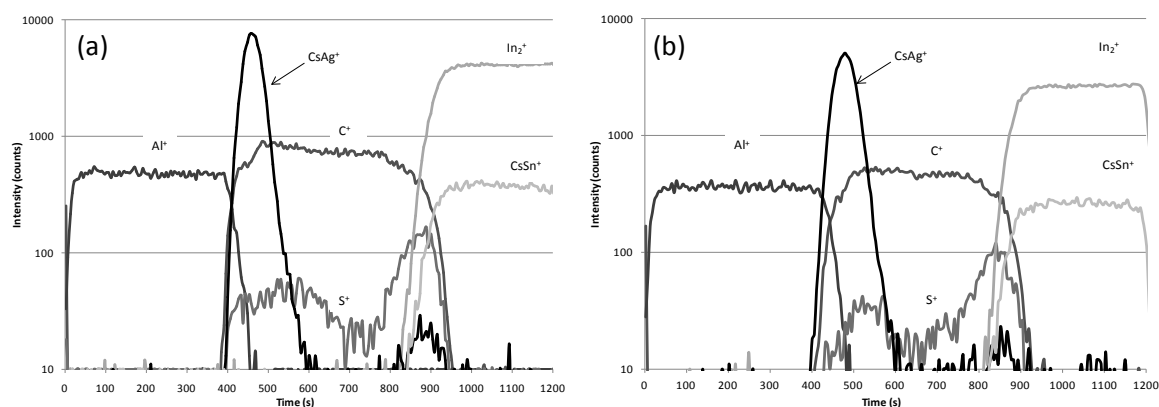


Figure 91. Profils chimiques obtenus par ToF-SIMS sur (a) la cellule 3 recuite à 140°C et (b) la cellule 3 recuite à 200°C.

2.1.3.2.3.3. Caractérisation morphologique

Nous avons utilisé un MEB pour connaître la morphologie de la couche d'argent déposée sur du P3HT:PCBM et recuit à 140°C. On remarque que la morphologie de la couche d'argent (Figure 92) est fortement dépendante de la surface sur laquelle elle est déposée. Les NPs ont un diamètre moyen de 12 nm et remplissent 18,7 % de la surface. On observe aussi la présence de très grosses particules avec un diamètre atteignant 90 nm.

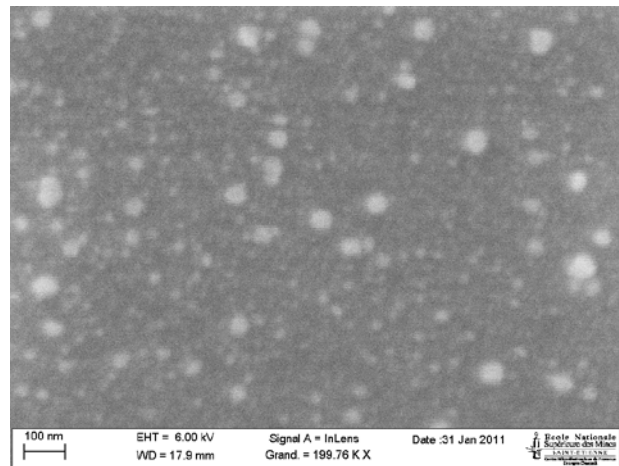


Figure 92. Image MEB des NPs déposées sur un substrat verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM et un recuit à 140°C.

2.1.3.2.3.4. Modélisation FDTD

Nous avons modélisé la cellule 3 recuite à 140°C (Figure 93) et comparé à une cellule équivalente sans nanoparticules. Les épaisseurs utilisées sont celles mesurées par STEM sur la cellule 1 (Figure 80). Nous avons utilisé la morphologie de l'argent imagée au MEB précédemment (Figure 92).

On remarque que l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM est sensiblement la même dans la cellule 3 incorporant des particules entre le P3HT:PCBM et l'aluminium que dans la référence sans NPs. Il n'apparaît pas de variation significative de l'absorption. La chute du Jsc pourrait alors être associée à un problème de recombinaison de charges par les particules métalliques.

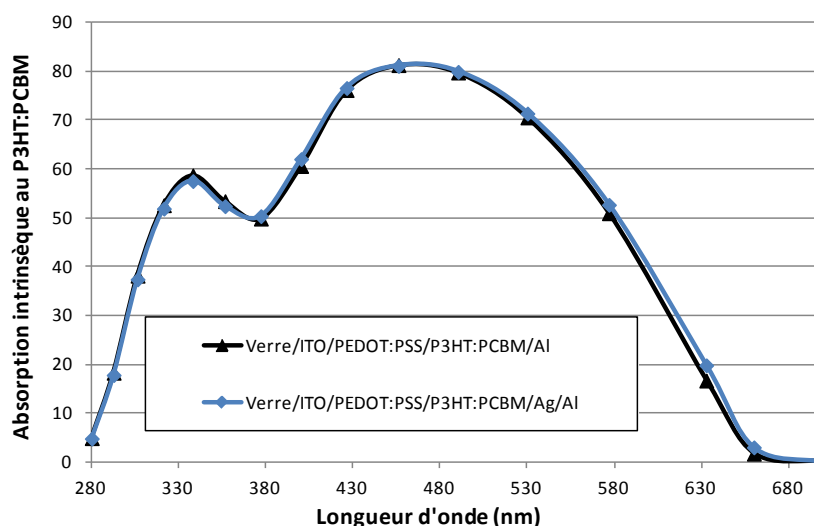


Figure 93. Calcul de l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM pour une cellule avec et sans particules d'argent.

2.1.3.2.4. Verrous et perspectives

Lors de cette première campagne d'essais expérimentaux, les performances des cellules plasmoniques n'ont pas été améliorées par rapport aux dispositifs traditionnels. Plusieurs explications peuvent être apportées :

- les NPs n'ont pas apporté une configuration optimale pour le piégeage de la lumière
- les NPs ont pu jouer le rôle de centre de nucléation, favorisant l'agglomération d'un matériau organique (PCBM en particulier)
- lorsque les NPs sont positionnées sur l'ITO ou l'aluminium, le travail de sortie de ces électrodes a pu être modifié ; or l'alignement des niveaux d'énergie aux interfaces électrode/couche organique a un impact crucial sur les performances électriques des dispositifs
- les NPs sont susceptibles de générer des centres de recombinaison pour les porteurs de charge.

Des interrogations doivent être levées. Afin d'apporter un éclairage sur les points cités précédemment, nous proposons de porter les efforts à venir sur les études suivantes :

- détermination des niveaux de centres de recombinaison, si les nanoparticules métalliques se comportent comme des impuretés ou des défauts électriquement recombinants. Pour cela, il peut être envisagé d'exploiter des mesures en TP (Transient Photovoltage), voire de Q-DLTS (Charge-Based Deep Level Transient Spectroscopy) [166], sur matériau organique. La métrologie TP (Mesures de la Phototension en Régime Transitoire) consiste à éclairer une cellule solaire en lumière blanche continue, puis à superposer une impulsion laser monochromatique et à mesurer la variation temporelle de la phototension (VCO). Il est alors possible d'extraire des informations sur les recombinaisons des charges aux interfaces ou lors du transport des charges dans la couche active. Un tel banc de métrologie est en cours de mise au point sur des semiconducteurs inorganiques par un doctorant dans notre équipe de recherche et pourrait être utilisé dans ce cadre.

Si les NPs introduisent des centres de recombinaison, il faudra alors agir pour les annihiler si cela est possible, ou bien pour les passiver le cas échéant.

- modélisation électrique : Si nous avons démontré que les structures plasmoniques peuvent augmenter l'absorption optique, il est attendu que cet effet bénéfique se traduise en terme d'augmentation de photocourant et donc de rendement de conversion photovoltaïque. Or, selon les configurations choisies, des effets électriques indésirables générés par les NPs métalliques pourraient se produire, comme l'introduction de centres de recombinaison pour les porteurs de charge électrique, l'augmentation de la résistance série, de la résistance shunt, etc. Afin de prévenir ces effets, d'en limiter les éventuelles interactions, voire d'éviter des configurations inadaptées, un logiciel de modélisation électro-optique global (Sentauros[®]) peut être utilisé. Celui-ci a déjà prouvé son efficacité sur des dispositifs inorganiques (principalement à base de silicium). Notre équipe de recherche s'est équipé de cet outil numérique et a récemment réussi à adapter et faire évoluer ce logiciel pour l'appliquer à une cellule solaire organique. Ainsi, des premiers résultats prometteurs très récents [61] ont permis de réaliser une simulation électro-optique d'une cellule solaire organique à base de P3HT:PCBM en utilisant

une méthode aux éléments finis. La modélisation optique est réalisée à partir d'une méthode FDTD, tandis que les équations de Poisson et de continuité sont résolues pour obtenir les caractéristiques électriques. La comparaison avec des résultats expérimentaux a permis de déterminer quelques paramètres excitoniques tels que la durée de vie, ainsi que les taux de dissociation et de recombinaison de l'exciton. Ceci apporterait des informations déterminantes sur les aspects du fonctionnement électrique de nos dispositifs organiques.

- détermination des niveaux d'énergie de sortie des anodes modifiées par les dépôts métalliques. Il est par exemple connu que, si l'ITO brut possède un travail de sortie d'environ 4,4 eV, celui-ci peut être modifié (gamme de valeur comprise entre 4,1 et 5,2 eV) et adapté au matériau organique considéré en traitant sa surface par plasma UV-ozone, par plasma oxygéné, etc. [167,168,169,170] De la même façon, le travail de sortie d'une anode "ITO/fine couche d'Ag pourrait être différent d'une anode classique en ITO. Dans ce sens, on peut citer les travaux de Wang et al. dans lesquels ils ont mesurés par UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) la variation du travail de sortie de l'électrode dans les 2 configurations : 4,4 eV pour l'ITO et 4,1 eV pour l'ITO/Ag (1,5 nm d'épaisseur). Ils ont proposé de l'adapter à la HOMO du ZnPc (5,17 eV) en déposant sur la surface de l'électrode ITO/Ag (1,5 nm d'épaisseur) une très fine couche de C₆₀, la couche active étant alors un mélange ZnPc:C₆₀. Le travail de sortie obtenu était alors de 5,4 eV. Comme la réduction de la barrière électronique à cette interface favorise l'extraction des charges, les effets couplés de l'alignement des bandes d'énergie et de l'effet plasmon des NPs (qui a amélioré l'absorption sur une large bande spectrale), se sont alors traduits par une nette amélioration des propriétés photovoltaïques (JSC, FF et PCE) par rapport aux mêmes dispositifs sur substrats d'ITO nus [171]. Notons que la HOMO du P3HT est du même ordre de grandeur (5,1 eV) que celle du ZnPc.

- détermination de l'influence de l'effet plasmon sur le taux de dissociation des excitons. Cet effet bénéfique mérite d'être étudié. Pour cela, des mesures d'intensité de photoluminescence (PL) en régime stationnaire peuvent révéler une augmentation significative de l'intensité de fluorescence, liée à l'accroissement de l'absorption par la résonance des plasmons de surface localisés, ce qui entraîne un taux de génération amplifié d'excitons. Des spectres de PL résolus en temps (Time-Resolved PL) peuvent aussi donner une information sur le fort couplage entre les plasmons de surface et les excitons, qui peut faciliter le transfert de charge et donc la probabilité de dissociation des excitons, diminuant ainsi leur durée de vie dans la couche active [122]. L'observation de la photoluminescence (aussi appelée "photoluminescence quenching") est d'ailleurs souvent utilisée pour confirmer l'efficacité de dissociation de l'exciton. Notre institut vient de s'équiper récemment d'un banc de photoluminescence qui pourra alors servir à cette analyse.

- réalisation de dépôts contrôlés ou organisés de NPs (cf. Annexe B.1) : cela permettrait de modéliser plus facilement les structures, puis d'obtenir les configurations optimales avant la réalisation des dispositifs. Les comparaisons des résultats entre modélisation et réalisation seraient alors facilitées. Maîtriser précisément les paramètres opto-géométriques d'une structure permettrait d'étudier rigoureusement les effets induits par les nanostructures. Des premières structures périodiques ont été réalisées par auto-assemblage de particules de polystyrène (cf. Annexe B.1). L'avantage de cette technique est sa souplesse de réalisation. Un doctorant poursuit actuellement ces travaux. Un autre procédé de création de nanostructures métalliques périodiques utilisant des matrices d'alumine

anodisées est actuellement étudié par ce même doctorant. On doit cependant noter que des dépôts inhomogènes (mais obéissant éventuellement à une statistique particulière) peuvent parfaitement convenir à notre application photovoltaïque (ceux-ci possédant une résonance de grande largeur spectrale, supérieur à celles de réseaux organisés, pouvant mener à des augmentations d'absorption large bande dans le polymère).

- réalisation d'un dépôt de couche d'argent inférieur à 4 nm et d'un recuit placé après le dépôt de l'aluminium lors de la réalisation de cellules solaires organiques plasmonique avec une configuration comme décrite dans le paragraphe 2.1.3.2.3. Lorsque les particules sont placées entre le P3HT:PCBM et l'Al, du fait de leur proximité avec la couche active, il semble important de favoriser des petits diamètres et de jouer sur l'amélioration du champ proche (cf. §2.1.2.8). Le recuit final devrait être effectué après le dépôt de l'aluminium afin d'améliorer le contact entre la couche active et la cathode.

2.1.4. Conclusion

A travers la première partie de ce chapitre, nous avons étudié numériquement et expérimentalement des structures plasmoniques et leur possibilité d'intégration au sein de cellules solaires organiques.

Nous avons préalablement développé un outil numérique capable de calculer les propriétés optiques de composants photoniques incorporant de telles nanostructures. Cet outil nous a permis de calculer l'absorption intrinsèque à des matériaux situés à l'intérieur de structures complexes. Nous avons ainsi démontré l'apport bénéfique d'un point de vue optique de nanostructures métalliques sur l'absorption intrinsèque à une couche active organique.

Numériquement, nous avons détaillé l'impact de paramètres géométriques tels que le diamètre des billes, la période et la position d'un réseau de billes dans une couche organique. Nous avons montré, qu'optiquement, la position des nanobilles en face arrière avec une période optimale du réseau (égal à $3/2$ du diamètre) offrait la meilleure augmentation de l'absorption intrinsèque à la couche organique. Nous avons aussi noté l'importance du diamètre sur la diffusion et l'absorption des billes, et montré une très forte augmentation de l'absorption intrinsèque au polymère lorsque ces billes étaient de petite taille à l'intérieur de la matrice organique. L'utilisation de structures plasmoniques permet de réduire l'épaisseur de la couche active pour un rendement d'absorption équivalent.

Expérimentalement, des nanoparticules d'argent ont été intégrées dans une matrice organique et une augmentation significative de l'absorption globale a été obtenue. Cette augmentation de l'absorption intrinsèque à la couche organique a été confirmée numériquement; l'étude montrant aussi que les apports optiques bénéfiques des nanostructures métalliques pouvaient exister dans ce type de structure expérimentale sans perte d'absorption majoritaire par les NPs elles-mêmes.

Nous avons réalisé des cellules solaires organiques incorporant des nanostructures métalliques sous trois configurations différentes. Ces réalisations expérimentales ont permis de mettre en exergue certaines difficultés apportées par une telle incorporation. Les nanoparticules métalliques peuvent conduire à la formation d'agglomérat organique sous certaines conditions. Des recombinaisons

de charges dues à l'intégration de nouvelles interfaces métal/diélectrique peuvent aussi apparaître, et un effet sur la hauteur de barrières des électrodes en contact avec les particules métalliques est possible. De tels effets demandent à être étudiés et des perspectives ont été proposées dans ce cadre-là. De plus, notre technique de dépôt de particules génère des structures aléatoires et il est ainsi difficile de prédire le comportement optique et d'anticiper les résultats attendus.

L'apport optique bénéfique de nanostructures métalliques a donc été démontré mais l'intégration de telles structures dans des cellules complètes nécessite encore des adaptations technologiques.

2.2. Remplacement de l'ITO par une électrode multi-feuillets de type oxyde/structure métallique/oxyde

Une des voies d'exploration de structures plasmoniques concerne le remplacement des électrodes actuelles en ITO par des électrodes multi-feuillets de type oxyde/métal/oxyde.

2.2.1. Pourquoi utiliser ce type d'électrode ?

2.2.1.1. Un des problèmes actuels des cellules solaires organiques : l'ITO

Une des voies d'exploration de structures plasmoniques concerne le remplacement des électrodes actuelles en ITO par des électrodes multi-feuillets de type oxyde/métal/oxyde.

Les composants optoélectroniques, diodes électroluminescentes et cellules solaires, nécessitent l'existence d'au moins une électrode transparente pour pouvoir échanger la lumière avec le milieu extérieur. Les oxydes transparents conducteurs sont alors généralement utilisés, comme le SnO₂, le ZnO et l'ITO, qui sont de type n. L'anode actuellement la plus utilisée est composée d'ITO car elle possède une bonne conductivité, une absorption limitée, un coût raisonnable et un alignement favorable des niveaux énergétiques permettant une bonne injection des trous [139,172]. Néanmoins, elle n'est pas sans présenter certains inconvénients :

- l'indium est un matériau rare, donc cher, dont les ressources mondiales s'épuisent
- sa structure en céramique [173] empêche une bonne flexibilité ce qui a pour conséquence l'apparition de défauts lorsqu'elle est un peu trop fléchie [174]. Or l'utilisation de substrats flexibles est l'une des raisons de l'émergence de la filière PV organique
- sa méthode de dépôt nécessitant des techniques (évaporation) difficilement intégrables à des lignes de production roll-to-roll et excluant l'utilisation de ce matériau comme électrode intermédiaire dans le cadre de cellules tandems.
- sa rugosité de surface [173]
- sa surface chimiquement mal définie, avec pour conséquence l'obligation d'un traitement de surface par des techniques comme des bains à base de solution piranha, traitement UV, ou plasma oxygène pouvant faire varier sa fonction de travail dramatiquement et limitant ainsi une bonne reproductibilité des échantillons [170].

Il est donc nécessaire de rechercher une solution alternative. La solution actuelle pour répondre aux deux derniers inconvénients cités est d'ajouter une couche d'interface de PEDOT:PSS qui est déposé par spin-coating sur la couche d'ITO. Cette couche tampon est très efficace pour ajuster les fonctions de travail, pour passiver des défauts de surface et pour aplanir la surface d'ITO. Cependant, le PEDOT:PSS se dégrade sous l'UV, peut introduire de l'eau dans la couche active (car il est déposé en

étant dilué dans de l'eau) et est légèrement acide, réduisant ainsi la durée de vie du P3HT:PCBM. Il a aussi été montré qu'il était possible de passiver la surface de l'ITO par d'autres couches que le PEDOT:PSS, comme le ZnPC4P [175] et le MoO₃ [176]. Dans les 2 cas, un gain dans le rendement final des cellules solaires organiques est obtenu quand elles sont comparées à des cellules solaires organiques équivalentes sans couche d'interface. Ce gain est associé à une collecte des trous facilitée par la diminution de la hauteur de barrière entre le matériau organique et l'ITO. Mais d'autres recherches sont menées pour remplacer directement l'ITO.

2.2.1.2. Etat de l'art des électrodes OMO : oxyde/métal/oxyde

Une anode idéale serait composée d'un matériau alliant simultanément une bonne conductivité électrique et une grande transparence optique. Plusieurs électrodes ont été proposées par la littérature pour remplacer l'ITO. On peut noter l'utilisation de nanotubes de carbone [173,177] et du graphène comme électrode potentielle avec des résultats pas encore satisfaisants. Nous allons décrire des solutions impliquant des structures potentiellement plasmoniques.

Il est possible d'obtenir une transmission de la lumière presque parfaite lors de l'utilisation d'un réseau de nano-trous dans un volume métallique [97]. Ce type de structure à nano-trous a été réalisé en tant qu'anode par Reilly III et al. [178]. Il a été fabriquée par lithographie colloïdale : des particules de latex sont déposées de façon désordonnée sur du verre, puis de l'argent est évaporé et le latex est enfin retiré grâce à de l'isopropanol dans un bain à ultrasons. Un comportement original a été observé : pour une certaine longueur d'onde, la transmission de la structure chute brutalement tandis qu'une remarquable conversion en photo-courant de la lumière absorbée est obtenue à cette même longueur d'onde. L'explication avancée est que les plasmons de surface générés permettent de piéger la lumière en surface et de limiter la diffusion. Il serait alors possible d'améliorer la génération de photo-courant grâce à ces électrodes plasmoniques.

Une autre solution potentiellement intéressante est la réalisation d'électrode à partir d'un réseau de nanofils d'argent. M. G. Kang et al. ont mis en avant un fort gain d'absorption pour la fréquence de résonance plasmon du système, contrastant avec une perte d'environ 10 % en transmission sur tout le spectre. L'intégration de leur électrode dans une cellule solaire organique a permis de montrer un gain en J_{sc}, leur permettant d'obtenir un rendement de 1,32 % comparé à une cellule référence contenant une électrode d'ITO et avec un rendement de 0,96 % [179]. D'après eux, leur technique d'impression par transfert pourrait être facilement étendue à de grandes surfaces par un procédé roll-to-roll.

Des structures de type "multicouches" permettent de contrôler les propriétés optiques sur certaines gammes spectrales [180,181] et de rendre le système conducteur. Il faut cependant noter que, sous certaines conditions, ce type d'empilement peut absorber plus de lumière que les systèmes diélectrique-diélectrique, pouvant limiter le gain en transmission [182]. Le métal le plus utilisé pour ce type de structure est l'argent car celui-ci est peu absorbant dans le spectre visible par rapport aux autres métaux nobles [183]. Cependant, le cuivre est aussi parfois utilisé.

Une première alternative à l'électrode ITO simple, est l'électrode multicouche ITO/Ag/ITO. Sa résistivité est beaucoup moins sensible à des courbures de 6 mm de rayon (pour des épaisseurs d'argent d'au moins 12 nm) par rapport à une monocouche d'ITO, permettant une application dans

l'électronique souple [174]. Ce type d'électrode multicouche permet d'améliorer la conductivité de l'anode et d'augmenter le rendement final d'une cellule solaire organique. Il faut noter que, généralement, si augmenter l'épaisseur d'argent permet d'améliorer la conductivité, c'est au détriment de la transmission qui est alors réduite. De plus, J. A. Jeong et al. montrent qu'il est possible d'optimiser l'épaisseur de l'argent pour maximiser la transmission de la structure multifeuillets (Figure 94). Cet effet est justifié dans la littérature par l'apparition possible d'un effet plasmonique [184]. La morphologie de la couche, et la transition d'une couche discontinue à continue, jouent un rôle crucial sur la résonance plasmonique et donc sur les propriétés de transparence optique. Si ces résultats témoignent de la potentialité des structures multifeuillets, il n'en reste pas moins qu'elles sont basées sur l'ITO dont nous avons noté précédemment les nombreux inconvénients. Pour se libérer de l'ITO certains auteurs ont étudié l'effet des électrodes du type ZnO/Ag/ZnO [185]. Ainsi, M. G. Mohamed et al. [186] montrent que pour une couche d'Ag de l'ordre de 9 nm insérée entre deux couches de ZnO épaisses de 57 et 40 nm respectivement, des couches très conductrices sont obtenues, la transmission de la lumière étant ici aussi renforcée par effet plasmon ($T > 80\%$). Un autre avantage est que cette structure permet de réduire l'épaisseur totale de l'anode tout en augmentant la conductivité et en gardant une transmission proche de celle d'une électrode constituée seulement d'ITO [184,187].

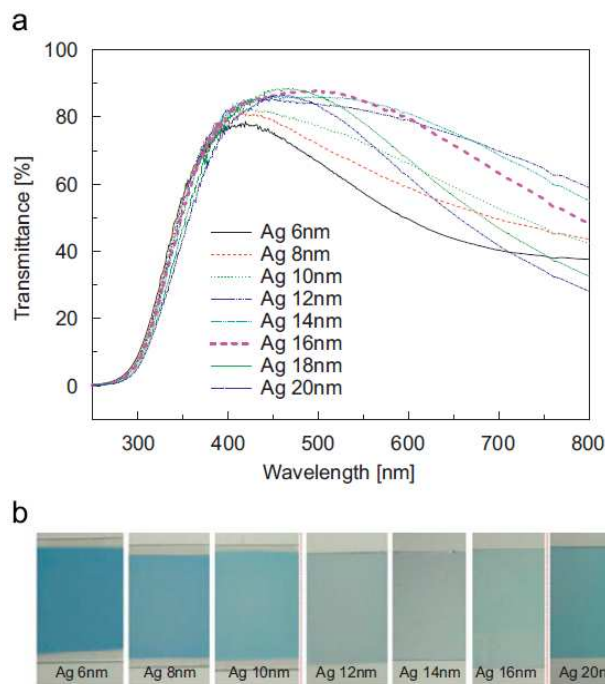


Figure 94. (a) Transmission optique mesurée sur une électrode ITO/Ag/ITO en fonction de l'épaisseur de l'argent. (b) Photographies de multicouches ITO/Ag/ITO avec différentes épaisseurs d'argent [184].

Des électrodes à base de ZnO dopé Ga (GZO), ont été utilisées comme anode dans des cellules photovoltaïques par Park et al. [188]. Ces auteurs passent ainsi d'un rendement de 1,57 % pour GZO à 2,84 % pour GZO/Ag/GZO. On peut aussi relever la réalisation d'empilements de type Al:ZnO/Ag/Al:ZnO dans lequel le ZnO a été dopé par de l'aluminium et qui a donné une transmission de 85 % sur le spectre visible et une résistance carrée de $23 \Omega/\square$ [186].

Reste que, dans tous les cas, les techniques nécessaires à l'obtention d'oxydes transparents conducteurs aux performances acceptables pour être utilisés comme électrodes nécessitent des dépôts à haute température et/ou des procédés relativement énergétiques incompatibles avec les matériaux organiques (dont les substrats flexibles).

Des travaux très récents ont montré, qu'au-delà des oxydes, il était possible d'utiliser des couches de chalcogénures comme diélectriques [189]. Ainsi des structures ZnS/Ag/ZnS présentent, après optimisation, une transmission de plus de 90 % et une résistance carrée de $7,1 \Omega/\square$.

Il existe donc une grande fenêtre de matériaux possibles comme diélectrique pour, non seulement nous affranchir de l'ITO, mais en plus adapter la structure de bande de l'anode au donneur d'électrons (on pourrait alors éventuellement s'affranchir de la couche interfaciale en PEDOT généralement utilisée à l'anode des cellules solaires organiques). Le domaine d'utilisation de ce type d'électrode est très vaste, englobant les composants d'optoélectroniques (cellules solaires, d'OLED [190], capteurs, etc.) mais touchant aussi des applications tels que les fenêtres intelligentes basse énergie, la réflexion des pare brises automobiles ou bien des boucliers électromagnétiques interférentiels [174,191].

Nous allons étudier dans ce qui suit des structures multifeuillets, en utilisant comme diélectrique :

- du MoO_3 (en collaboration avec l'ISTM-Institut des Sciences et Technologies Moléculaires de l'Université de Nantes, équipe de Dr J.C. Bernède)
- du ZnO (en collaboration avec XLIM-Limoges, Dr B. Lucas)
- et de l'Al:ZnO (en collaboration avec l'ENEA-Rome, Optical Coatings Group, Dr A. Sytchkova).

2.2.2. Electrodes de type $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ (MAM) [192]

2.2.2.1. Monocouche MoO_3 : modélisation – mesure optique

La première électrode multifeuillets que l'on étudie contiendra du MoO_3 comme oxyde. Le MoO_3 a récemment démontré son utilité comme oxyde du fait de son efficacité comme couche tampon à l'interface anode/donneur organique d'électrons [176]. Des électrodes à base de MoO_3 présentent ainsi la possibilité de s'affranchir de couche d'interface mais aussi de très bonnes conductivités [193]. Une couche épaisse de 500 nm a été fabriquée spécifiquement : dépôt en voie sèche (évaporation thermique simple sous vide secondaire - Université de Nantes – plus de détails donnés au paragraphe 2.2.2.2) pour déterminer les constantes optiques de ce matériau.

Les résultats obtenus par ellipsométrie spectroscopique (Figure 41 (a)) servent de données d'entrée pour l'étude numérique. Nous avons modélisé la transmission et la réflexion d'une structure $\text{MoO}_3/\text{verre}$ (Figure 95) via notre méthode FDTD. Les résultats sont comparés à la mesure (spectrophotométrie à sphère intégrante) à la Figure 96. On peut constater que la réflexion calculée est en bon accord avec la réflexion mesurée. Le comportement de la transmission est identique entre la mesure et le calcul, cependant son intensité est différente. Cet écart peut être attribué à la marge

d'erreur sur les mesures ellipsométriques. Les valeurs de la partie imaginaire de l'indice du MoO_3 sont faibles et l'ellipsomètre peut avoir atteint sa limite de détection (et surestimer ce coefficient).

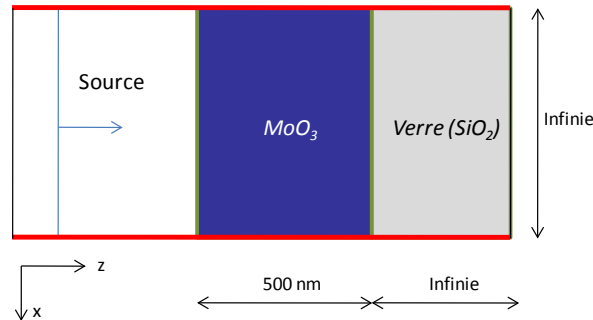


Figure 95. Schéma de la structure utilisée pour le calcul de la réflexion et de la transmission d'une couche de MoO_3 sur du verre.

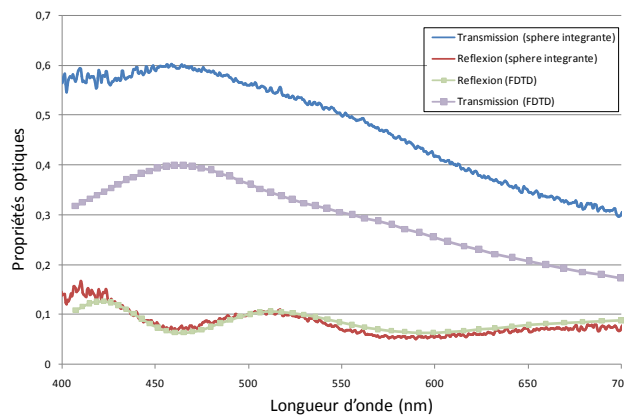


Figure 96. Comparaison entre la mesure et le calcul des propriétés optiques (réflexion et transmission) d'une couche de MoO_3 de 500 nm d'épaisseur sur un substrat de verre.

2.2.2.2. Influence de l'épaisseur et de la morphologie de la couche d'argent au sein d'une MAM

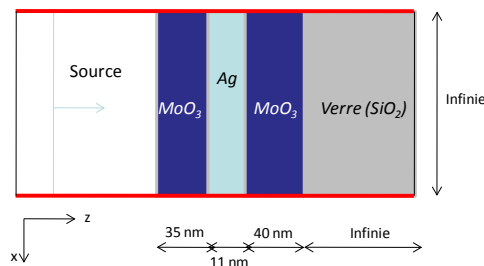


Figure 97. Schéma de la structure MAM : Verre/ MoO_3 (40 nm)/Ag (11 nm)/ MoO_3 (35 nm) qui a été utilisée pour le calcul de R et T.

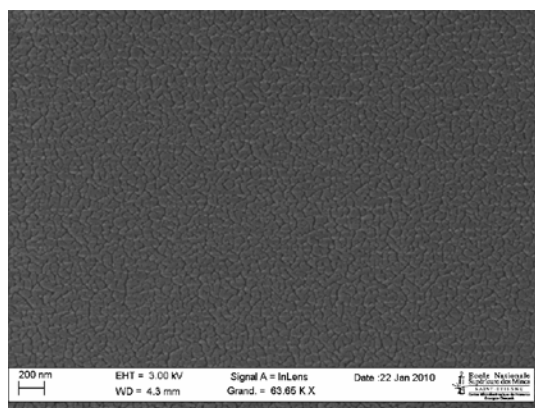


Figure 98. Image MEB d'un dépôt d'argent d'épaisseur 10 nm, sur substrat Verre/MoO₃.

Une première étude expérimentale menée sur ces structures MoO₃/Ag/MoO₃ (= MAM) a mis en évidence une transmission optimum au moment de la percolation des couches d'argent [193]. Nous nous sommes appuyé sur cette étude pour calculer les propriétés optiques R et T d'une électrode de type verre/MoO₃ (40 nm)/Ag (11 nm)/MoO₃ (35 nm) (cf. schéma synoptique Figure 97). Il s'avère qu'à ces épaisseurs très fines d'argent (autour de 10 nm), la couche métallique ne se présente pas sous un aspect uniforme, mais plutôt sous la forme d'îlots métalliques à la limite de la coalescence (Figure 98). Notre logiciel est capable de tenir compte d'une telle morphologie par l'introduction d'une image contrastée 2D (avec une épaisseur constante pour les motifs), les "espaces" étant alors comblés par le MoO₃ (matériau qui est déposé a posteriori dans le protocole de réalisation expérimental). A titre de comparaison, nous avons aussi calculé les propriétés optiques d'une couche métallique en configuration plane uniforme. Les valeurs calculées sont reportées sur la Figure 99 et comparées à des mesures expérimentales sur des électrodes MAM réalisées.

En effet, des électrodes MAM du type Verre/MoO₃ (40 nm)/Ag (X nm)/MoO₃ (35 nm), avec X = 11 à 16 nm ont été fabriquées par notre partenaire (ISTM-Nantes). Les couches ont été déposées successivement sur un substrat en verre en utilisant un système d'évaporation à effet joule sous vide, sans casser le vide entre chaque couche. Le dépôt a été contrôlé avec un moniteur quartz in situ. La vitesse de dépôt du MoO₃ était de 0,05 nm.s⁻¹ et celle de l'argent était de 0,2 nm.s⁻¹. Des mesures par spectrophotométrie à sphère intégrante sur ces structures ont alors été effectuées à l'IM2NP et sont reportées sur la Figure 99. On observe une forte influence de l'épaisseur de l'argent sur la réflexion (influence moindre sur la transmission dans cette gamme d'épaisseurs métalliques). Il est à noter que les épaisseurs des 2 couches d'oxyde ne sont pas ici optimisées pour la transmission.

Les courbes de valeurs calculées pour le dispositif Verre/MoO₃ (40 nm)/Ag (11 nm)/MoO₃ (35 nm) avec une couche d'Ag plane ou coalescente présentent des allures relativement proches des valeurs mesurées. Cependant, ces calculs présentent des différences avec les mesures, qui peuvent s'expliquer ainsi : la valeur de l'épaisseur d'argent mesurée est peu précise (faite lors du contrôle du dépôt avec une balance à quartz piézoélectrique ou par profilométrie sur un substrat témoin), la valeur du coefficient d'extinction du métal est obtenue pour un métal de type volumique (elle est probablement différente de celle du métal en couche très mince), la réflexion calculée ne tient pas compte de la face arrière du verre (infinie)... On remarque toutefois que l'introduction d'une morphologie proche de celle déposée permet d'obtenir des valeurs de transmission qui tendent vers celles mesurées (Figure 99).

Une autre étude a été menée sur un dispositif similaire, de formule Verre/MoO₃ (45 nm)/Ag (10 nm)/MoO₃ (37,5 nm) pour calculer T avec une couche d'Ag plane ou coalescente d'épaisseur 10 nm, et comparer T aux valeurs mesurées pour la même structure par L. Cattin et al. [193]. Les valeurs calculées et mesurées sont représentées à la Figure 100. Les tendances des courbes calculées suivent celles mesurées et les raisons précédentes peuvent à nouveau être évoquées pour justifier les écarts.

Cette étude a permis de montrer que notre modèle est capable de prédire l'allure des propriétés optiques R et T de structures MAM et que la morphologie de l'argent (plane ou coalescente) influe sur la valeur de la T. Cependant, modéliser une couche métallique plane semble suffisant pour simuler le comportement optique des électrodes réalisées. Or, peut-on exciter un plasmon dans ce type d'électrode? Notre travail vise à étudier les effets optiques de cette électrode multicouche (phénomène interférentiels, de résonance plasmon, etc.). Nous allons étudier la résonance plasmonique dans une électrode multicouche.

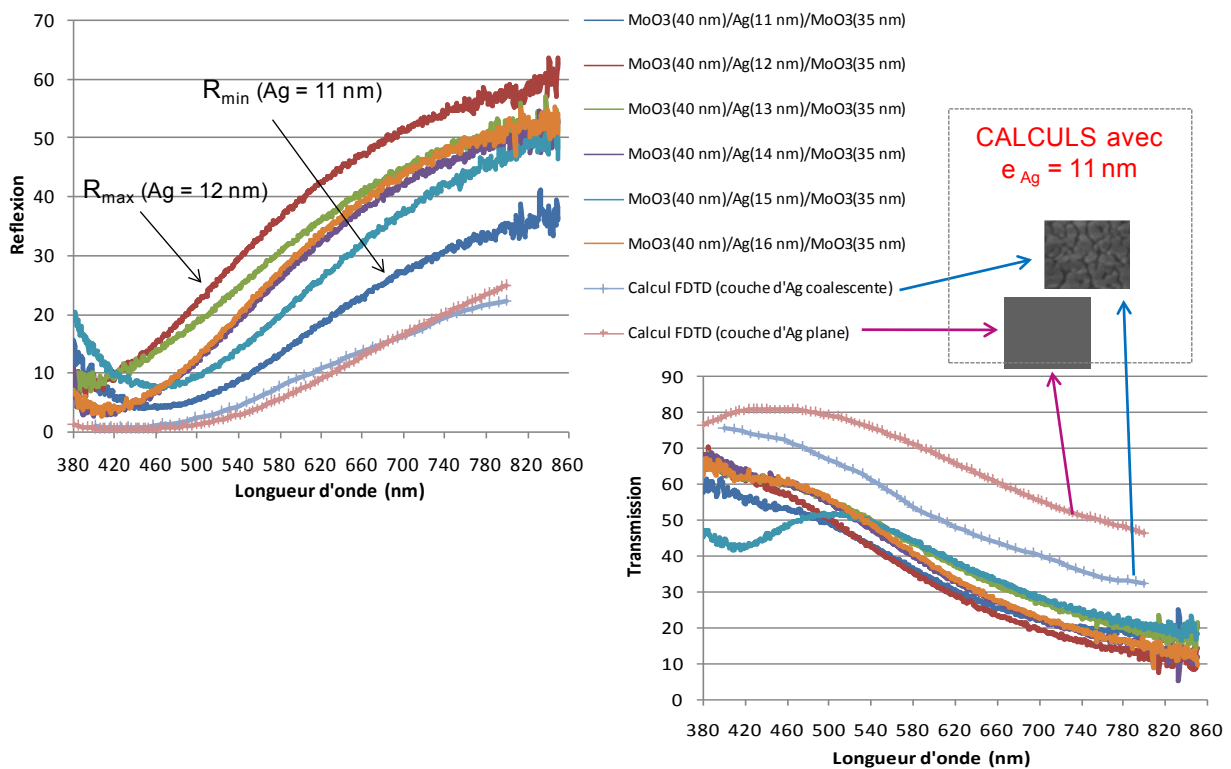


Figure 99. Valeurs de R et T mesurées par spectrophotométrie à sphère intégrante sur des structures Verre/MoO₃ (40 nm)/Ag (11-16 nm)/MoO₃ (35 nm). Les valeurs calculées de R et T pour le dispositif Verre/MoO₃ (40 nm)/Ag (11 nm)/MoO₃ (35 nm) sont reportées pour une couche d'Ag plane ou coalescente d'épaisseur 11 nm.

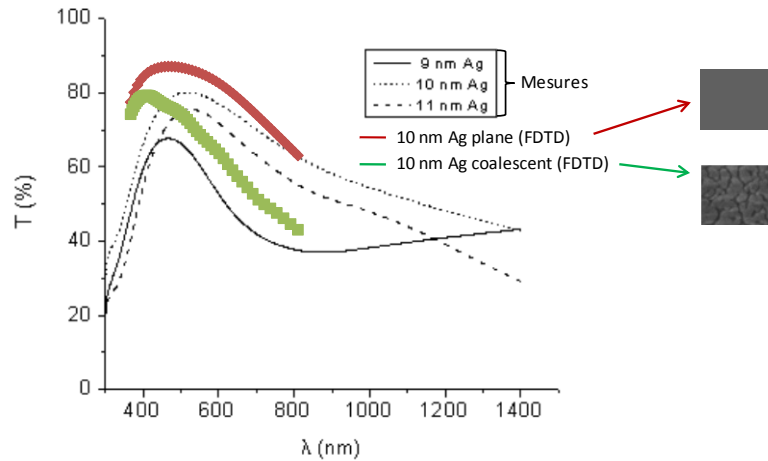


Figure 100. Variation de la transmission T calculée pour une couche d'Ag plane ou coalescente d'épaisseur 10 nm dans la structure : Verre/ MoO_3 (45 nm)/Ag (10 nm)/ MoO_3 (37,5 nm), et comparées aux valeurs T mesurées pour la même structure par L. Cattin et al. [193].

2.2.2.3. Résonance plasmon au sein d'une structure MAM : étude analytique

Grâce au modèle développé dans le paragraphe 2.1.1.2.2, nous pouvons tracer la relation de dispersion d'électrodes multicouches planes de type MAM et observer si un effet plasmon peut y être créé. Nous allons utiliser les mêmes constantes optiques que celles utilisés précédemment (cf. §2.2.2.2). L'équation (16) permet de tracer la relation de dispersion pour une interface MoO_3/Ag et le système (27) permet de tracer les deux modes dispersifs d'un système tricouche $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$.

On observe à la Figure 101 la relation de dispersion pour l'interface d'une bicouche MoO_3/Ag (pointillé) et les 2 modes dispersifs (pair et impair) du système tricouche, ainsi que les lignes de lumière dans le verre et le MoO_3 . On remarque que les modes pair et impair d'une tricouche s'écartent de la relation de dispersion d'une bicouche. Or, cet écart est de plus en plus grand lorsque le gap diminue [90,66]. A partir de ces relations de dispersion, des informations sur la distance de confinement (formule (21)), la longueur de propagation d'un plasmon (formule (19)) et d'approximation du coefficient de réflexion du système peuvent être obtenus [90,66].

Pour qu'une résonance plasmon apparaisse, il faut que la relation de dispersion croise la ligne de lumière du matériau environnant, donnant ainsi la fréquence de résonance du système. D'après la Figure 101, ce n'est pas le cas dans nos systèmes. Notons que nous avons considéré ici des couches parfaitement planes. La coalescence observée sur les structures expérimentales peut toutefois changer la relation de dispersion et mener à la génération de plasmons-polariton de surface [194]. De plus, il existe un lien entre les films métalliques désordonnés et la densité locale d'états optique (LDOS – Local Density of Optical States) [195,196]. De grandes fluctuations de la LDOS sont la signature de la présence de plasmons de surface localisés et ont déjà été observées expérimentalement sur plusieurs couches d'or dont les épaisseurs varient entre 1 nm (îlots isolés) et 20 nm (couche presque continue) [197]. Les plus fortes fluctuations de LDOS ont été mesurées au seuil d'apparition de particules fractales.

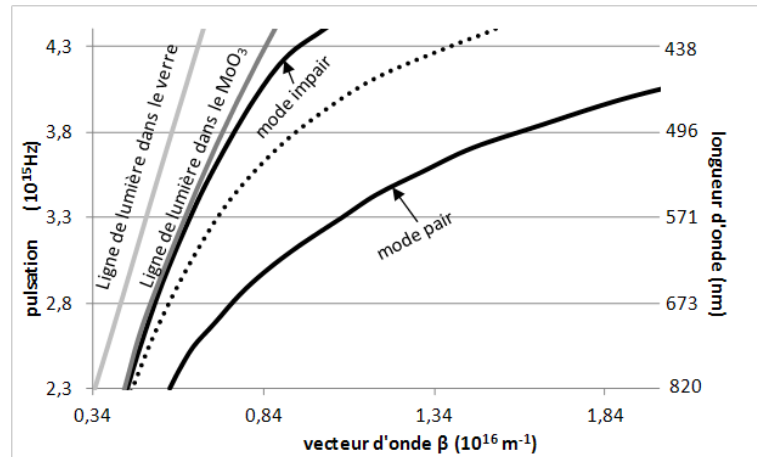


Figure 101. Relations de dispersion des modes pair et impair d'un système multicouche $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ avec une épaisseur d'argent de 10 nm, et lignes de lumière dans le verre et dans le MoO_3 . A titre de comparaison, est tracée en pointillés la relation de dispersion d'un système bicouche MoO_3/Ag .

2.2.2.4. Etude optique de couches MA, AM et MAM

Pourquoi est-il optiquement préférable d'utiliser une structure à 3 couches de type MAM. Pour cette étude, nous avons modélisé 3 configurations différentes (Figure 102) :

- MAM : Verre/ MoO_3 (40 nm)/Ag (10 nm)/ MoO_3 (35 nm)
- MA : Verre/ MoO_3 (40 nm)/Ag (10 nm)
- AM : Verre/Ag (10 nm)/ MoO_3 (35 nm).

Nous avons calculé la transmission et la réflexion de ces électrodes (Figure 103). La réflexion la plus faible est obtenue pour la structure MAM (puis AM). Il pourrait y avoir un effet anti-reflet de la couche de MoO_3 côté verre. La transmission la plus élevée est obtenue pour la structure MAM jusqu'à une longueur d'onde de 500 nm, c'est ensuite la structure AM qui possède une transmission légèrement plus élevée. Pour une électrode, il est évident qu'optiquement, la principale qualité est d'avoir une forte transmission. Les meilleures configurations sont donc a priori la MAM et la AM.

Cependant, les épaisseurs des différentes couches jouent un rôle optique non négligeable, comme nous allons le décrire dans la suite.

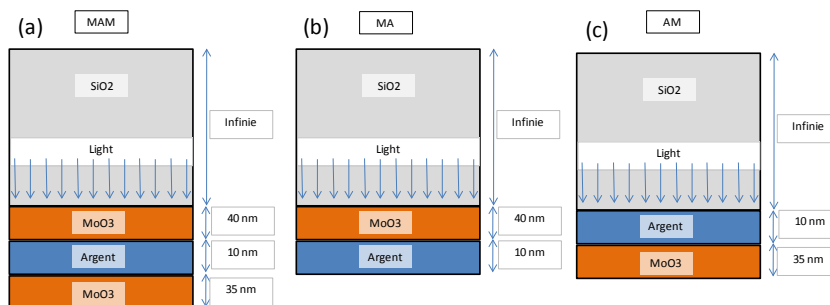


Figure 102. Schéma des structures (a) MAM, (b) MA et (c) AM ; M correspond à la couche de MoO_3 et A correspond à la couche d'argent.

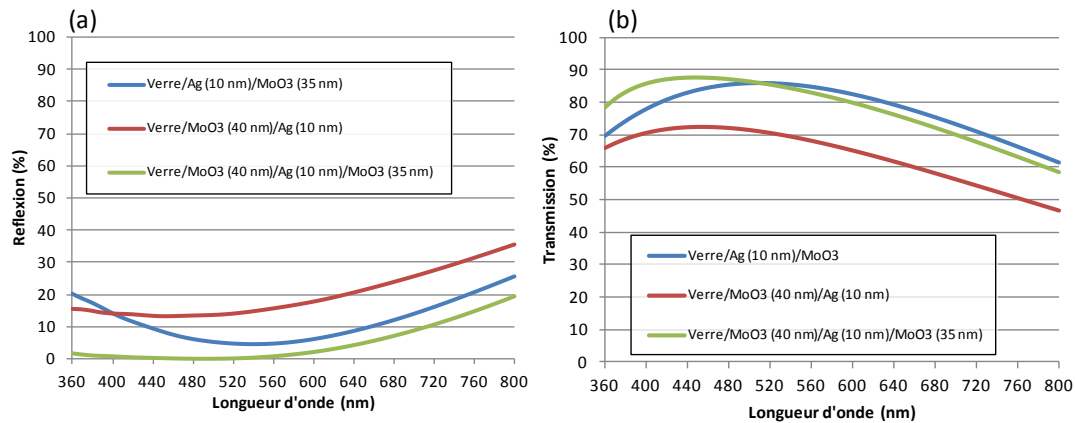


Figure 103. Spectres de (a) la réflexion et (b) la transmission calculés sur des structures MAM (Verre/MoO₃ (40 nm)/Ag (10 nm)/MoO₃ (35 nm)), MA (Verre/MoO₃ (40 nm)/Ag (10 nm)) et AM (Verre/Ag (10 nm)/MoO₃ (35 nm)).

2.2.2.5. Influence de l'épaisseur des couches d'oxyde

Nous sommes partis d'une structure de départ qui avait été optimisée expérimentalement par l'ISTM-Nantes, par variation des couches d'oxyde (non présentée ici) et de l'épaisseur d'argent. La Figure 104 (a) présente les mesures expérimentales d'électrodes MAM lorsque l'épaisseur de la couche d'argent varie entre 5,5 nm et 17,5 nm. Cette figure illustre la présence d'une épaisseur optimale d'argent pour laquelle la transmission est maximale. La configuration optimisée obtenue est : Verre/MoO₃ (20 nm)/Ag (10 nm)/MoO₃ (35 nm) [192]. Pour cette structure une conductivité de $1,1 \cdot 10^5$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ a été obtenue.

Nous avons modélisé cette structure, en considérant la couche d'argent plane, et comparé le calcul de la transmission avec la mesure expérimentale (Figure 104 (b)). On peut voir un accord relativement correct entre les deux courbes. Les différences d'amplitude peuvent être dues à la morphologie de la couche d'argent qui n'est expérimentalement pas plane et aux incertitudes sur la mesure des constantes optiques.

A partir de cette structure (Verre/MoO₃ (20 nm)/Ag (10 nm)/MoO₃ (35 nm)), nous allons faire varier l'épaisseur de chaque couche d'oxyde en conservant celle des autres couches identiques.

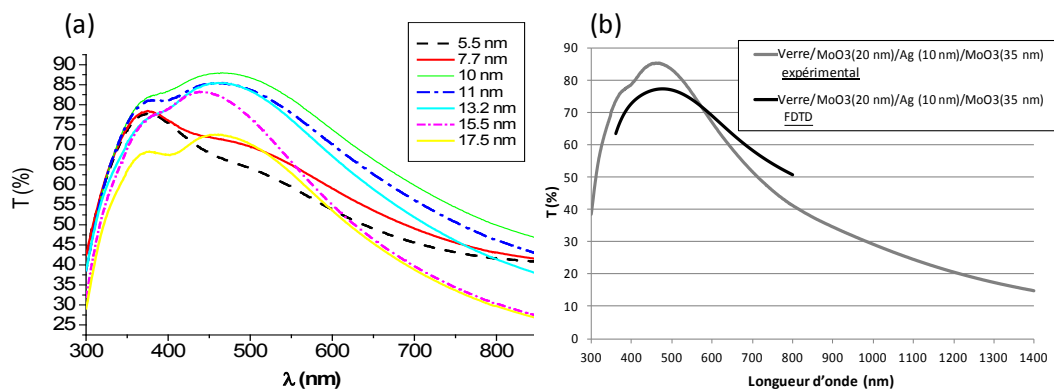


Figure 104. (a) Mesure spectrale de la transmission sur une cellule de type : Verre/MoO₃ (20 nm)/Ag (X)/MoO₃ (35 nm) pour une épaisseur d'argent X variable. (b) Comparaison entre la mesure expérimentale et le calcul du spectre de transmission pour la structure : Verre/MoO₃ (20 nm)/Ag (10 nm)/MoO₃ (35 nm).

2.2.2.5.1. Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde côté air

Nous considérons d'épaisseur variable la couche d'oxyde qui est en contact avec l'air et nous fixons alors les épaisseurs des autres couches : Verre/MoO₃ (20 nm)/Ag (10 nm)/MoO₃ (X nm), avec l'épaisseur X de la couche d'oxyde variant de 0 à 35 nm.

La Figure 105 relate les résultats expérimentaux et numériques obtenus sur ces structures, qui présentent tous deux une variation de la position du pic en fonction de l'épaisseur : lorsque l'épaisseur augmente, le pic se déplace vers le rouge. Si on compare les résultats numériques et expérimentaux, on observe une bonne concordance des résultats, même si quelques différences sont à noter (surtout dues aux non uniformités de la couche d'argent et aux probables incertitudes sur la mesure des constantes optiques).

La couche d'oxyde côté air d'une MAM peut donc servir à positionner le maximum de transmission dans la fenêtre spectrale souhaitée. La plus "large" fenêtre optique est obtenue expérimentalement pour une couche d'oxyde d'épaisseur 35 nm.

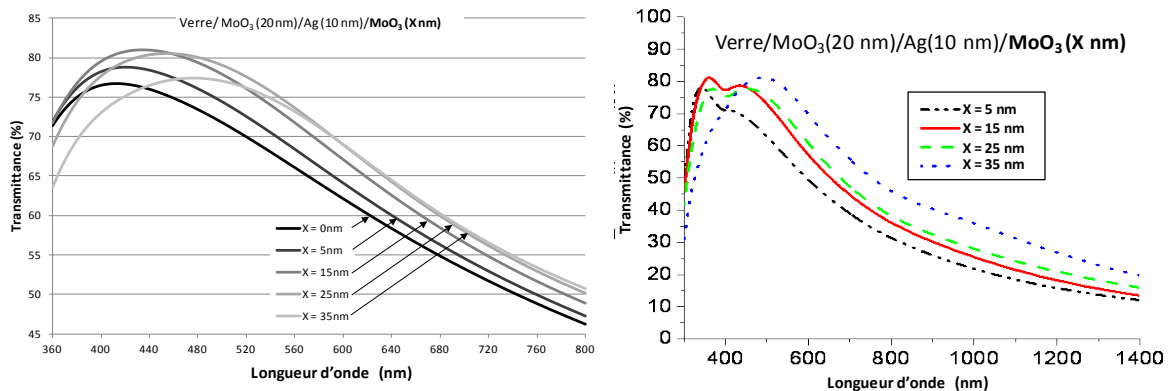


Figure 105. Spectres de transmission calculés (gauche) et mesurés (droite) sur la structure Verre/MoO₃ (20 nm)/Ag (10 nm)/MoO₃ (X) en fonction de l'épaisseur X de la couche d'oxyde côté air.

2.2.2.5.2. Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde côté verre d'une MAM

L'influence de l'épaisseur de l'autre couche d'oxyde (côté verre) est maintenant considérée. Nous fixons cette fois-ci l'épaisseur de la couche d'argent à 10 nm et celle de la couche d'oxyde côté air à 35 nm. On étudie ainsi la structure : Verre/MoO₃ (X)/Ag (10 nm)/MoO₃ (35 nm) en faisant varier l'épaisseur X de la couche d'oxyde de 10 à 50 nm.

Le spectre de réflexion calculé est présenté à la Figure 106 (a). Le rôle antireflet de cette couche est clairement démontré : lorsque l'épaisseur augmente, la réflexion diminue. Nous avons aussi tracé les spectres calculés de l'absorption qui augmente avec l'épaisseur. Ainsi, cette couche d'oxyde a un rôle important sur le comportement optique de l'ensemble. Un compromis est à trouver entre un effet antireflet bénéfique et une absorption optique néfaste. L'épaisseur optimale a été obtenue expérimentalement et se situe autour de 20 nm (Figure 107).

Pour résumer cette partie consacrée aux électrodes du type MAM, nous avons pu étudier le rôle de chaque couche :

- la couche de MoO_3 côté verre joue un rôle d'antireflet
- la couche de MoO_3 côté air permet de moduler la fenêtre de transmission maximale
- la couche d'argent permet d'avoir une bonne conductivité tout en jouant aussi sur la fenêtre de la transmission maximale.

Expérimentalement et numériquement, après avoir fait varier toutes les épaisseurs, l'électrode MAM optimale obtenue est : Verre/ MoO_3 (20 nm)/Ag (10 nm)/ MoO_3 (35 nm).

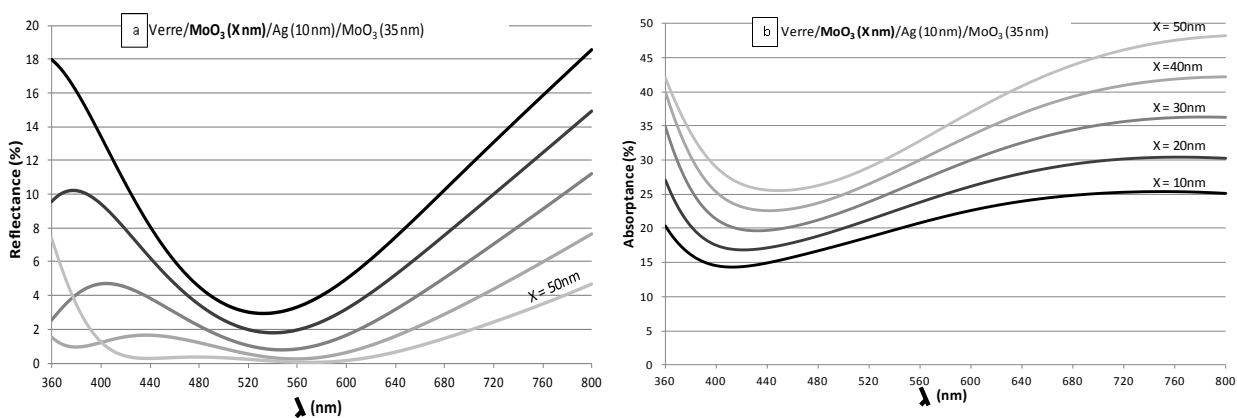


Figure 106. Spectres calculés de la réflexion (a) et de l'absorption (b) sur les structures Verre/ MoO_3 (X) /Ag (10 nm)/ MoO_3 (35 nm) en fonction de l'épaisseur X de la couche d'oxyde côté verre.

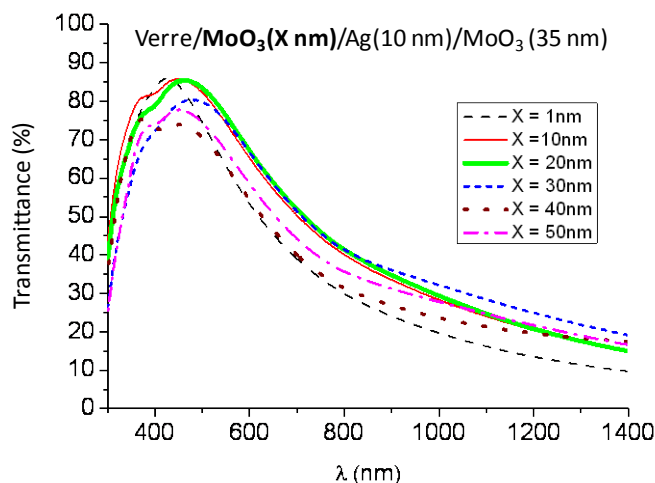


Figure 107. Spectres de transmission mesurés sur les structures Verre/ MoO_3 (X) /Ag (10 nm)/ MoO_3 (35 nm) en fonction de l'épaisseur X de la couche d'oxyde côté verre.

2.2.3. Electrodes de type ZnO/Ag/ZnO (ZAZ)

2.2.3.1. Monocouches de ZnO, d'Ag et électrode ZAZ

Les constantes optiques de l'oxyde de zinc (=ZnO) ont été mesurées par ellipsométrie spectroscopique (Figure 41 (b)) et celles de l'argent extraits de la littérature (Figure 42).

Des monocouches de ZnO et d'Ag ont initialement été modélisées sur un substrat en verre et les valeurs de transmissions calculées ont été comparées avec des monocouches réalisées expérimentalement à l'institut XLIM de Limoges. Les couches de ZnO et d'argent ont été déposées par un système de pulvérisation par faisceau d'ions. Les cibles ont été bombardées par des ions d'Argon accélérés à 6 KeV avec une densité de courant d'environ 1 mA/cm². La pression dans la chambre à vide a été maintenue à environ 5.10⁻⁴ Pa. L'épaisseur des films a été contrôlée par un oscillateur à quartz.

Les mesures et les calculs de la transmission sont présentés à la Figure 108. Les calculs considèrent les couches minces comme planes. On peut remarquer un bon accord entre les mesures et les calculs. Les méthodes de dépôt et de mesure des épaisseurs des couches expérimentales mènent à une incertitude sur ces épaisseurs de l'ordre de :

- pour une couche d'argent de 14 nm : ± 2 nm
- pour une couche de ZnO de 26 nm : ± 1,4 nm
- pour une couche de ZnO de 46 nm : ± 3 nm.

Ces monocouches ont ensuite été réalisées successivement pour former l'électrode ZAZ suivante : verre/ZnO (46 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (26 nm) Les mesures et les calculs de la transmission sont reportés à la Figure 109. Les incertitudes expérimentales sur les épaisseurs ont été prises en compte dans le calcul et sont représentées par des barres d'erreur sur la figure. La structuration de la couche métallique (non considérée pour le calcul) peut avoir aussi une influence. Cette dernière peut amener de la diffusion et une exaltation du champ proche. Toutefois, on remarque que les calculs et les mesures sont bien corrélés.

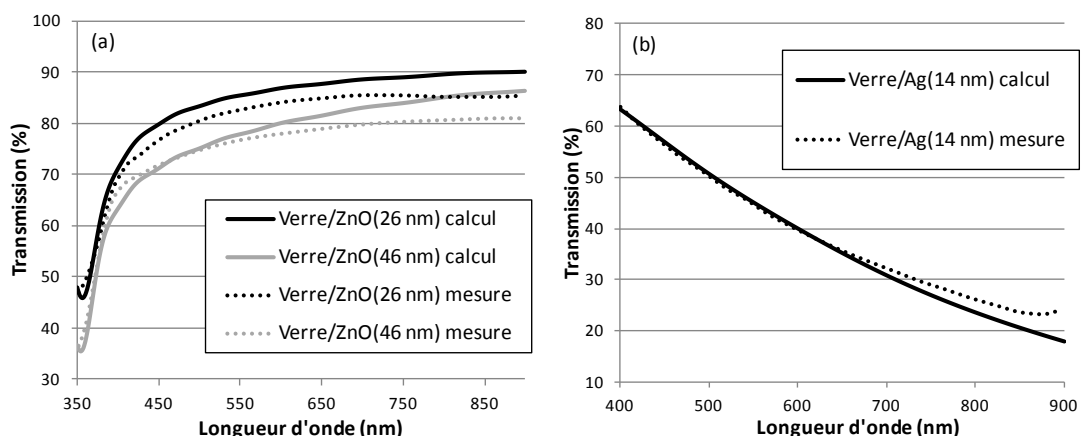


Figure 108. Comparaison de la mesure et du calcul de la transmission (a) d'une couche de ZnO d'épaisseur 26 et 46 nm, et (b) d'une couche d'argent (14 nm) sur un substrat de verre.

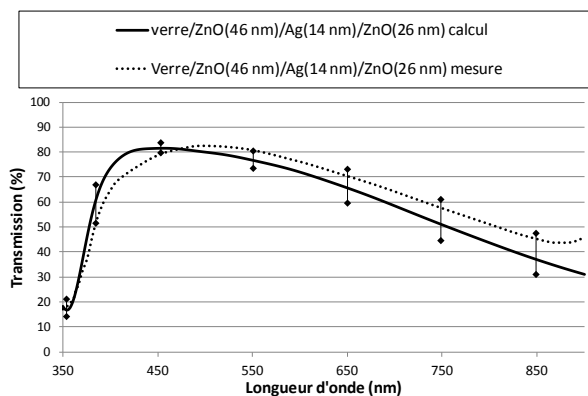


Figure 109. Spectre de transmission calculé et mesuré de l'électrode ZAZ : verre/ZnO(46 nm)/Ag(14 nm)/ZnO(26 nm). L'influence sur le calcul des incertitudes sur les épaisseurs est représentée par des barres d'erreur verticales.

2.2.3.2. Influence de l'épaisseur des couches d'oxyde d'une ZAZ

Le comportement optique d'électrodes ZAZ est calculé en fonction des épaisseurs de chaque couche d'oxyde et comparé à celui d'électrodes MAM vues précédemment (cf. §2.2.2.5). La réflexion calculée en fonction de la variation d'épaisseur de la couche de ZnO côté verre d'une électrode ZAZ de type : Verre/ZnO (X nm)/Ag (14 nm)/ZnO (46 nm), avec X variant de 26 à 60 nm, est représentée à la Figure 110. On retrouve l'effet d'antireflet observé dans le cas de l'électrode MAM.

La Figure 111 représente les spectres de transmissions mesurés et calculés d'électrodes ZAZ de formule : Verre/ZnO (46 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (X nm), dont l'épaisseur X de la couche de ZnO côté air est variable entre 13 et 46 nm. On retrouve alors le comportement optique observé pour les électrodes MAM, à savoir que cette épaisseur influe sur la position du maximum de transmission et de la fenêtre spectrale de transmission. Cette Figure 111 montre un très bon accord entre les mesures réalisées et les calculs issus de notre modèle. Cet accord relativement remarquable au vu de tous les paramètres en jeu va nous servir de base aux travaux d'optimisation qui seront développés au paragraphe suivant.

Les propriétés optiques sont donc fortement dépendantes de l'épaisseur de chaque couche de l'électrode ZAZ. Il faut noter que l'on modélise ici exclusivement des couches planes. Or, grâce au modèle développé au paragraphe 2.1.1.2.2, la relation de dispersion de ce type de structures planes montre qu'il ne peut y avoir de couplage plasmonique dans la gamme étudiée (Figure 112). Le comportement observé est donc essentiellement de nature interférentiel.

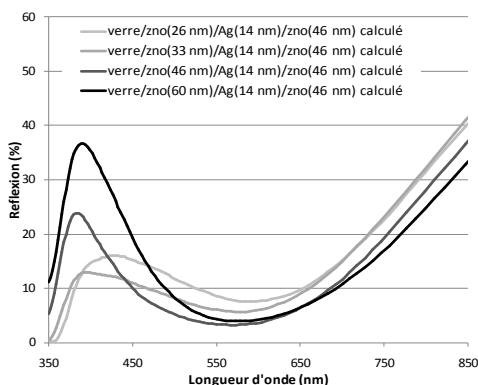


Figure 110. Spectres de réflexion calculées sur les structures : verre/ZnO(X)/Ag(14 nm)/ZnO(46 nm) avec X variant de 26 à 60 nm.

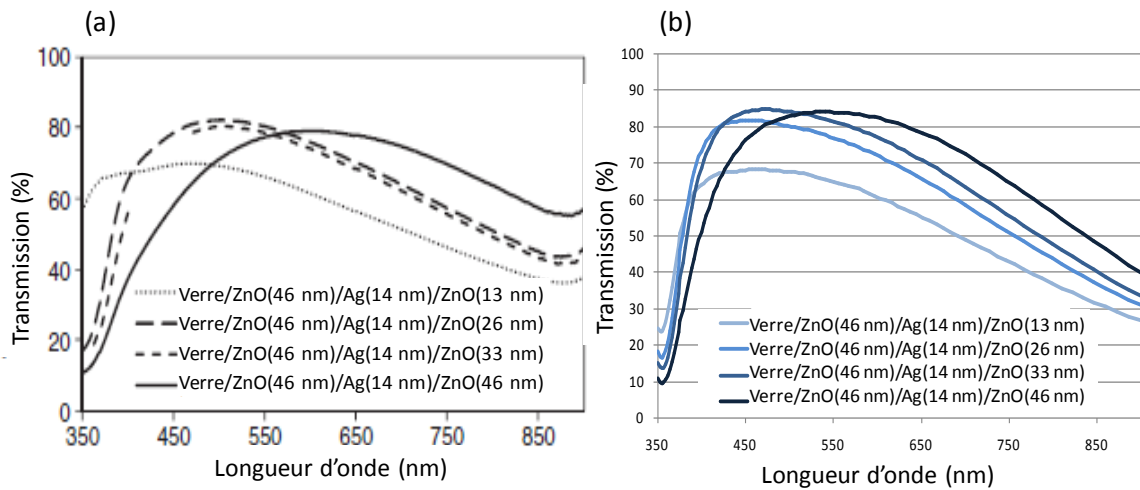


Figure 111. Spectres de transmission (a) mesurés et (b) calculés sur les structures : verre/ZnO(46 nm)/Ag(14 nm)/ZnO(X) avec X variant de 13 à 46 nm.

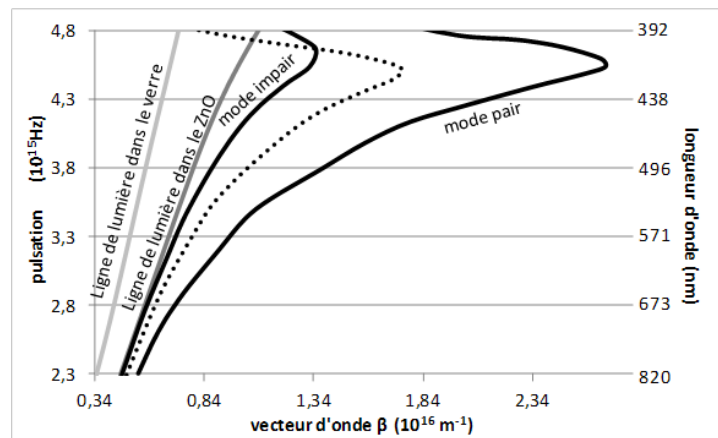


Figure 112. Relations de dispersion des modes pair et impair d'un système multicouche : ZnO/Ag/ZnO avec une épaisseur d'argent de 10 nm, et lignes de lumière dans le verre et dans le ZnO. A titre de comparaison, est tracée en pointillés la relation de dispersion d'un système bicouche ZnO/Ag.

2.2.3.3. Optimisation d'une électrode ZAZ

Nous avons recherché les configurations optimales d'une électrode ZAZ et vérifié nos prédictions avec des réalisations expérimentales.

Nous avons fait varier l'épaisseur des deux couches d'oxyde entre 0 et 50 nm d'une électrode ZAZ de formule verre/ZnO (X nm)/Ag (14 nm)/ZnO (Y nm) et "cartographié" la position du maximum de transmission en fonction de ces deux épaisseurs (Figure 113). Les résultats soulignent l'importance de l'épaisseur de la couche d'oxyde côté air sur la position du maximum de transmission. Cependant, l'épaisseur de la couche d'oxyde côté verre influence aussi cette position lorsque la couche d'oxyde côté air est d'épaisseur inférieure à 25 nm. La croix dans la Figure 113 correspond à une structure ZAZ optimisée expérimentalement (par notre partenaire XLIM) et ses incertitudes : verre/ZnO (46 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (26 nm).

Pour une cellule solaire à base de P3HT:PCBM, le spectre solaire peut être absorbé jusqu'au gap du polymère (640 nm). Comme le ZnO commence à devenir transparent à partir d'environ 360 nm en longueur d'onde, nous avons alors calculé la moyenne de la transmission sur le spectre 350-660 nm. Les résultats en fonction des épaisseurs d'oxyde sont reportés à la Figure 114 (a) pour une électrode ZAZ de type verre/ZnO (X nm)/Ag (14 nm)/ZnO (Y nm), avec X et Y variant entre 0 et 50 nm. L'intensité maximum de la transmission en fonction des épaisseurs des couches d'oxyde est représentée à la Figure 114 (b), ce qui permet de remarquer que la position du maximum de la moyenne de transmission ne correspond pas au maximum de l'intensité de transmission. La Figure 114 (a) nous permet de proposer une électrode optimisée numériquement de formule : Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm).

Cette électrode a alors été réalisée expérimentalement par l'institut XLIM et il a été confirmé que cette électrode numériquement optimale est bien celle possédant la meilleure transmission (Figure 115). Notre étude numérique a donc permis de prédire ce résultat très intéressant, car le précédent optimum déduit d'une étude expérimentale (optimisation par approximations successives) effectuée par XLIM est naturellement moins précis au vu du nombre de combinaisons possibles non réalisées.

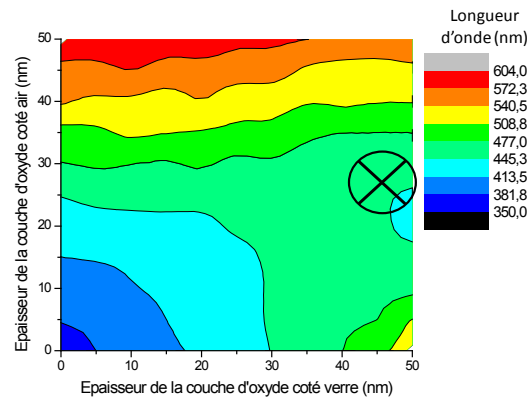


Figure 113. Cartographie de la position du maximum de transmission en fonction des épaisseurs des deux couches d'oxyde de ZnO d'une électrode ZAZ de type verre/ZnO (X nm)/Ag (14 nm)/ZnO (Y nm). La croix correspond à une électrode optimisée expérimentalement de formule verre/ZnO (46 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (26 nm) et ses incertitudes.

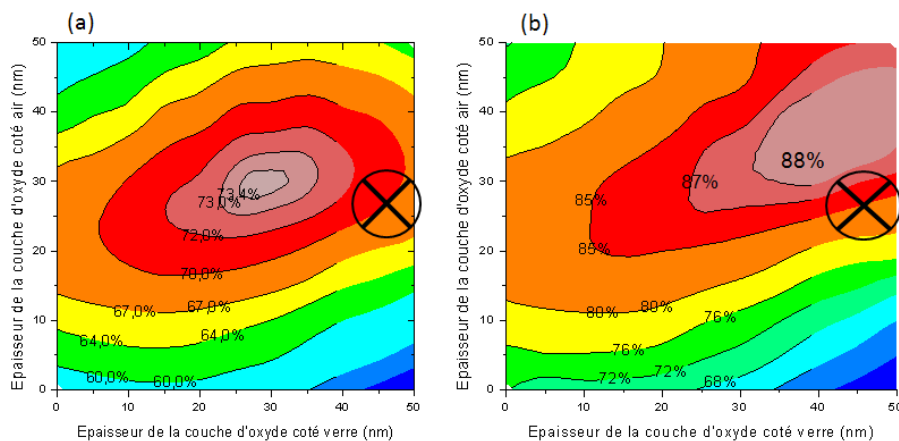


Figure 114. Cartographies (a) de la moyenne de la transmission entre 350 et 700 nm et (b) du maximum de la transmission, en fonction des épaisseurs des deux couches d'oxyde de ZnO d'une électrode ZAZ de formule verre/ZnO (X nm)/Ag (14 nm)/ZnO (Y nm). La croix correspond à une électrode optimisée expérimentalement de formule verre/ZnO (46 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (26 nm) et ses incertitudes.

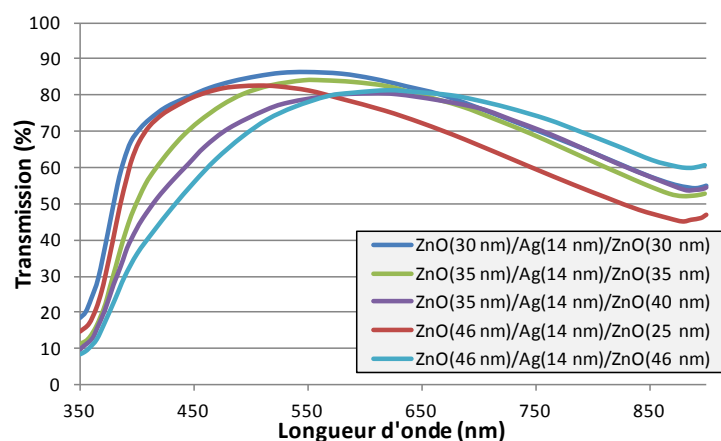


Figure 115. Spectre des transmissions mesurées sur plusieurs électrodes ZAZ y compris l'électrode verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) dont la formule a été obtenue suite à une optimisation numérique.

Des cellules solaires organiques du type : verre/anode/MoO₃/P3HT:PCBM/Al, où le MoO₃ joue le rôle de couche d'interface d'épaisseur 8 nm, ont été réalisées par XLIM. L'épaisseur de la couche active est de 150 nm et celle de l'aluminium de 110 nm. Trois anodes différentes ont été testées : une en ITO, une électrode ZAZ optimisée expérimentalement par approximations successives (ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm)) et une autre optimisée numériquement par notre méthode (ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm)). Les caractéristiques photovoltaïques de la CSO intégrant l'électrode optimisée numériquement sont nettement supérieures à celles de la CSO intégrant l'électrode "optimisée expérimentalement", avec une amélioration de 51 % du rendement final (Tableau 4). Le rendement photovoltaïque d'une cellule intégrant une électrode ZAZ ($\approx 2,58\%$) se rapproche fortement de celle d'une CSO intégrant une anode en ITO ($\approx 2,99\%$).

En conclusion, notre étude numérique sur les électrodes de type ZAZ a permis de prédire un optimum de transmission de ces électrodes, puis de réaliser des cellules solaires à rendement photovoltaïque approchant celui d'une cellule à une électrode d'ITO.

Verre/Anode	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	facteur de forme	rendement (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
Verre/ITO	0,54	10,9	0,51	2,99	53	1779
Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm)	0,54	9,5	0,5	2,58	67	1789
Verre/ZnO (46 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm)	0,5	6,46	0,51	1,7	110	3100

Tableau 4. Caractéristiques photovoltaïques de CSO de type : verre/anode/MoO₃ (8 nm)/P3HT:PCBM (150 nm)/Al (110 nm) intégrant une anode d'ITO, de ZnO (46 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm) (optimisée expérimentalement) ou de ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) (optimisée numériquement).

2.2.4. Electrodes de type Al:ZnO/Ag/Al:ZnO [196]

2.2.4.1. Influence de la structuration de l'argent

L'étude d'électrodes de type Al:ZnO/Ag/Al:ZnO (AZO/Ag/AZO) a été effectuée en collaboration avec le département des matériaux avancés de l'ENEA de Rome en Italie. Dans le travail expérimental effectué par notre partenaire, les couches d'argent et de ZnO dopé avec de l'aluminium (AZO) ont été déposées par pulvérisation radiofréquence (RF sputtering) dans une atmosphère d'argon, en restant sous vide entre chaque couche. Ce vide était de 10^{-6} mbar avant le dépôt, 5.10^{-3} mbar pendant le dépôt de l'AZO et $1,2.10^{-3}$ mbar pendant celui de la couche d'argent. Le dépôt de la couche de ZnO a été fait à partir d'une cible d' $Al_2O_3:ZnO$ et la pulvérisation magnétron avec un champ magnétique atteignant au maximum 48 G et avec une puissance RF maximale de 200 W. L'épaisseur et la morphologie de la couche d'argent ont été modifiées par variation de la puissance RF et au temps de dépôt de la couche. En effet, en fonction de la puissance, il est possible d'obtenir une couche isolante ou conductrice. La Figure 116 présente deux images obtenues par MEB de la morphologie de l'argent déposé sur Al:ZnO pour deux puissances RF différentes : 60 et 150 W. Le premier dépôt a donné lieu à une structure isolante et le deuxième à une structure conductrice (résistance carrée de $14,5 \Omega/\square$). Les résistances carrées de ces couches ont été mesurées par un dispositif en configuration "4 pointes". Sur cette figure, on voit bien que la morphologie diffère entre les 2 structures. La couche d'argent est à un niveau de percolation entre des particules isolées et une couche plane. Dans le cas de la structure isolante, on observe la présence d'îlots métalliques isolés tandis que dans le cas de la structure conductrice, les îlots sont reliés les uns aux autres. Ce lien entre morphologie de la couche métallique et performances électriques a aussi été observé avec électrodes MAM [192]. Électriquement, il est donc nécessaire d'obtenir une couche d'argent la moins "discrétisée" possible. Des mesures spectrophotométriques sur ces structures (Figure 117) montrent qu'il est aussi optiquement favorable d'avoir une couche d'argent à structure conductrice.

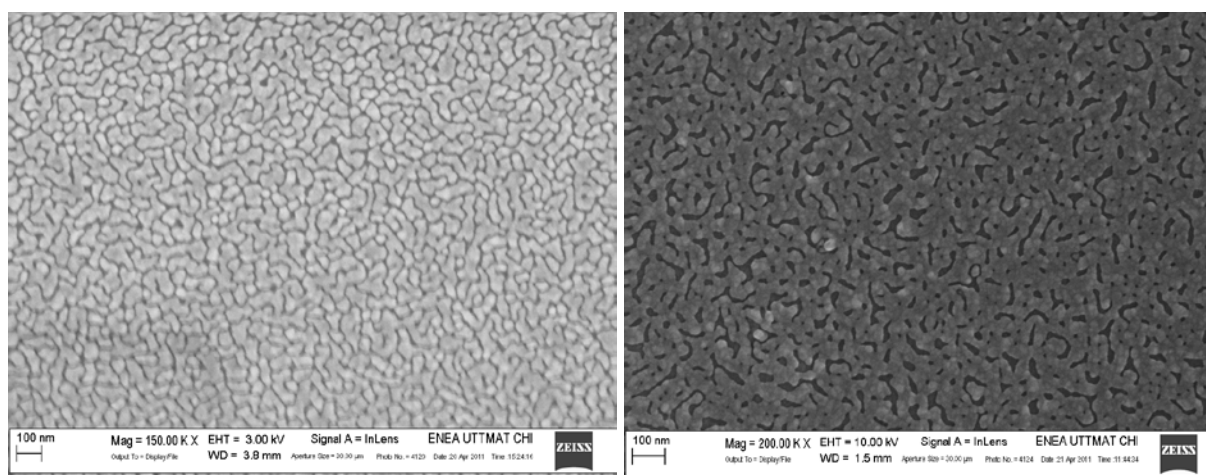


Figure 116. Morphologie de structures bicouches verre/AZO/Ag ; (gauche) structure isolante ($P = 60$ W) et (droite) structure conductrice ($P = 150$ W).

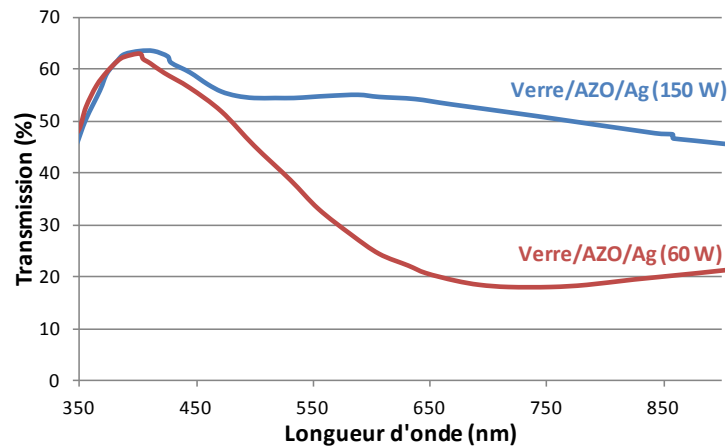


Figure 117. Spectres mesurés de la transmission de bicouches Verre/AZO/Ag dont la couche d'argent présente une structure isolante (60 W) ou conductrice (150 W).

2.2.4.2. Etude électro-optique d'électrodes AZO/Ag/AZO

Plusieurs électrodes multicouches à base d'AZO ont été réalisées. Nous avons vu précédemment que la puissance RF influe sur la morphologie de la couche d'Ag. La durée de dépôt permet de contrôler l'épaisseur de cette couche. Le Tableau 5 indique les paramètres de dépôt de quelques échantillons réalisés. Des mesures électriques et optiques ont été réalisées et sont aussi reportées dans le tableau (résistances carrées) et la Figure 118 (transmission). Les épaisseurs des couches ont été mesurées avec un ellipsomètre WVASE (J.A. Woolam) en utilisant un modèle spécifique développé à l'ENEA de Rome [196]. On constate que, pour une même épaisseur d'argent, des comportements optiques et électriques différents sont observés en fonction de la puissance de dépôt liée à la morphologie de l'argent (structure isolante ou conductrice). Pour la puissance de 150 W, la meilleure transmission est obtenue avec une couche d'épaisseur 10 nm (durée de dépôt de 12 s). L'épaisseur étant contrôlée par la durée de dépôt, si on diminue celle-ci (cas où cette durée est de 5 s), l'échantillon devient très résistif. Si on augmente la puissance à 200 W, alors la structure possède une meilleure transmission qu'à 150 W. Il s'agit ici de la meilleure structure réalisée.

Précédemment, on avait déjà suggéré l'idée que ce type de structuration métallique pouvait conduire à de la diffusion lumineuse. Pour le vérifier, nous avons effectué des mesures d'angle résolu avec un goniophotomètre REFLET-180 (STIL[®]) sur la bande spectrale 400-820 nm et à deux longueurs d'onde monochromatique (avec un FWHM de 10 nm) : 550 nm et 600 nm. Cependant, aucune diffusion lumineuse n'a été observée.

Echantillon	Puissance de dépôt de l'argent (W)	Durée de dépôt de l'argent (s)	Résistances carrées (Ω/\square)	Epaisseur totale (nm)	Epaisseur d'argent (nm)
Verre/AZO			28000	91,3	0
Verre/AZO/Ag(60W-13nm)/AZO	60	60	130	52,3	13
Verre/AZO/Ag(150W-13nm)/AZO	150	30	8	48,7	13,2
Verre/AZO/Ag(150W-12nm)/AZO	150	20	14	49,7	12,2
Verre/AZO/Ag(150W-10nm)/AZO	150	12	20	56,5	10
Verre/AZO/Ag(150W-Xnm)/AZO	150	5	8500	Non déterminée	Non déterminée
Verre/AZO/Ag(200W-13nm)/AZO	200	10	15	61	12,8

Tableau 5. Caractéristiques physiques et électriques de plusieurs électrodes à base d'Al:ZnO.

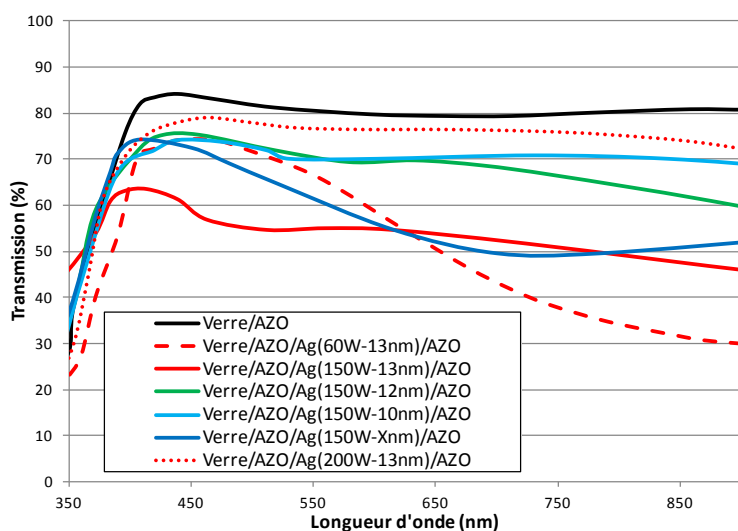


Figure 118. Spectres de transmission de différentes électrodes AZO/Ag/AZO dont les paramètres de dépôt de la couche d'Ag varient (puissance RF, épaisseur du dépôt).

2.2.5. Conclusion

Nous avons montré sur les propriétés optiques les tendances induites par les variations d'épaisseur des différentes couches d'électrodes de type oxyde/métal/oxyde. Nous avons vu que ces tendances sont liées à des phénomènes interférentiels. La seule prise en compte de ces phénomènes a permis de prédire un optimum de transmission pour des électrodes du type ZnO/Ag/ZnO, appliqué au spectre d'absorption de cellules solaires organiques à base de P3HT:PCBM. Les performances photovoltaïques d'une CSO intégrant une telle électrode optimisée sont comparables à celles d'une cellule dotée d'une électrode d'ITO standard.

Des perspectives d'amélioration de notre méthode numérique peuvent être proposées :

- utiliser notre modèle sur un empilement complet de CSO (et pas seulement sur l'électrode) et optimiser en plus la répartition du champ électromagnétique dans la couche active (cf. §1.2.2)
- étudier la possible diffusion de l'argent dans les couches d'oxydes, car ceci a déjà été observé sur du MoO₃ [192], et peut avoir pour conséquence une variation de l'indice optique
- rechercher les indices optiques des nanostructures d'argent réalisées qui, dans les dimensions considérées, peuvent être différentes des indices optiques du métal massif (données par E.D. Palik [134])
- intégrer l'influence de la structuration de la couche métallique sur les propriétés optiques de l'électrode.

Sur ce dernier point, nous avons montré que la structuration de la couche métallique a une influence non seulement sur la réponse optique d'une électrode AZO/Ag/AZO, mais aussi sur ses performances électriques. Cette structuration peut être contrôlée par pulvérisation radiofréquence via la puissance et la durée de dépôt.

Il serait aussi intéressant de tester d'autres matériaux composant l'oxyde ou la couche métallique (avec du cuivre par exemple...).

L'apparition de plasmon de surface avec ce type d'électrode métal/oxyde/métal pourrait être étudiée par spectroscopie Raman ou par des mesures de durée de vie de la fluorescence. L'augmentation du signal Raman ou l'augmentation du temps de décroissance de la fluorescence, en fonction de la percolation de la couche d'argent, d'une mesure effectuée sur une couche active (P3HT:PCBM par exemple) déposée sur l'électrode complète permettrait de montrer une interaction entre cette couche et les exaltations potentielles de plasmons de surface.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'**étudier l'influence de nanostructures plasmoniques sur les performances optiques de composants photovoltaïques**. Dans le cadre de ces travaux, à l'aide de modélisations et de réalisations expérimentales, deux axes principaux ont été proposés :

- **insérer des nanostructures métalliques dans une matrice organique ou dans l'empilement d'une cellule solaire organique**
- **remplacer l'électrode d'ITO par une électrode multicouche oxyde/nanostructure métallique/oxyde.**

Dans le cadre du premier axe, nous avons **modélisé à l'aide d'une méthode FDTD** les propriétés optiques d'une hétérojonction de volume (MEH-PPV:PCBM ou P3HT:PCBM) intégrant des nanosphères métalliques. La présence de la résonance plasmon dans la bande d'absorption de ces deux polymères confirme le choix de l'argent comme matériau constitutif des nanosphères. Nous avons dissocié les contributions d'absorption intrinsèque à chaque matériau de la structure. **L'augmentation de l'absorption de la couche organique est possible malgré les pertes dues à l'absorption des nanosphères métalliques**. Cette augmentation est **dépendante de la géométrie de la structure** (période du réseau de nanosphères, diamètre et position des nanosphères). Nous avons montré l'existence d'une période optimale, égale à 1,5 fois le diamètre pour un réseau de sphères d'argent placé dans une couche de MEH-PPV:PCBM, qui permet de répartir les exaltations du champ électromagnétique dans un volume important de polymère. L'exaltation en champ proche et la diffusion des nanosphères métalliques dépendent aussi du diamètre des sphères. La position joue un rôle primordial sur le comportement optique de l'ensemble. Des paramètres géométriques optimaux ont été obtenus qui peuvent augmenter l'absorption d'une couche de MEH-PPV:PCBM de 220 % lorsque des billes d'argent sont intégrées. On a aussi montré que des nanostructures plasmoniques permettaient **la diminution de l'épaisseur de la couche organique** environnant les sphères, de 330 nm à 150 nm pour le MEH-PPV:PCBM, tout en conservant le même niveau d'absorption optique. La présence d'une interface entre deux couches à proximité d'une nanosphère influe sur sa diffusion lumineuse, qui s'oriente alors préférentiellement du côté de la couche de plus fort indice de réfraction.

Expérimentalement, des nanoparticules d'argent ont été déposées sur une couche d'ITO par évaporation puis intégrées dans un mélange interpénétré en P3HT:PCBM. Nous avons **observé une exaltation de l'absorption optique** dans la gamme spectrale utile à la photo-conversion. Un **recuit des nanoparticules** après le dépôt de la couche organique a permis d'adapter leur morphologie pour améliorer plus intensément l'absorption de la structure plasmonique dans la gamme spectrale 350 – 600 nm. Une structure similaire a été modélisée par FDTD et a permis de décorrélérer l'absorption intrinsèque

au P3HT:PCBM, de celle de l'argent et de l'ITO. Nous en avons **déduit que le gain d'absorption global des dispositifs considérés ne se produisait pas uniquement dans les NPs métalliques, mais principalement dans l'hétérojonction de volume**, lieu propice à la conversion photovoltaïque.

A la suite de ces travaux, nous avons **intégré des nanoparticules métalliques au sein de cellules solaires organiques** complètes à base d'hétérojonction de volume en P3HT:PCBM (en collaboration avec l'institut InESS de Strasbourg). **Trois configurations ont été réalisées** : Verre/ITO/NPs d'Ag/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (configuration 1), Verre/ITO/PEDOT:PSS/NPs d'Ag/P3HT:PCBM/Al (configuration 2) et Verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/NPs d'Ag/Al (configuration 3). Nous avons effectué des mesures courant-tension puis des caractérisations MEB, STEM, TEM et ToF-SIMS, et enfin des modélisations FDTD. Nous avons ainsi pu identifier certains verrous actuels apparaissant lors de l'intégration de nanoparticules dans une cellule solaire organique. Ainsi, la configuration 2 n'a pas fonctionné à cause de la formation d'agglomérats organiques qui ont généré un court-circuit. Dans cette architecture, les particules d'argent ont pu jouer le rôle de **centres de nucléation**. Pour la configuration 3, deux recuits, placés dans le protocole de réalisation entre le dépôt des particules d'argent et de la cathode d'aluminium, ont été testés : 140°C pendant 15 min et 200°C pendant 10 min. Les performances photovoltaïques ont toutefois été dégradées dans les deux cas. Les nanoparticules métalliques ont ici pu générer des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. Il est aussi possible que les nanoparticules, déposées sur une interface avec l'ITO ou avec l'aluminium, aient **modifié le travail de sortie de ces électrodes** ; or l'alignement des niveaux d'énergie aux interfaces électrode/couche organique a un impact crucial sur les performances électriques des dispositifs. Malgré ces difficultés, nous avons pu **réaliser une cellule (configuration 1) avec un rendement de 1,76 %**, proche de celui d'une cellule de référence sans nanoparticule métallique (1,89 %). La structure plasmonique n'a pas conduit à un confinement amélioré de la lumière dans la couche active et les paramètres géométriques demandent à être technologiquement contrôlés.

Sur ce premier axe, nous avons étudié différents phénomènes optiques, électriques et physiques résultant de l'introduction de nanostructures métalliques dans un prototype organique. Ce travail ouvre la voie à de nouvelles perspectives, notamment concernant les verrous identifiés. Il est ainsi important de déterminer le niveau des centres de recombinaison induits par les nanoparticules afin de trouver des solutions pour les limiter ou les passiver. Développer un modèle électrique à la suite de notre modèle optique permettrait une compréhension complète du phénomène. L'équipe de recherche OPTO-PV s'est dotée de moyens permettant de réaliser une telle étude par l'acquisition d'un logiciel opto-électrique (Sentaurus). Ce travail est toutefois complexe car les phénomènes qui régissent la conduction des charges dans les matériaux organiques sont encore mal connus, comme les phénomènes électriques induits par l'effet plasmon et leur impact sur le taux de dissociation des excitons. La réalisation de dépôts métalliques organisés peut, en fixant certains paramètres géométriques, faciliter la comparaison modélisation – expérience et permettre ainsi une étude plus fine des effets induits. Elle pourrait alors mener à une optimisation numérique globale des cellules solaires organiques plasmoniques, ce qui est délicat avec des organisations aléatoires.

Le second axe proposait d'intégrer des nanostructures plasmoniques dans une CSO afin de remplacer l'électrode d'ITO. Si plusieurs solutions coexistent, nous avons choisi d'exploiter des électrodes multicouches à base d'empilements de couches d'oxyde et de métal. Elles présentent la particularité d'avoir une bonne conductivité et une transparence lors de la percolation de la couche métallique. **Trois types d'électrodes multicouches ont été étudiées** : $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$, $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$ et $\text{Al}:\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Al}:\text{ZnO}$ (en collaboration respectivement avec l'université de Nantes, XLIM de Limoges et l'ENEA de Rome). A l'aide de modélisations appropriées, le rôle de chaque couche d'oxyde sur le comportement optique de l'électrode a été évalué :

- **la couche d'oxyde côté verre joue un rôle d'antireflet**
- **la couche d'oxyde côté air permet de moduler la fenêtre de transmission maximale**
- **la couche d'argent permet d'avoir une bonne conductivité tout en jouant aussi sur la fenêtre de transmission maximale.**

Ces comportements ont été confirmés grâce à des réalisations expérimentales effectuées par nos partenaires. Des modèles intégrant des couches planes ont suffi pour obtenir de bons accords de comportements théorie – expérience. Or, comme les plasmons-polaritons de surface ne peuvent pas être excités sur des couches planes, les tendances observées seraient principalement dues à **des phénomènes interférentiels**.

La structuration de la couche d'argent métallique a eu une influence, non seulement sur la réponse optique d'une électrode $\text{AZO}/\text{Ag}/\text{AZO}$, mais aussi **sur ses performances électriques**. Aucune diffusion de lumière n'a été détectée sur les électrodes réalisées. **Un seuil de percolation** entre une couche plane et des îlots métalliques existe, à partir duquel **cette couche peut être soit isolante, soit conductrice**. Nous avons montré que la morphologie de cette couche pouvait être contrôlée par un système de pulvérisation radiofréquence, via la durée de dépôt et la puissance RF.

Pour une électrode du type $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$, **les épaisseurs de chaque couche ont été optimisées** numériquement dans le domaine spectral d'absorption du P3HT:PCBM, de façon à maximiser la transmission lumineuse. Les épaisseurs optimales obtenues à partir de notre méthode numérique ont été confirmées grâce à des mesures sur des électrodes réalisées par l'Institut XLIM. Ces dernières furent **intégrées à une cellule solaire organique** complète à base d'hétérojonction de volume en P3HT:PCBM. Un rendement photovoltaïque de 2,58 % est alors atteint, peu éloigné du rendement photovoltaïque d'un dispositif organique intégrant une électrode d'ITO, soit 2,99 %.

Plusieurs perspectives relatives aux travaux de ce deuxième axe sont avancées. L'optimisation des épaisseurs pourrait être réalisée avec d'autres matériaux composant l'oxyde ou la couche métallique (cuivre par exemple). La modélisation peut être améliorée en prenant en compte la structuration et les constantes optiques de la couche métallique. En effet, les constantes d'une couche aussi mince peuvent être différentes de celles du métal massif. De plus, l'argent peut diffuser dans les couches d'oxyde, rendant utile la mesure du profil chimique de l'électrode. Enfin, l'apparition de plasmon de surface avec ce type d'électrode métal/oxyde/métal intégrant une couche métallique structurée (i.e. non plane) pourrait se produire et être étudiée par spectroscopie Raman ou par des mesures de durée de vie de fluorescence. La spectroscopie Raman est très sensible au champ proche électromagnétique et une exaltation de ce dernier mène à l'amélioration du signal collecté, on parle alors de spectroscopie Raman exaltée de surface (annexe C).

En conclusion, les deux axes poursuivis dans cette thèse ont permis d'améliorer la compréhension de l'influence de nanostructures métalliques au sein de dispositifs photovoltaïques organiques en mettant en évidence plusieurs phénomènes et tendances induits par leur intégration. Ces derniers permettent maintenant d'envisager l'incorporation de nanoparticules métalliques au sein d'une cellule solaire organique et de prétendre améliorer, outre l'absorption optique, le rendement photovoltaïque, ainsi que la réalisation d'électrodes multifeuillets sans indium aux propriétés optiques et électriques équivalentes que celles traditionnelles en ITO.

Annexes

A. Compléments théoriques

A.1. Modèle de Drude

Le modèle de Drude est une adaptation de la théorie cinétique des gaz. Dans ce modèle, l'ensemble des électrons de conduction d'un métal est considéré comme un gaz. Ce gaz peut interagir avec un champ électromagnétique \vec{E}_0 pouvant alors déplacer ce cortège électronique. Cependant, le cortège électronique peut être freiné par des collisions avec des cœurs atomiques avec une force de frottement \vec{F}_f . L'équation bilan des forces est donnée grâce à la 2eme loi de Newton : $\sum F = ma$ avec la masse m du corps étudié, son accélération a et la somme des forces qu'il subit $\sum F$. Si on applique la 2eme loi de Newton sur un électron décrit par le modèle de Drude, on obtient (80) :

$$-e\vec{E}_0 + \vec{F}_f = ma \quad (80)$$

La force de frottement peut s'exprimer par $\vec{F}_f = m\gamma d\vec{\delta}/dt$ avec le déplacement défini par $\vec{\delta}$. γ est une constante caractéristique au matériau qui décrit son amortissement. On peut donc réécrire l'équation (80) :

$$-e\vec{E}_0 + m\gamma \frac{d\vec{\delta}}{dt} = m \frac{d^2\vec{\delta}}{dt^2} \quad (81)$$

Cette dernière (81) est l'équation de mouvement d'un électron. En notation complexe ($d/dt = i\omega$), on obtient (82) :

$$-e\vec{E}_0 + i\omega m\gamma \vec{\delta} = -\omega^2 m \vec{\delta} \quad (82)$$

On peut alors exprimer la position de l'électron (83) :

$$\vec{\delta} = \frac{e\vec{E}_0}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)} \quad (83)$$

On voit donc qu'en fonction du champ \vec{E}_0 , la position de l'électron changera. Le métal est alors polarisé car les barycentres des charges sont délocalisés (le cortège électronique s'éloigne du cortège ionique). La polarisation volumique \vec{P} est dépendante du nombre d'électrons n et de leur charge $-e$:

$$\vec{P} = -n e \vec{\delta} \quad (84)$$

Le champ de déplacement électronique \vec{D} est lié à la polarisation volumique \vec{P} comme défini dans la théorie de l'électromagnétisme :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_0 + \vec{P} \quad (85)$$

ε_0 correspond à la permittivité du vide. \vec{P} est elle-même définie en électromagnétisme comme liée au champ \vec{E}_0 :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_{metal} \vec{E}_0 \quad (86)$$

χ_{metal} correspond à la susceptibilité du métal liée à sa permittivité ε_{metal} par : $\chi_{metal} = \varepsilon_{metal} - 1$. En remplaçant la susceptibilité par la permittivité dans (86), on obtient une première expression de la permittivité :

$$\varepsilon_{metal} = 1 + \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0 \vec{E}_0} \quad (87)$$

Grâce à (83), (84) et (87), on peut obtenir la valeur de la permittivité :

$$\varepsilon_{metal} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (88.a)$$

dans laquelle ω_p correspond à la pulsation plasma de Drude et est égale à :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (89)$$

Il est clair dans l'équation (88.a) que la permittivité est complexe. Ses parties (réelle et imaginaire) peuvent s'exprimer sous la forme [127] :

$$\varepsilon_{metal} = \varepsilon_{réel} + i\varepsilon_{imaginaire} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (88.b)$$

A.2. L'équation de Helmholtz

Ce modèle est basé sur les équations de Maxwell [198]. On considère un milieu linéaire, isotrope et non magnétique. Les 4 équations sont alors :

La loi de Gauss : $\nabla \cdot \vec{D} = \rho$ (90)

L'équation Maxwell – Thomson : $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ (91)

L'équation Maxwell – Faraday – Lenz : $\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ (92)

La loi d'Ampère : $\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ (93)

Avec :

- le courant de déplacement \vec{D} (en A.m⁻².s, appelé aussi induction électrique, champ de déplacement électrique ou densité de flux électrique)
- la densité de charge ρ (en C.m⁻³ dans le cas d'une densité volumique)
- le champ magnétique \vec{B} (en Tesla = kg.s⁻².A⁻¹, sa terminologie dépend du système utilisé, appelé aussi induction magnétique)

- le champ magnétique \vec{H} (en $A.m^{-1}$, sa terminologie dépend du système utilisé, appelé aussi l'excitation magnétique)
- le champ électrique \vec{E} (en $V.m^{-1}$)
- le courant de charge \vec{J} (en $A.m^{-2}$).

Dans un milieu linéaire, \vec{D} peut être exprimé sous la forme :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (94)$$

avec la permittivité du vide $\varepsilon_0 (= 8,85.10^{-12} F.m^{-1})$.

Les champs magnétiques \vec{B} et \vec{H} sont reliés par l'équation :

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \quad (95)$$

avec la perméabilité magnétique du vide $\mu_0 (= 4\pi.10^{-7} kg.m.A^{-2}.s^{-2})$ et la perméabilité effective du milieu μ .

On peut exprimer le champ magnétique \vec{H} en fonction du champ électrique \vec{E} en combinant les équations (93) et (94) et en supposant un courant de charge \vec{J} nul :

$$\nabla \times \vec{H} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (96)$$

Inversement, on peut aussi exprimer le champ électrique \vec{E} avec le champ magnétique \vec{H} en combinant les équations (92) et (95) :

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (97)$$

On peut alors obtenir (98) :

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \vec{E} &= \nabla \times \left(-\mu_0 \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right) \\ \nabla \times \nabla \times \vec{E} &= -\mu_0 \mu \frac{\partial \nabla \times \vec{H}}{\partial t} \\ \nabla \times \nabla \times \vec{E} &= -\mu_0 \mu \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \end{aligned} \quad (98)$$

On va maintenant utiliser les identités (99) :

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \vec{E} &= \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} \\ \nabla \cdot (\varepsilon \vec{E}) &= \vec{E} \cdot \nabla \varepsilon - \varepsilon \nabla \cdot \vec{E} \end{aligned} \quad (99)$$

avec ces identités, avec l'équation (94) et sans stimuli externes ($\nabla \cdot \vec{D} = 0$), (98) devient :

$$\begin{aligned} \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} &= \nabla \left(\frac{\nabla \cdot (\varepsilon \vec{E})}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon} \vec{E} \cdot \nabla \varepsilon \right) \\ \nabla \left(-\frac{1}{\varepsilon} \vec{E} \cdot \nabla \varepsilon \right) + \nabla^2 \vec{E} &= -\mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \end{aligned} \quad (100)$$

Cette équation est appelée équation de Helmholtz. Toutes les composantes du champ électrique devront la satisfaire.

La vitesse de la lumière est obtenue par $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$. Pour des variations négligeables de ϵ sur des petites distances, l'équation de Helmholtz devient :

$$\nabla^2 \vec{E} = -\frac{\mu \epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (101)$$

Les solutions obtenues sont ensuite harmonisées en utilisant des conditions périodiques satisfaisantes.

A.3. L'équation d'onde

Afin de rendre l'équation de Helmholtz (101) plus pratique pour la description d'ondes propagatrices confinées, nous allons prendre en compte la dépendance temporelle du champ soit :

$$\vec{E}(r, t) = E(r)e^{-i\omega t}$$

et l'inclure dans (101), ce qui conduit à :

$$\nabla^2 \vec{E} + k_0^2 \mu \epsilon \vec{E} = 0 \quad (102)$$

où $k_0 = \omega/c$ est le vecteur de propagation d'une onde dans le vide.

Nous allons maintenant définir une géométrie de propagation. Pour un système de coordonnées cartésiennes, on considère une propagation selon l'axe x sans variation dans la direction y (Figure 119). Le plan $z = 0$ coïncide avec l'interface contenant les ondes propagatrices. Celles-ci peuvent maintenant être décrites par :

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}(z)e^{i\beta x} \quad (103)$$

Le paramètre $\text{Re}(\beta)$ est appelé constante de propagation et correspond à la vitesse de phase de l'onde dans la direction x. La partie imaginaire $\text{Im}(\beta)$ correspond à l'atténuation des champs à la propagation selon x. L'équation (103) insérée dans (102) donne :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z)}{\partial z^2} = (\mu \epsilon k_0^2 - \beta^2) \vec{E} \quad (104)$$

Une équation similaire existe pour le champ magnétique \vec{H} .

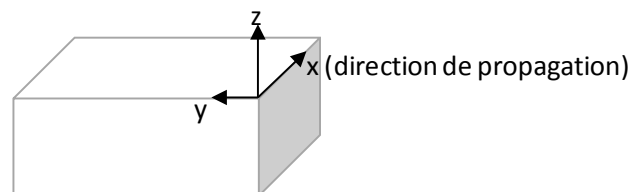


Figure 119. Définition de la géométrie de propagation pour le modèle d'un plasmon de surface sur une interface plane.

Nous devons maintenant trouver des expressions explicites de chaque composante du champ électromagnétique (\vec{E} et \vec{H}). Pour cela, nous allons utiliser les équations (92) et (93) tout en gardant la dépendance temporelle ($\frac{\delta}{\delta t} = -i\omega$) afin d'arriver à :

$$\frac{\delta \vec{E}_z}{\delta y} - \frac{\delta \vec{E}_y}{\delta z} = i\omega\mu_0\mu\vec{H}_x \quad (105.a)$$

$$\frac{\delta \vec{E}_x}{\delta z} - \frac{\delta \vec{E}_z}{\delta x} = i\omega\mu_0\mu\vec{H}_y \quad (105.b)$$

$$\frac{\delta \vec{E}_y}{\delta x} - \frac{\delta \vec{E}_x}{\delta y} = i\omega\mu_0\mu\vec{H}_z \quad (105.c)$$

$$\frac{\delta \vec{H}_z}{\delta y} - \frac{\delta \vec{H}_y}{\delta z} = -i\omega\epsilon_0\epsilon\vec{E}_x \quad (105.d)$$

$$\frac{\delta \vec{H}_x}{\delta z} - \frac{\delta \vec{H}_z}{\delta x} = -i\omega\epsilon_0\epsilon\vec{E}_y \quad (105.e)$$

$$\frac{\delta \vec{H}_y}{\delta x} - \frac{\delta \vec{H}_x}{\delta y} = -i\omega\epsilon_0\epsilon\vec{E}_z \quad (105.f)$$

On suppose une propagation le long de l'axe x ($\delta/\delta x = i\beta$) et homogène suivant y ($\delta/\delta y = 0$). Les équations (105) se simplifient alors :

$$\frac{\delta \vec{E}_y}{\delta z} = -i\omega\mu_0\mu\vec{H}_x \quad (106.a)$$

$$\frac{\delta \vec{E}_x}{\delta z} - i\beta\vec{E}_z = i\omega\mu_0\mu\vec{H}_y \quad (106.b)$$

$$i\beta\vec{E}_y = i\omega\mu_0\mu\vec{H}_z \quad (106.c)$$

$$\frac{\delta \vec{H}_y}{\delta z} = i\omega\epsilon_0\epsilon\vec{E}_x \quad (106.d)$$

$$\frac{\delta \vec{H}_x}{\delta z} - i\beta\vec{H}_z = -i\omega\epsilon_0\epsilon\vec{E}_y \quad (106.e)$$

$$i\beta\vec{H}_y = -i\omega\epsilon_0\epsilon\vec{E}_z \quad (106.f)$$

Ce système permet d'obtenir 2 ensembles de solutions correspondant aux propriétés de polarisation des ondes qui se propagent : les modes magnétiques transverses (TM ou p), où seules les composantes \vec{E}_x , \vec{E}_z et \vec{H}_y ne sont pas nulles, et les modes électriques transverses (TE ou s), où ce sont les composantes \vec{H}_x , \vec{H}_z et \vec{E}_y qui ne sont pas nulles.

Pour la polarisation TM, le système d'équation (106) peut être réduit aux expressions (106.d) et (106.f), soit en exprimant \vec{E} en fonction de \vec{H} :

$$E_x = \frac{1}{i\omega\epsilon_0\epsilon} \frac{\delta H_y}{\delta z} \quad (107.a)$$

$$E_z = -\frac{\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon} H_y \quad (107.b)$$

En remplaçant \vec{E}_x et \vec{E}_z dans (106.b) par les expressions (107.a) et (107.b), on obtient l'équation d'onde pour la polarisation TM :

$$\frac{\partial^2 \vec{H}_y}{\partial z^2} + (\mu \varepsilon k_0^2 - \beta^2) \vec{H}_y = 0 \quad (107.c)$$

De la même manière pour la polarisation TE, le système (106) peut être réduit aux équations (106.a) et (106.c), qui exprimant \vec{H} en fonction de \vec{E} sont :

$$\vec{H}_x = \frac{1}{i\omega\mu_0\mu} \frac{\delta \vec{E}_y}{\delta z} \quad (108.a)$$

$$\vec{H}_z = -\frac{\beta}{\omega\mu_0\mu} \vec{E}_y \quad (108.b)$$

Ces 2 équations (108), placées dans l'équation (106.e), nous donnent l'expression de l'équation d'onde pour la polarisation TE :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}_y}{\partial z^2} + (\mu \varepsilon k_0^2 - \beta^2) \vec{E}_y = 0 \quad (108.c)$$

B. Protocoles expérimentaux

B.1. Dépôts métalliques organisés par lithographie de microbilles

Dans cette thèse, la majorité des dépôts de nanoparticules métalliques a été réalisée par évaporation sous vide. Cette technique permet un faible contrôle de la structuration des nanoparticules via le contrôle de l'épaisseur et du recuit ultérieur (Figure 120). Les morphologies obtenues sont décrites aux paragraphes 2.1.3.1 (Figure 69) et 2.2.4 (Figure 116). La compréhension théorique de phénomènes utilisant de telles structures est compliquée par l'aspect aléatoire des dépôts de NPs obtenues. Au contraire, des dépôts à structure périodique seraient plus facilement modélisables et la comparaison des résultats théorie-expérience en serait facilitée.

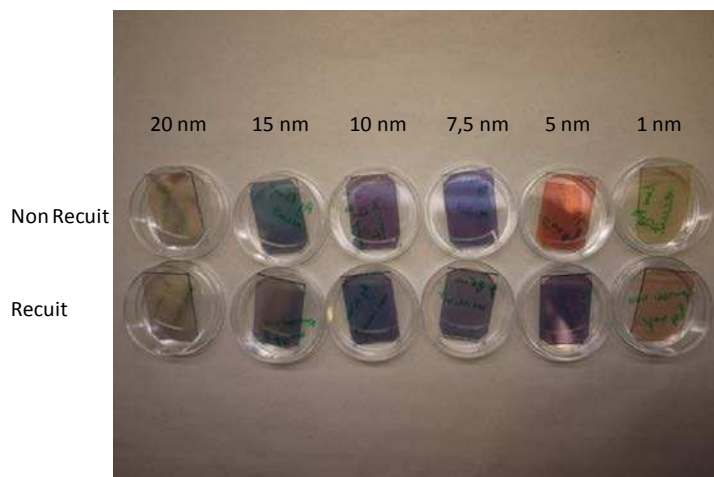


Figure 120. Photographie d'échantillons verre/Ag recuits (ligne du bas) à 200°C pendant 10 minutes ou non recuits (ligne du haut) et dont l'épaisseur d'argent varie entre 1 et 20 nm.

La réalisation de structures périodiques ou organisées sur de grandes surfaces se révèle généralement coûteuse et/ou lente (Electron Beam Lithography, Focused Ion-Beam Lithography, X Ray Lithography...). Nous proposons ici une méthode simple, rapide, bon marché et pouvant être envisagée sur de grandes surfaces d'application.

B.1.1. Techniques de dépôt de microbilles de polystyrène

Nous avons alors souhaité réaliser quelques structures métalliques périodiques en employant une méthode de masquage par billes de polystyrène. La méthode appelée lithographie par microsphères (ou nanosphères) consiste à déposer des billes de polystyrène ou de silice sur un substrat hydrophile. Ces billes s'auto-assemblent en un réseau périodique et du métal peut alors être évaporé afin de remplir les interstices entre les billes diélectriques. Ces dernières sont ensuite dissoutes afin d'obtenir un réseau métallique périodique.

Pour déposer les microbilles sur un substrat, nous avons tout d'abord relevé quelques techniques dans la littérature scientifique :

- le Drop-Coating [199,200] qui consiste à déposer les billes et à laisser l'auto-assemblage s'effectuer par séchage. Cette technique fonctionne pour de petites surfaces

- Le Dip-Coating (trempage d'un substrat) ou le Spin-Coating (tournette ou enduction centrifuge) [201]

- la méthode "Langmuir Blodgett" (analogue à un système Dip Coating), où le substrat est plongé perpendiculairement à la surface dans un volume composé d'eau et de microbilles. Des lames en surface viennent ensuite compresser les billes sur le substrat que l'on retire à vitesse constante [202,203]

- la méthode "Floating-transferring" (Figure 121) qui consiste à créer un film de microbilles à la surface d'un bain dans lequel est plongé l'échantillon. Une fois le film formé, l'échantillon est retiré progressivement du bain avec un léger angle de manière à permettre le transfert du film de billes à la surface de l'échantillon [204,205]

- Une autre technique consiste à déposer le mélange billes/solvant à la surface d'un échantillon. Les billes sont ensuite étalées par une lame se déplaçant à une hauteur contrôlée de la surface (typiquement une valeur proche de la taille des billes). La lame étale ainsi les billes pour ne conserver qu'une seule monocouche [206]. Cette technique est à rapprocher de la technique "Dr Blade" utilisée pour l'étalement de l'encre dans des systèmes d'impression par rotogravure. Un "détournement" de cette technique a été utilisé dans cette thèse (Figure 122) au sein de laquelle la lame est remplacée par un objet cylindrique comme la pointe d'une aiguille ou le corps d'une pipette pasteur. La force exercée contrôle l'étalement des billes qui vont ensuite s'auto-assembler lors du séchage de la solution.

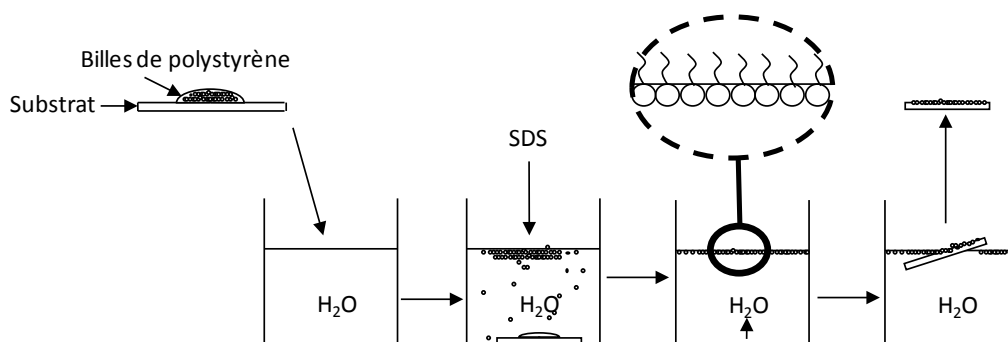


Figure 121. Schéma du dépôt d'une couche de bille de polystyrène par "Floating-transferring" (SDS = Sodium Dodecyl Sulfate).

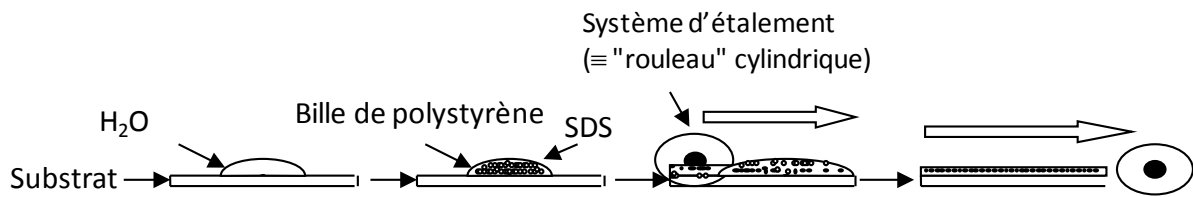


Figure 122. Schéma du dépôt d'une couche de bille de polystyrène par étalement.

Le dépôt des billes est réalisé sur un substrat hydrophile. Des particules de polystyrène (1 μm de diamètre) ont été utilisées à partir d'une solution colloïdale achetée chez Sigma-Aldrich. Pour faciliter le dépôt, un mélange d'eau et de surfactant (Lauryl Sulfate de Sodium ou Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) est utilisé. Ce dernier modifie la tension superficielle entre 2 surfaces. Il est composé de molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différentes, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire. Cette structure leur donne la capacité d'abaisser l'énergie libre aux interfaces. La concentration de surfactant utilisé doit être contrôlée car si elle est trop élevée, la tension de surface devient suffisamment basse pour que le surfactant commence à s'agglomérer sous forme de micelles. C'est la "critical micelle concentration" (= CMC) (remarque : la tension de surface ne diminue plus lorsque la CMC est dépassée). Ces micelles permettent d'isoler un solvant organique de l'eau (par exemple : c'est le principe utilisé dans la lessive, pour isoler le gras de l'eau) mais peut entraîner la formation involontaire de multicouches de billes de polystyrène.

B.1.2. Les réalisations

Nous avons employé la dernière technique décrite (Figure 122). Une concentration de SDS égale à 1/10ème de la solution colloïdale de polystyrène diluée à 10 % en masse dans de l'eau est utilisée. Les billes ont été déposées sur du verre (Figure 123) et sur de l'ITO (Figure 124). Sur la dernière figure, des ménisques d'eau apparaissent entre certaines billes. Or, le SDS, qui est un tensio-actif fort, permet d'améliorer la compacité du réseau de bille. L'auto-organisation de ce type de réseau pourrait être due à un effet de tension superficielle.

Les images permettent de vérifier la présence de larges zones (plusieurs centaines de micromètres carrés) de billes sous forme de monocouches. Un arrangement en maille hexagonale des billes est observé. Trois types de défauts peuvent être visualisés :

- l'absence locale d'une bille
- une dislocation de plaque
- une superposition de billes sous forme d'empilements.

Les résultats présentent une faible reproductibilité et des tests très récents menés par un autre doctorant Alexandre Sangar ont montré que le traitement de l'ITO par UV-Ozone (pour rendre la surface de celui-ci plus hydrophile) permet une bien meilleure répartition des billes.

Après dépôt de ces microbilles de polystyrène, de l'argent est évaporé de façon à remplir les interstices entre les billes. Ces dernières sont ensuite dissoutes; pour cela plusieurs solvants peuvent être utilisés (tetrahydrofuran (THF), éthanol, toluène, dichlorométhane...). Il ne reste alors plus que les

nanostructures métalliques organisées. Des essais ont été réalisés sur des substrats en verre ou d'ITO et avec des billes de polystyrène de 1 μm ou de 500 nm (Figure 125). L'étude préliminaire que nous avons entamé pour obtenir des dépôts métalliques structurés est poursuivie maintenant par Alexandre Sangar dans le cadre de l'ANR CARIOCA (CARTographie Optique ChAmp proche : Applications aux dispositifs photovoltaïques) coordonnée par Alexandre Merlen. Ils exploitent actuellement une technique de dépôt de billes dérivée, dite méthode "Langmuir-Blodgett", qui permet un dépôt plus homogène des billes de polystyrène (qui peuvent être remplacées par de la silice) sur de grandes surfaces (supérieures à plusieurs centimètres carrés).

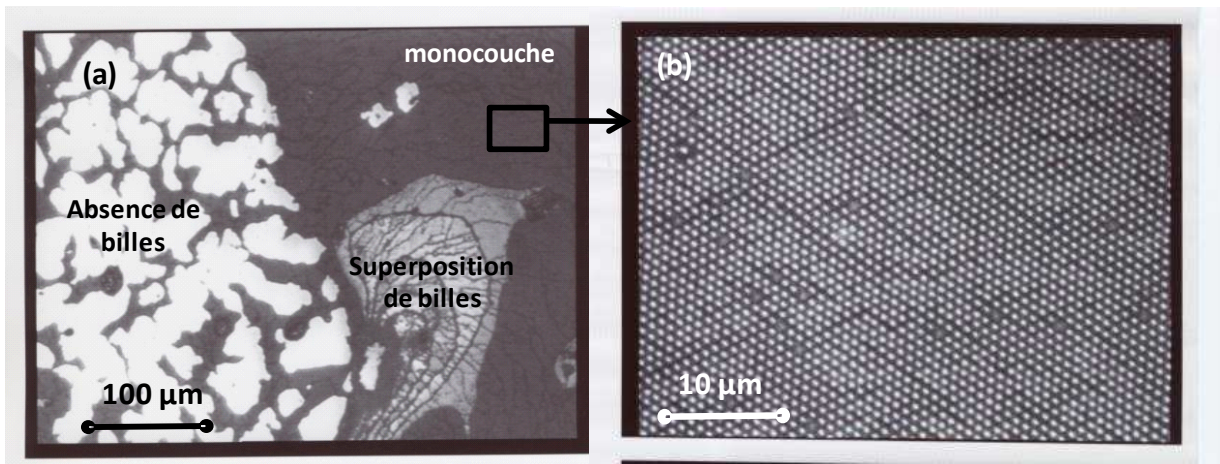


Figure 123. Image en microscopie optique d'un dépôt de billes de polystyrène sur du verre (a) d'une région de l'échantillon contenant deux défauts (absence et superposition de billes) et (b) une monocouche.

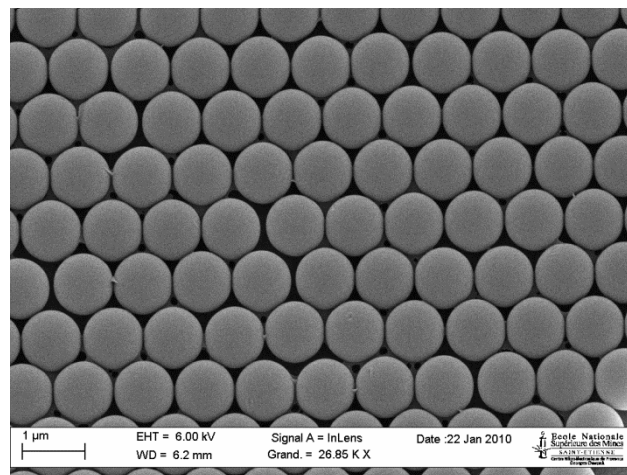


Figure 124. Image MEB de la morphologie de la couche de billes de polystyrène sur de l'ITO.

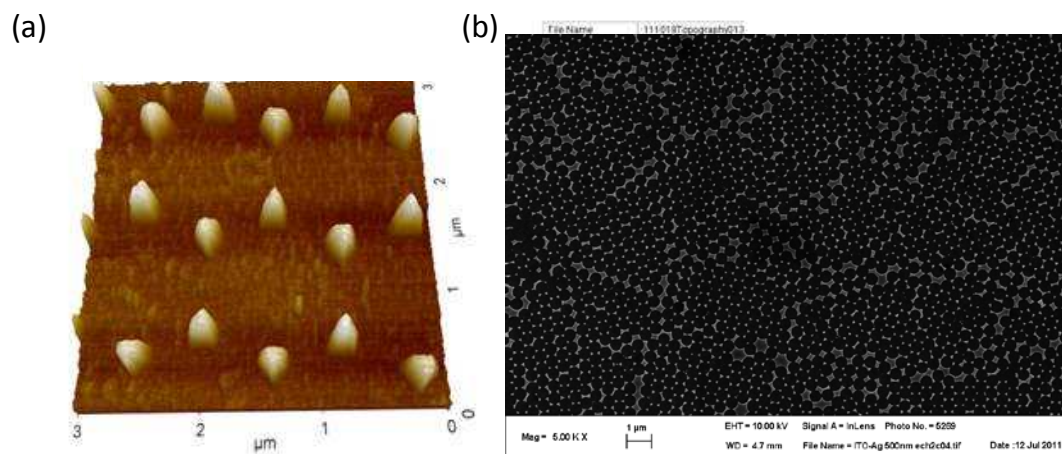


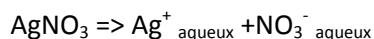
Figure 125. Images AFM d'un dépôt de NPs d'argent structuré obtenu par lithographie par billes de polystyrène de 1 μm sur du verre (a) et MEB par billes de polystyrène de 500 nm sur de l'ITO (b).

B.2. Synthèse de nanoparticules métalliques

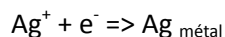
B.2.1. Principe

Dans le cadre de cette thèse, les particules métalliques ont été réalisées après dépôt par évaporation sous vide d'argent massif contenu dans un creuset (cf. chapitre 2). Nous avons aussi entamé un travail sur deux autres voies de réalisation de nanoparticules d'argent par synthèse chimique : synthèses par voie citrate à chaud et par voie citrate à froid, réalisées en collaboration avec Virginie Chevallier de l'équipe Nanostructuration de l'IM2NP à Toulon. Le but est d'avoir une maîtrise de la morphologie des particules d'argent en solution, pour pouvoir les incorporer dans une des couches d'une cellule solaire organique par mélange et augmenter l'absorption de la cellule par effet plasmon localisé. Nous nous sommes, en particulier, intéressés à des solutions de NPs aqueuses qui pourraient être mélangées avec le PEDOT:PSS et à des NPs en solution dans du chloroforme qui pourraient être mélangées avec le P3HT:PCBM.

Le principe est de former des atomes d'argent à partir de la réduction d'ions argent. Une solution initiale de nitrate d'argent dissous dans l'eau est utilisée :



Du citrate de sodium est utilisé en tant que réducteur pour la voie à chaud. Cependant, celui-ci n'est pas réducteur à température ambiante. Donc, pour une réduction à froid, nous l'avons remplacé par de l'acide ascorbique. Après mélange du réducteur et du nitrate d'argent dilué, un transfert électronique s'ensuit :



Les atomes d'argent se forment dès le début du mélange "réducteur – nitrate d'argent". La nucléation, qui est le phénomène suivant lequel apparaissent les premiers germes cristallins, produit en réponse à la sursaturation d'atomes d'argent dans la solution. Les particules vont ensuite croître et les tailles finalement obtenues seront déterminées par la concentration de stabilisant (rôle joué par le citrate de sodium).

Pour toutes les manipulations, les verreries ont été lavées à l'eau régale (30 % d'acide ascorbique et 70 % d'acide nitrique). L'eau régale étant toxique et dégageant de la chaleur, le nettoyage s'est effectué sous hotte aspirante.

B.2.2. Synthèse par voie citrate à chaud

B.2.2.1. Détail du procédé employé

Pour cette méthode de synthèse, nous avons utilisé un chauffage à reflux couplé à une plaque chauffante avec agitation magnétique (Figure 126). Le chauffage à reflux permet de récupérer la vapeur due à l'évaporation de la solution et ainsi, limite la variation en concentration de nitrate d'argent de la solution.

Une solution de nitrate d'argent de 125 ml et d'une concentration de 1 mM/l est placée dans le ballon. Cette solution a été obtenue via une solution commerciale de 1 M/l diluée grâce à la formule liant volume V et concentration C des solutions mère et fille :

$$V_{\text{solutionmère}} * C_{\text{solutionmère}} = V_{\text{solutionfille}} * C_{\text{solutionfille}}$$

La plaque chauffante est ensuite réglée à une température de 105°C. Le ballon est placé dans un bain d'huile de silicone afin de répartir la chaleur sur les parois du ballon. L'huile de silicone est préférée à l'eau car sa température d'ébullition est d'environ 250°C contrairement à l'eau dont sa température est d'environ 100°C.

On attend ensuite que la solution de nitrate d'argent bouillonne (environ 2 heures).

Nous avons réalisé une solution de citrate de sodium de 50 ml de volume (V) et de 34,4 mM/l de concentration (C). Le poids molaire (M) de la poudre de citrate de sodium utilisée est de 290,066 g/mol, la masse m prise était alors de 0,501 g. Cette dernière est obtenue grâce à

$$m = C.M.V$$

déduite des 2 expressions :

$$n = m/M \text{ et } C = n/V$$

Nous avons rajouté 2,5 ml de cette solution de citrate de sodium dans le ballon, goutte à goutte.

Puis, la solution est remuée pendant une dizaine de minutes et une coloration jaune apparaît. Le chauffage est alors arrêté et la solution laissée sous agitation pendant 1 heure.

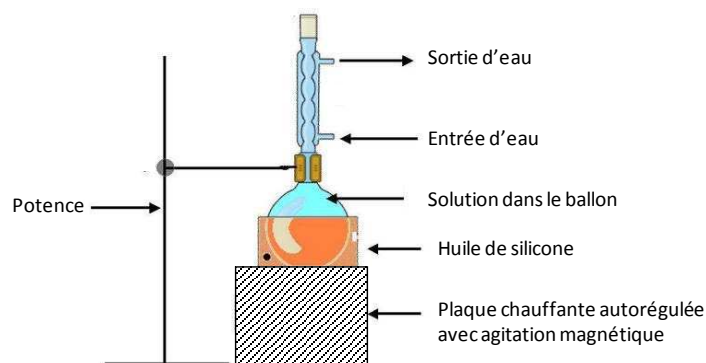


Figure 126. Schéma du système utilisé pour la synthèse par voie citrate à chaud.

B.2.2.2. Résultats

Le contenu de la solution a été caractérisé par MET. Pour l'observation, des grilles TEM en cuivre ont été utilisées. Une membrane de carbone a été évaporée sur du verre puis transférée sur la grille afin de servir de collant. Une goutte de la solution est déposée sur la grille. L'ensemble grille de cuivre + membrane de carbone constitue le support pour l'analyse TEM qui est faite après séchage de la solution.

Quelques images obtenues sont présentées à la Figure 27. La diversité des formes est importante : quasi-sphérique, pyramidale et filaire. Les tailles sont aussi très variables : entre 10 et 100 nm avec une moyenne autour de 55 nm.

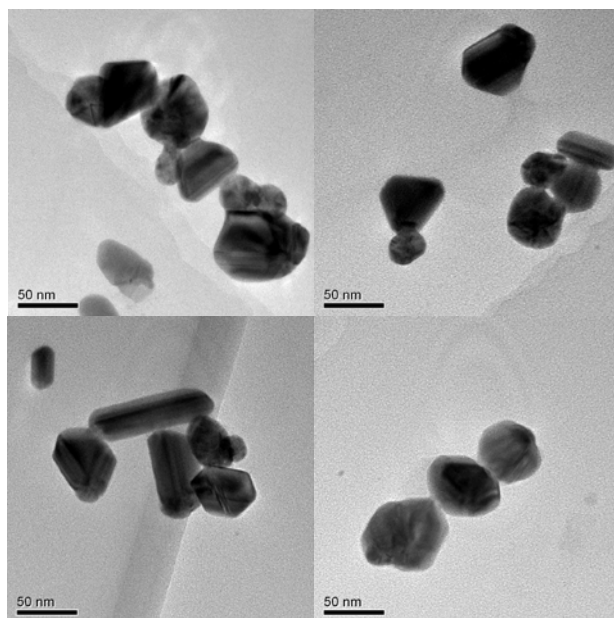


Figure 127. Visualisation MET des particules d'argent d'une solution obtenue par voie citrate à chaud.

B.2.3. Synthèse par voie citrate à froid

B.2.2.1. Détail du procédé employé

Nous avons préparé une solution d'acide ascorbique (0,6 mM/l) et de citrate de sodium (3 mM/l) de 250 ml. La masse molaire du citrate de sodium utilisé en poudre est de 290,066 g/mol et celui de l'acide ascorbique est de 176,12 g/mol. Les masses à prélever étaient donc de 0,21 g pour le citrate de sodium et de 0,026 g pour l'acide ascorbique (Figure 128).

Nous avons versé 8 ml de cette solution dans un tube à essai. Nous avons alors préparé 2 solutions pour lesquelles nous avons augmenté le pH respectivement à 8,5 et 9,5 par l'ajout d'une ou plusieurs gouttes(s) d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration de 0,1 M/l.

Les deux tubes à essai ont été déposés dans un bain-marie sur une plaque chauffante à 30°C (Figure 129). Lorsque la solution atteint 30°C, 80 µl de nitrate d'argent de concentration de 0,1 M/l est versé dans chaque tube à essai. La couleur de la solution change alors, passant du transparent au rouge-brun. La solution est enfin laissée dans le bain-marie à 30°C pendant 15 minutes, puis retirée de ce dernier.

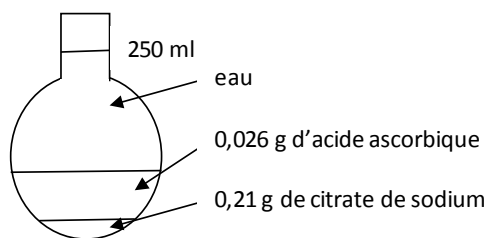


Figure 128. Solution de citrate de sodium et d'acide ascorbique.

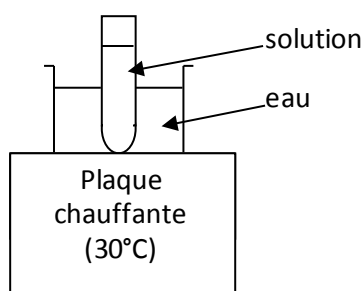


Figure 129. Schéma de la synthèse par voie citrate à froid.

B.2.2.2. Résultats

La solution de pH 8,5 (Figure 130) et la solution de pH 9,5 (Figure 131) ont été caractérisées par MET. La synthèse de particules via la voie à froid a fourni essentiellement des particules quasi-sphériques. Cependant, des agglomérats de particules ont aussi été observés (Figure 130 (droite) et la Figure 131 (droite)).

Le diamètre moyen des particules obtenues via la solution de pH 8,5 est de 33,8 nm et le diamètre moyen des particules obtenues via la solution de pH 9,5 est de 26 nm. La répartition de taille est comprise entre 15 et 65 nm pour le pH 8,5 et 10 et 55 nm pour le pH 9,5. Nous avons donc une diminution du diamètre moyen lors de l'augmentation du pH.

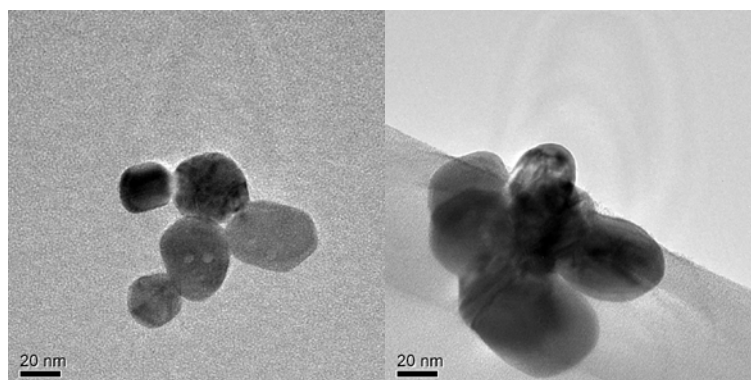


Figure 130. Visualisation MET des particules d'argent d'une solution obtenue par voie citrate à froid avec un pH 8,5.

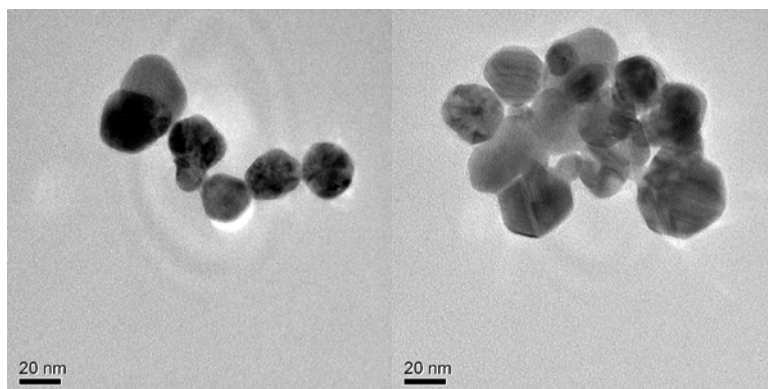


Figure 131. Visualisation MET des particules d'argent d'une solution obtenue par voie citrate à froid avec un pH 9,5.

B.2.4. Transfert des particules d'argent en solution aqueuse vers du chloroforme

Des nanoparticules d'argent ont été synthétisées dans de l'eau via une voie citrate à chaud. Il est alors possible d'envisager de mélanger une solution aqueuse de NPs d'argent avec du PEDOT:PSS (diluée dans de l'eau). Nous nous sommes ensuite intéressés à la possibilité de transfert des NPs dans une solution de chloroforme, solvant pouvant être utilisé avec du P3HT:PCBM. Des essais ont été menés grâce à un agent de transfert du type "oleylamine" [207]. Une solution de 1 ml de chloroforme contenant 0,2 ml d'oleylamine est préparée et mélangée à la solution aqueuse d'argent. L'eau et le chloroforme ne sont pas miscibles et le chloroforme se retrouve au dessous de l'eau. Après quelques heures, le chloroforme a pris une couleur jaune et l'eau est devenue transparente (alors qu'elle était jaune avant le mélange). Le chloroforme jauni est ensuite extrait avec une pipette et analysé par MET (Figure 132). De nombreuses NPs sont à nouveau présentes et elles semblent s'arranger entre-elles sans trop se superposer.

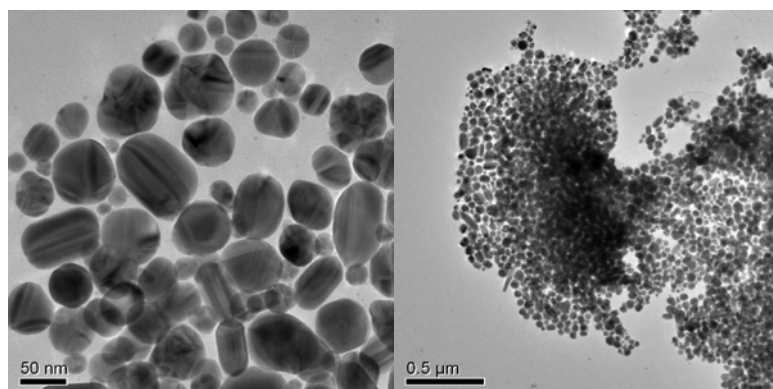


Figure 132. Visualisation MET de nanoparticules d'argent préparés par voie citrate à chaud après transfert d'une solution aqueuse vers du chloroforme grâce à de l'Oleilamine comme agent de transfert.

Nous avons ensuite essayé de les intégrer dans une matrice de polymère transparent diluable dans du chloroforme pour pouvoir caractériser la couche solide par spectrométrie. Pour cela, nous avons utilisé du PMMA (Polyméthacrylate de méthyle).

La solution obtenue de chloroforme + NPs d'Ag (s_{NPs}) est mélangée dans une solution chloroforme + PMMA (s_{PMMA}) en utilisant quatre ratios volumiques ($s_{\text{NPs}}/s_{\text{PMMA}}$) : 0,1:1, 0,2:1, 0,5:1, 1:1. Un dépôt a été effectué avec simplement 0,25 ml de la solution sur un substrat en verre. Les échantillons sont ensuite recuits à 60°C pendant 4 heures. On peut noter que les concentrations 0,5:1 et 1:1 ont donné des couches d'aspect extérieur rugueux, tandis que les deux autres avaient un aspect extérieur lisse.

Des mesures de réflexion et de transmission sont effectuées via une sphère intégrante, pour en déduire l'absorption (Figure 133). Un pic d'absorption à $\lambda \approx 420$ nm est de plus en plus marqué lorsque la concentration en NPs métalliques augmente. Le PMMA est un matériau non absorbant avec un indice réel égal à 1,492 dans le visible [208]. D'après la condition de résonance dipolaire (formule 56), la longueur d'onde de résonance de particules sphériques d'Ag dans le PMMA se situe à $\lambda \approx 415$ nm. La largeur de ce pic est liée à la distribution importante en forme et en taille des NPs (Figure 132). Le pic observé est ainsi révélateur de la présence de NPs d'argent réparties dans la couche de PMMA.

Il est donc possible d'envisager de mélanger prochainement une solution de NPs d'argent diluée dans du chloroforme avec du P3HT:PCBM, offrant ainsi une nouvelle solution d'intégration des NPs dans une cellule solaire organique.

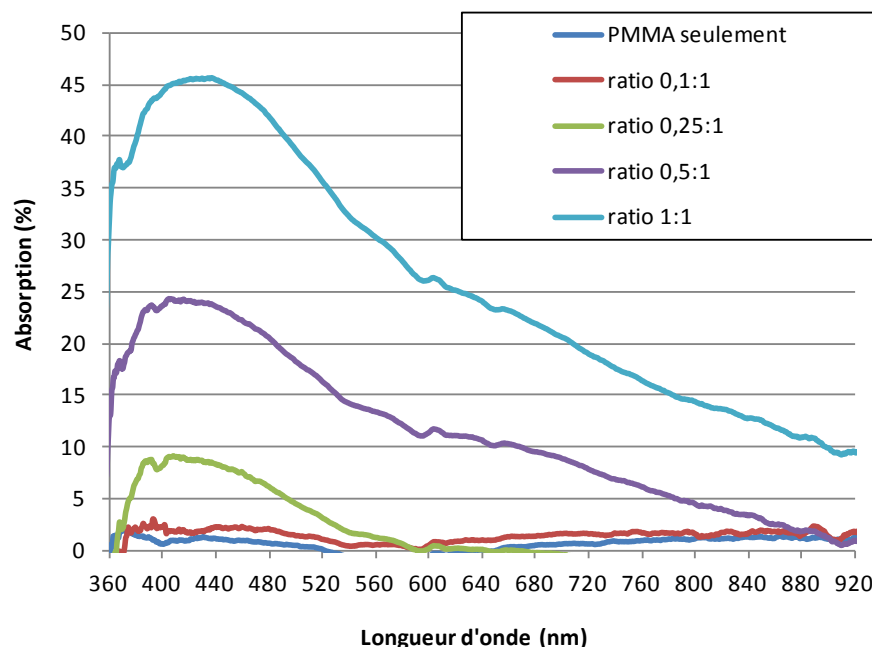


Figure 133. Mesure spectrale de l'absorption d'une couche composée d'un mélange NPs d'argent + PMMA pour quatre ratios volumiques différents : 0,1:1, 0,25:1, 0,5:1 et 1:1, et pour une couche de PMMA sans NPs.

C. Structures plasmoniques pour la caractérisation d'une hétérojonction de volume organique par spectroscopie Raman exaltée de surface

C.1. La spectroscopie Raman et la spectroscopie Raman exaltée de surface

En 1928 apparaissent plusieurs articles de C.V. Raman qui dévoilent l'existence d'un nouveau type d'émission radiative qui portera plus tard son nom : la diffusion Raman [209,210]. En effet, le rayonnement émis par une particule est majoritairement de la même énergie que la lumière incidente (diffusion Rayleigh), mais une faible partie possède une énergie différente due à des modes de vibrations dans le réseau (diffusion Raman) (Figure 135).

La présence de NPs métalliques peut augmenter la sensibilité de la mesure de la diffusion Raman grâce à l'augmentation du champ électromagnétique à l'interface métal/diélectrique [211] ou par un effet de transfert de charge entre la surface métallique et la molécule sonde adsorbée [212]. Ce type de spectroscopie amplifiée est appelée spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS - Figure 135) [103]. Dans le domaine des cellules solaires organiques plasmoniques, le SERS peut nous aider à mesurer l'augmentation du champ électromagnétique dans les couches adjacentes aux NPs, à distinguer l'effet champ proche de l'effet diffusant, voire à cartographier les nanodomains de l'hétérojonction si le réseau métallique est organisé.

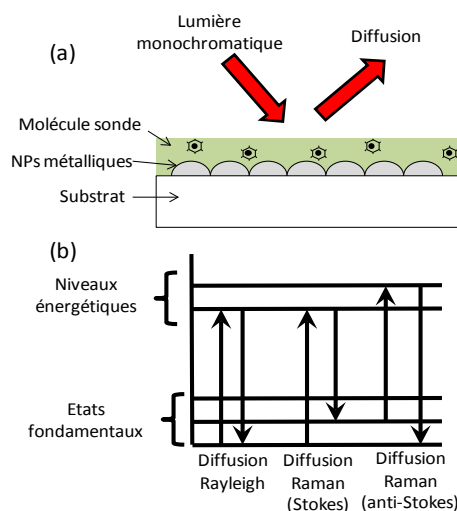


Figure 134. (a) Illustration du concept de mesure SERS. Les diffusions Raman (Stokes et anti-Stokes) et la diffusion Rayleigh sont illustrées dans (b). Si les niveaux énergétiques correspondent aux états excités de la molécule, il y a un effet Raman en résonance (SERRS), sinon ces niveaux correspondent à des niveaux énergétiques virtuels (SERS).

C.2. Etude SERS appliquée aux cellules solaires organiques

[213,214]

C.2.1. Effet du substrat SERS

Une étude essentielle concerne l'impact du substrat sur la réponse SERS d'une molécule sonde de type rhodamine, colorant traditionnellement utilisé comme molécule sonde en spectroscopie Raman. Pour cela, une couche très fine de 6 nm d'or a été évaporée à 10^{-6} Torr sur 2 types de substrats : du verre et du silicium. Ces substrats ont ensuite été plongés dans une solution de R18 (octadecylrhodamine B) de concentration 10^{-4} mol/l.

Les analyses Raman ont été réalisées grâce à un système Renishaw InVia, à une longueur d'onde de 514,5 nm, avec une puissance incidente comprise entre 10-20 μ W et sur une surface de 1 μ m². La longueur d'onde de 514,5 nm correspond à une transition électronique de la molécule sur son spectre d'absorption visible (Figure 136). A cette longueur d'onde a été effectué du SERRS (Surface Enhanced Resonant Raman Spectroscopy). Cependant, le changement de substrat entraîne une très forte variation du signal Raman (Figure 136(b)). Comme la résonance plasmon dépend du milieu environnant, il est possible que cette variation soit aussi liée à des interactions chimiques ou à des propriétés de mouillage différentes. Des mesures AFM ont confirmé que la surface de l'échantillon de silicium était moins rugueuse que celle en verre.

Pour vérifier l'influence du substrat sur la résonance plasmon de ce type de réseau métallique, nous avons alors effectué des calculs FDTD. Nous avons donc modélisé un réseau de nano-dômes d'or de 15 nm de diamètre, de 7,5 nm de hauteur et de 20 nm de période placé sur 3 types de substrat : silicium, verre et silicium oxydé. Nous avons cartographié la distribution du champ électrique à 514,5 nm (Figure 137). Nous avons constaté que le champ électrique est plus intense dans le cas du substrat en verre, ce qui confirme les résultats expérimentaux. Le substrat a donc un effet déterminant sur la réponse Raman d'une molécule.

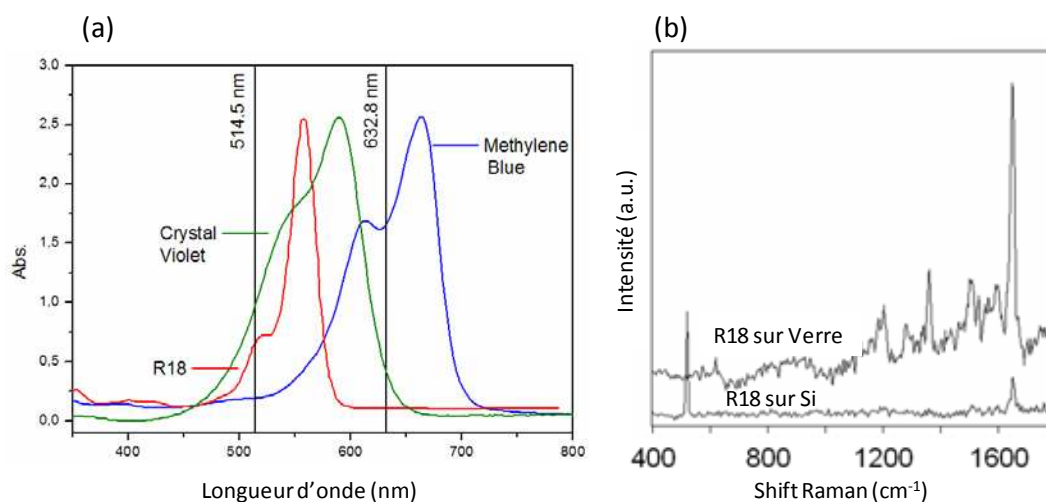


Figure 135. (a) Absorption optique du R18 et (b) spectre Raman du R18 sur des nanoparticules d'or déposées sur une surface en verre ou en silicium pour une longueur d'onde de 514,5 nm.

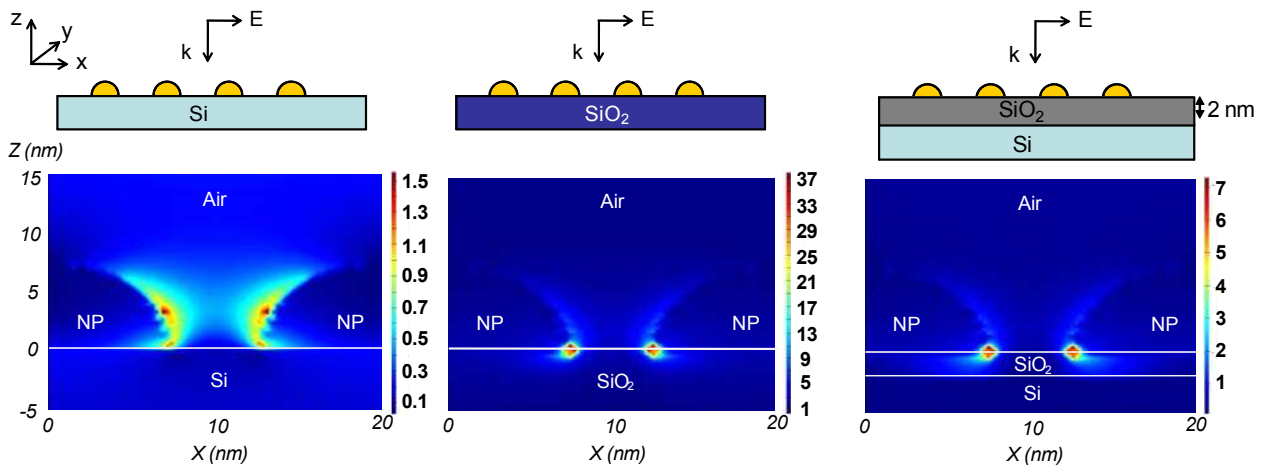


Figure 136. Simulation FDTD de la distribution du champ électromagnétique à $\lambda = 514,5$ nm de nanoparticules d'or sur (gauche) un substrat de silicium, (centre) un substrat de verre et (droite) un substrat de silicium oxydé. La distance entre les particules est de 5 nm et leur diamètre de 15 nm.

C.2.2. Perspectives de la technique SERS pour les cellules solaires organiques

Nous avons vu au paragraphe 2.1.3.1 qu'une structure plasmonique pouvait améliorer l'absorption d'une couche organique. Nous avons repris ces structures constituées d'un dépôt de 5 nm d'argent sur ITO et d'une hétérojonction de volume de P3HT:PCBM de 90 nm d'épaisseur (mesurée à l'AFM) et nous les avons caractérisées par spectroscopie Raman. Pour cela, nous utilisons un spectromètre Horiba Jobin-Yvon HR800 avec deux raies lasers d'excitation à 514,5 et 632,8 nm. Le faisceau laser est concentré sur la surface via un objectif x50 et une puissance de 1 μ W.

Les spectres Raman de ces différentes structures (Figure 138) et pour les deux longueurs d'onde d'analyse présentent deux "pics" d'intensité. Le premier à 1375 cm^{-1} correspond à la vibration due à l'étirement de la liaison C-C du P3HT et le second à 1450 cm^{-1} est associé à la vibration de la double liaison C=C de l'anneau thiophène du P3HT [215,216]. A $\lambda = 514,5$ nm, le coefficient d'extinction du P3HT est de 0,793 et celui du PCBM est de 0,08, tandis qu'à $\lambda = 632,8$ nm, le coefficient d'extinction du P3HT est de 0,22 et celui du PCBM est de 0,021. Cette forte différence d'absorption optique des deux matériaux explique pourquoi aucun mode lié au PCBM n'est observé.

Il est intéressant de rappeler qu'à $\lambda = 632$ nm, l'absorption globale de la structure contenant des particules recuites est inférieure à celle de la structure contenant des particules non recuites (Figure 70). Cependant, ceci ne préjuge pas de l'efficacité de l'effet plasmon localisé après recuit sur l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM. On remarque d'ailleurs ici que le signal Raman de la structure contenant des nanoparticules métalliques recuites est amplifié par rapport aux deux autres structures.

On constate que l'exaltation du signal Raman est plus forte pour une longueur d'onde de 632,8 nm que pour celle de 514,5 nm.

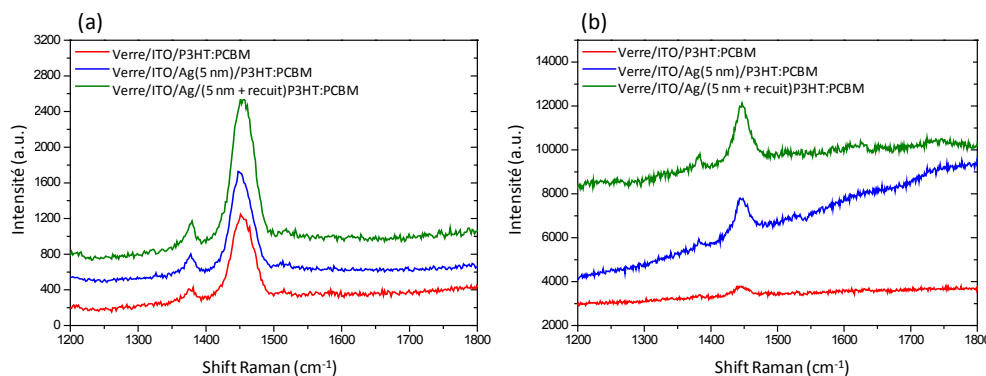


Figure 137. Spectres Raman de structures plasmoniques verre/ITO/P3HT:PCBM (rouge), verre/ITO/Ag (5 nm)/P3HT:PCBM (bleu) et verre/ITO/Ag (5 nm recuit)/P3HT:PCBM pour deux longueurs d'onde d'excitation (a) 514,5 nm et (b) 632,8 nm. La ligne de base est décalée afin d'améliorer la lisibilité des tracés.

Afin d'interpréter cette amplification du signal Raman en présence de NPs, nous avons réalisé des calculs FDTD sur des structures géométriquement similaires proches de celles réalisées expérimentalement mais régulièrement distribuées (Figure 139). Des nano-dômes de 20 nm de base, espacés de 30 nm (simulant l'architecture observée sur la Figure 69) et de 5 nm de hauteur (épaisseur de l'argent déposée) sont considérés sur une surface d'ITO et intégrés dans une couche de 90 nm de P3HT:PCBM. Des modélisations de la densité de puissance normalisée sont effectuées à deux longueurs d'onde de la source d'éclairage : 514 et 632 nm (Figure 140).

À $\lambda = 514$ nm, le maximum de densité de puissance normalisée (environ 2, Figure 140(a)) est inférieur au maximum obtenu à $\lambda = 632$ nm (environ 16, Figure 140(b)), ce qui explique pourquoi le signal Raman mesuré est plus intense à $\lambda = 632$ nm qu'à 514 nm.

D'après la formule (7) (cf. §1.2.2), la puissance dissipée est proportionnelle au champ électrique au carré, de même pour l'absorption. En calculant l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM pour une structure sans NPs et pour une structure avec NPs, on obtient une augmentation de l'absorption intrinsèque au P3HT:PCBM de 1 % à 514 nm et de 46,7 % à 632 nm. Ces résultats suggèrent donc fortement que l'augmentation du signal Raman puisse être liée à l'absorption du P3HT:PCBM (P3HT en l'occurrence).

C.3. Conclusion

Dans une première partie, nous avons ainsi vu l'influence de la nature d'un substrat sur la réponse SERS d'une molécule sonde.

Dans une seconde partie, nous avons montré que la réponse Raman dépend de la longueur d'onde d'excitation et de l'absorption de la molécule sonde à cette longueur d'onde. Comme le P3HT et le PCBM ont des spectres d'absorption différents, en sélectionnant la longueur d'onde d'excitation, il serait possible de distinguer les domaines organiques, puis de les cartographier en résolution optique (on pourrait obtenir une résolution nanométrique en configuration TERS – Tip-Enhanced Raman Spectroscopy [217,218]). Des structures contenant des particules d'argent ont donné une réponse Raman amplifiée par rapport à une structure sans particule. Des calculs FDTD ont confirmé le lien entre

l'augmentation de la réponse Raman et celle du champ électromagnétique local. L'analyse Raman peut donc constituer un outil efficace pour la détection de l'effet plasmon localisé induit par une structure plasmonique.

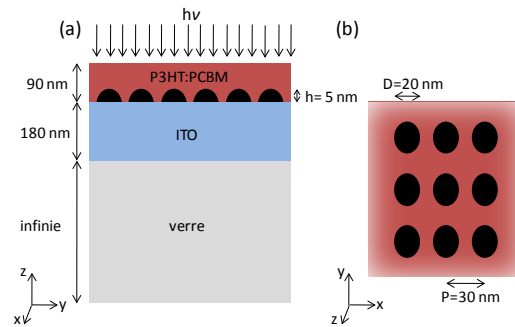


Figure 138. Schéma de la configuration considérée pour la modélisation : NPs en forme de dôme ellipsoïdal répartis selon un réseau 2D intégré dans une couche organique, et déposés sur un substrat verre/ITO.

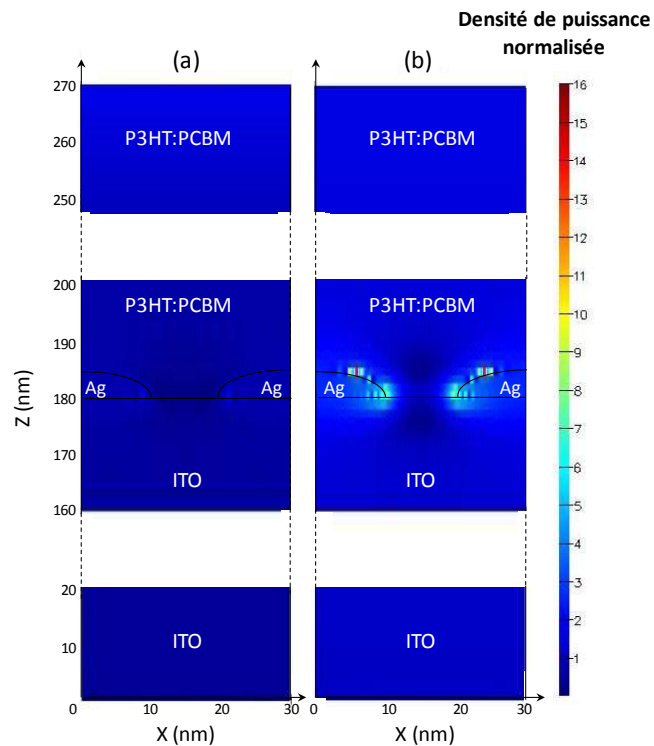


Figure 139. Distribution spatiale de la densité de puissance normalisée pour deux longueurs d'onde d'excitation : (a) 514 nm et (b) 632 nm.

Bibliographie

- [1] EIA, "Annual Energy Outlook" (2007).
- [2] Krebs, F.C., "Polymer Photovoltaics: A Practical Approach", SPIE Press Book (2008).
- [3] Caumon, P., Deschamps, T., Magaud, M., Marty, G., "Rapport d'ambassade / Consulat général de France à San Francisco". Californie (2012).
- [4] ENERPLAN, "Le photovoltaïque: un marché à très fort potentiel pour positionner la France dans les leaders mondiaux du secteur" (2008).
- [5] EPIA, "Global market outlook for photovoltaics until 2013" (2009).
- [6] Rivière, G., "Développements d'outils de caractérisations opto-électriques multi-échelles pour les dispositifs photovoltaïques organiques", Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille, Marseille (2012).
- [7] Yu, L., Lany, S., Kykyneshi, R., Jieratum, V., Ravichandran, R., Pelatt, B., Altschul, E., Platt, H.A.S., Wager, J.F., Keszler, D.A., Zunger, A., "Iron chalcogenide photovoltaic absorbers", **Adv. Energy Mater.** 1(5), 748-753 (2011).
- [8] NREL, "2010 Solar Technologies Market Report". Golden, Colorado (2011).
- [9] Heliatek, <http://www.heliatek.com/>, <http://www.heliatek.com/?p=1923&lang=en> (avril 2012).
- [10] Kearns, D., Calvin, M., "Photovoltaic effect and photoconductivity in laminated organic systems", **J. Chem. Phys.** 29, 950-952 (1958).
- [11] Kallmann, H., Pope, M., "Photovoltaic Effect in organic crystals", **J. Chem. Phys.** 30, 585-587 (1959).
- [12] Bradley, A., Hammes, J. P., "Photoconductivity in Thin Organic Films", **J. Electrochem. Soc.** 110(6), 543-548 (1963).
- [13] Ghosh, A.K., Feng, T., "Merocyanine organic solar cells", **J. Appl. Phys.** 49, 5982-5989 (1978).
- [14] Tang, C.W., "2-Layer organic photovoltaic", **Appl. Phys. Lett.** 48, 183-185 (1986).
- [15] Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A.J., Wudl, F., "Photoinduced electron transfert from a conductive polymer to Buckminsterfullrene", **Science** 258(5087), 1474-1476 (1992).
- [16] 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, 1789-1791 (1995).
- [17] Wienk, M.M., Kroon, J.M., Verhees, W.J.H., Knol, J., Hummelen, J.C., Van Hal, P.A., Janssen, R.A.J., "Efficient methano[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells", **Angew. Chem. Int. Ed.** 42(29), 3371-3375 (2003).
- [18] Lenes, M., Wetzelaer, G.-J.A.H., Kooistra, F.B., Veenstra, S.C., Hummelen, J.C., Blom, P.W.M., "Fullerene bisadducts for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells", **Adv. Mater.** 20(11), 2116-2119 (2008).

- [19] Ross, R.B., Cardona, C.M., Guldi, D.M., Sankaranarayanan, S.G., Reese, M.O., Kopidakis, N., Peet, J., Walker, B., Bazn, G.C., Van Keuren, E., Holloway, B.C., Drees, M., "Endohedral fullerenes for organic photovoltaic devices", **Nature Materials** 8, 208-212 (2009).
- [20] He, Y., Chen, H.-Y., Hou, J., Li, Y., "Indene-C60 bisadduct: a new acceptor for high-performance polymer solar cells", **J. Am. Chem. Soc.** 132, 1377-1382 (2010).
- [21] Roman, L.S., Mammo, W., Pettersson, L.A.A., Andersson, M.R., Inganäs, O., "High quantum efficiency polythiophene/C60 photodiodes", **Adv. Mater.** 10(10), 774-777 (1998).
- [22] Heeger, A. J., "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials", **J. Phys. Chem. B** 105(36), 8475-8491 (2001).
- [23] Dittmer, J.J., Lazzaroni, R., Leclère, Ph., Moretti, P., Granström, M., Petritsch, K., Marseglia, E.A., Friend, R.H., Brédas, J.L., Rost, H., Holmes, A.B., "Crystal network formation in organic solar cells", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 61, 53-61 (2000).
- [24] Derbal, H., "Cellules solaires photovoltaïques plastiques nanostructurées", Thèse de Doctorat, Université d'Angers, Angers (2009).
- [25] Brabec, C., Dyalonov, V., Scherf, U., "Organic Photovoltaics : Materials, Device Physics and Manufacturing Technologies", Wiley-VCH (2009).
- [26] Yang, X., Loos, J., Veenstra, S.C., Verhees, W.J.H., Wienk, M.M., Kroon, J.M., Michels, M.A., Janssen, R.A.J., "Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells", **Nano Lett.** 5(4), 579-583 (2005).
- [27] Shaheen, S., Brabec, C.J., Sariciftci, N.S., Padinger, F., Fromherz, T., Hummelen, J.C., "2.5% efficient organic plastic solar cells", **Appl. Phys. Lett.** 78(6), 841-843 (2001).
- [28] Brabec, C.J., Shaheen, S.E., Winder, C., Sariciftci, N.S., Denk, P., "Effect of lif/metal electrodes on the performance of plastic solar cells", **Appl. Phys. Lett.** 80(7), 1288-1290 (2002).
- [29] Peumans, P., Bulovic, V., Forrest, S.R., "Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes", **Appl. Phys. Lett.** 76(19), 2650-2652 (2000).
- [30] Padinger, F., Rittberger, R.S., Sariciftci, N.S., "Effects of postproduction treatment on plastic solar cells", **Adv. Funct. Mater.** 13, 85-88 (2003).
- [31] Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., "Solar cell efficiency tables (version 39)", **Prog. Photovolt: Res. Appl.** 20, 12-20 (2012).
- [32] 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", **Adv. Mater.** 18, 789-794 (2006).
- [33] Kim, J.Y., Lee, K., Coates, N.E., Moses, D., Nguyen, T.-Q., Dante, M., Heeger, A.J., "Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing", **Science** 317, 222-225 (2007).
- [34] Hau, S.K., Yip, H.L., Jen, A.K.-Y., "A review on the development of the inverted polymer solar cell architecture", **Polymer Reviews** 50, 474-510 (2010).
- [35] Hains, A.W., Marks, T.J., "High-efficiency hole extraction/electron-blocking layer to replace poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) in bulk-heterojunction polymer solar cells", **Appl. Phys. Lett.** 92, 023504-3 (2008).

- [36] Lee, K., Kim, J. Y., Park, S. H., Kim, S. H., Cho, S., Heeger, A. J., "Air-stable polymer electronic", **Adv. Mater.** 19, 2445-2249 (2007).
- [37] 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", **Adv. Mater.** 18, 572-576 (2007).
- [38] Yip, H.-L., Hau, S. K., Baek, N. S., Ma, H., Jen, A. K.-Y., "Polymer solar cells that use self-assembled monolayer modified ZnO/Metals as cathodes", **Adv. Mater.** 20, 2376-2382 (2008).
- [39] 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", **Appl. Phys. Lett.** 91, 113520-3 (2007).
- [40] Polyera, <http://www.polyera.com/>, <http://www.polyera.com/newsflash/polyera-achieves-world-record-organic-solar-cell-performance> (Fevrier 2012).
- [41] Hiramoto, M., Suezaki, M., Yokoyama, M., "Effect of thin gold interstitial-layer on the photovoltaic properties of tandem organic solar cell", **Chem. Lett.** 3, 327 (1990).
- [42] Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, G., Brabec, C.J., "Organic tandem solar cells: A review", **Energy Environ. Sci.** 2, 347-363 (2009).
- [43] Heliatek, <http://www.heliatek.com/>, <http://www.heliatek.com/?p=1346&lang=en> (Decembre 2011).
- [44] NREL, <http://www.nrel.gov/>, <http://www.nrel.gov/news/press/2012/1801.html> (Fevrier 2012).
- [45] Monestier, F., "Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques", Thèse de doctorat, Université Paul Cezanne, Marseille (2008).
- [46] Myers, D.R., Emery, K., Gueymard, Ch., "Revising and validating spectral irradiance reference standards for photovoltaic performance", **ASES/ASME Solar 2002**(NREL/CP-560-32284) (mai 2002).
- [47] Monestier, F., Simon, J.J., Torchio, P., Escoubas, L., Flory, François, Bailly, S., De Bettignies, R., Guillerez, S., Defranoux, C., "Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 91(5), 405-410 (2007).
- [48] Yang, C.-M., Wu, C.H., Liao, H.-H., Lai, K.-Y., Cheng, H.-P., Horng, S.-F., "Enhanced photovoltaic response of organic solar cell by singlet-to-triplet exciton conversion", **Appl. Phys. Lett.** 90, 133509-3 (2007).
- [49] Xu, Z., Hu, B., "Photovoltaic processes of singlet and triplet excited states in organic solar cells", **Adv. Funct. Mater.** 18, 2611-2617 (2008).
- [50] Pandey, A.K., Nunzi, J.M., Ratier, B., Moliton, A., "Size effect on organic optoelectronics devices: Example of photovoltaic cell efficiency", **Physics Letters A** 372, 1333-1336 (2008).
- [51] Brédas, J.-L., Norton, J.E., Cornil, J., Coropceanu, V., "Molecular understanding of organic solar cells: the challenges", **Acc. Chem. Res.** 11, 1691-1699 (2009).
- [52] Hwang, I.-W., XU, Q.-H., Soci, C., Chen, B., Jen, A.K.-Y., Moses, D., Heeger, A.J., "Ultrafast spectroscopic study of photoinduced electron transfer in an oligo(thienylenevinylene):fullerene composite", **Adv. Funct. Mater.** 17, 563-568 (2007).
- [53] Blom, P.W.M., Mihailetschi, V.D., Koster, L.J.A., Markov, D.E., "Device physics of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells", **Adv. Mater.** 19, 1551-1566 (2007).

- [54] Mathieu, H., Fanet, H., "*Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*", DUNOD (2009).
- [55] Heimel, G., Romaner, L., Zojer, E., Bredas, J.-L., "*The interface energetics of self-assembled monolayers on metals*", **Acc. Chem. Res.** 41(6), 721-729 (2008).
- [56] Escoubas, L., Simon, J.J., Torchio, P., Duché, D., Vedraïne, S., Vervisch, W., Le Rouzo, J., Flory, F., Rivière, G., Yeabiyo, G., Derbal, H., "*Bringing some photonic structures for solar cells to the fore*", **Appl. Opt.** 50(9), C329-C339 (2011).
- [57] Rim, S.-B., Zhao, S., Scully, S.R., McGehee, M.D., Peumans, P., "*An effective light trapping configuration for thin-film solar cells*", **Appl. Phys. Lett.** 91, 243501-1 (2007).
- [58] Bisconti, R., Ossenbrink, H.A., "*Optical modelling of silicon cells in spherical shape*", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 48, 1-6 (1997).
- [59] Liu, J., Namboothiry, M.A.G., Carroll, D.L., "*Fiber-based architectures for organic photovoltaics*", **Appl. Phys. Lett.** 90, 063501-3 (2007).
- [60] Liu, J., Namboothiry, M.A.G., Carroll, D.L., "*Optical geometries for fiber-based organic photovoltaics*", **Appl. Phys. Lett.** 90, 133515-3 (2007).
- [61] Vervisch, W., Rivière, G., Vedraïne, S., Biondo, S., Torchio, P., Duché, D., Simon, J.J., Escoubas, L., "*Optical-electrical simulation of organic solar cells: Influence of light trapping by photonic crystal and ZnO spacer on electrical characteristics*", **J. Appl. Phys.** 111, 094506 (2012).
- [62] Bermel, P., Luo, C., Zeng, L., Kimerling, L.C., Joannopoulos, J.D., "*Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals*", **Opt. Express** 15(25), 16986-17000 (2007).
- [63] Duché, D., Drouard, E., Simon, J.J., Escoubas, L., Torchio, Ph., Le Rouzo, J., Vedraïne, S., "*Light harvesting in organic solar cells*", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 95(1), S18-S25 (2010).
- [64] Duché, D., "*Structure photoniques pour le solaire organique: Modélisation et Expérimentations*", Thèse de doctorat, Université Paul Cezanne, Marseille (2010).
- [65] Berthier, S., Charron, E., Da Silva, A., "*Determination of the cuticle index of the scales of the iridescent butterfly *Morpho menelaus**", **Optics Communications** 228, 349-356 (2003).
- [66] Raether, H., "*Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*", Springer-Verlag (1986).
- [67] Museum, British, www.britishmuseum.org, http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx.
- [68] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., Higgitt, C., "*The lycurgus cup – a roman nanotechnology*", **Gold Bulletin** 40(4), 270-277 (2007).
- [69] Verger, L., Hagege, S., "*Les nanocomposites aux Etats-Unis : vers une émergence des premières applications*", Ambassade de France aux Etats-Unis (2004).
- [70] José-Yacamán, M., Rendón, L., Arenas, J., Serra Puche, M. C., "*Maya blue paint: an ancient nanostructured material*", **Science** 273(5272), 223-225 (1996).
- [71] Stockman, M.I., "*Nanoplasmonics: The physics behind the applications*", **Physics Today** 64, 39-44 (Fevrier 2011).
- [72] Nature, <http://www.nature.com>, <http://www.nature.com/news/2003/030623/full/news030623-17.html> (2003).

-
- [73] Faraday, M., "The bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light", **The Royal Society** 147, 145-181 (1857).
- [74] Mie, G., "Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler Metallösungen", **Annalen der physik**(3), 378-445 (1908).
- [75] Langmuir, I., "Oscillations in ionized gases", **PNAS** 14(8), 627-637 (1928).
- [76] Mott-Smith, H. M., "History of "Plasmas"", **Nature** 233, 219 (1971).
- [77] Tonks, L., Langmuir, I., "Oscillations in ionized gases", **Phys. Rev.** 33, 195-211 (1929).
- [78] Pines, D., Bohm, D., "A collective description of electron interactions: II. Collective vs individual particle aspects of the interactions", **Phys. Rev.** 85(2), 338-353 (1952).
- [79] Pines, D., "Collective energy losses in solids", **Rev. Mod. Phys.** 28(3), 184-199 (1956).
- [80] Ruthermann, G., "Discrete energy losses of electrons of medium velocity on passage through thin foils", **Ann. Phys.** 2, 113 (1948).
- [81] Lang, W., "Geschwindigkeitsuerluste mittleschneller elektronen keine durchgang durch dinne metallfolien", **Optik** 3, 233 (1948).
- [82] Bohm, D., Gross, E.P., "Theory of plasma oscillations. A. Origin of medium-like behavior B. Excitation and damping of oscillations", **Phys. Rev.** 75(12), 1851-1876 (1949).
- [83] Ritchie, R.H., "Plasma losses by fast electrons in thin films", **Phys. Rev.** 106(5), 874-881 (1957).
- [84] Powell, C.J., Swan, J.B., "Origin of the characteristic electron energy losses in magnesium", **Phys. Rev.** 116(1), 81-83 (1959).
- [85] Powell, C.J., Swan, J.B., "Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Aluminum", **Phys. Rev.** 115(4), 869-875 (1959).
- [86] Stern, E.A., Ferrell, R.A., "Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas", **Phys. Rev.** 120(1), 130-136 (1960).
- [87] Otto, A., "Eine neue methode der anregung nichtstrahlender oberflächenplasmaschwingungen", **Phys. Status Solidi B** 26, K99-K101 (1968).
- [88] Kretschmann, E., "Die bestimmung optischer konstanten von metallen durch anregung von oberflächenplasmaschwingungen", **Z. Phys.** 241, 313-324 (1971).
- [89] Epstein, H.A., "Nanotechnology in cosmetic products", **Skinmed** 9(2), 109-110 (2011).
- [90] Maier, S.A., "Plasmonics: Fundamentals and Applications", Springer (2007).
- [91] Polman, A., "Plasmonics applied", **Science** 322, 868-869 (2008).
- [92] Bozhevolnyi, S., "Plasmonic: Nanoguides and circuits", Pan Stanford Publishing (2009).
- [93] Brongersma, M.L., Kik, P.G., , "Surface Plasmon Nanophotonics", Springer Series in Optical Sciences 131 (2007).
- [94] Huang, X., El-Sayed, M.A., "Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy", **Journal of Advanced Research** 1, 13-28 (2010).
- [95] Petryayeva, E., Krull, U.J., "Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review", **Analytica Chimica Acta** 706, 8-24 (2011).
- [96] Okamoto, K., Niki, I., Shvartser, A., Narukawa, Y., Mukai, T., Scherer, A., "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells", **Nature Materials** 3, 601-605 (2004).
-

- [97] Ebbesen, T.W., Lezec, H.J., Ghaemi, H.F., Thio, T., Wolff, P.A., "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays", **Nature** 391, 667-669 (1998).
- [98] Oulton, R.F., Sorger, V.J., Zentgraf, T., Ma, R.M., Gladden, C., Dai, L., Bartal, G., Zhang, X., "Plasmon lasers at deep subwavelength scale", **Nature** 461, 629-632 (2009).
- [99] Krasavin, A.V., Zheludev, N.I., "Active plasmonics: Controlling signals in Au/Ga waveguide using nanoscale structural transformations", **Appl. Phys. Lett.** 84(8), 1416-1418 (2003).
- [100] Zhang, S., Genov, D.A., Wang, Y., Liu, M., Zhang, X., "Plasmon-induced transparency in metamaterials", **Phys. Rev. Lett.** 101, 047401 (2008).
- [101] Knight, M., Sobhani, H., Nordlander, P., Halas, N., "Photodetection with active optical antennas", **Science** 332, 702-704 (2011).
- [102] McNay, G., Eustace, D., Smith, W.E., Faulds, K., Graham, D., "Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS): A Review of Applications", **Applied Spectroscopy** 65(8), 825-837 (2011).
- [103] Le Ru, E., Etchegoin, P., "Principle of surface enhanced raman spectroscopy and related plasmonic effects", Elsevier (2009).
- [104] Hu, H., Ma, C., Liu, Z., "Plasmonic dark field microscopy", **Appl. Phys. Lett.** 96, 113107 (2010).
- [105] Atwater, H.A., Polman, A., "Plasmonics for improved photovoltaic devices", **Nature Materials** 9, 205-213 (2010).
- [106] Chen, W.P., Chen, J.M., "Investigation of surface plasmon dispersion", Martin Marietta Laboratories, Maryland (30 sept. 1980).
- [107] Anderson, L.M., "Solar energy converter using surface plasma waves", United States Patent, 4,483,778 (1984).
- [108] Deckman, H.W., "An optically enhanced photovoltaic device", European Application Publication, EP 0102204 A1 (1984).
- [109] Hayashi, S., Kozaru, K., Yamamoto, K., "Enhancement of photoelectric conversion efficiency by surface plasmon excitation: A test with an organic solar cell", **Solid State Communications** 79(9), 763-767 (1991).
- [110] 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", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 37, 337-348 (1995).
- [111] Westphalen, M., Kreibig, U., Rostalski, J., Lüth, H., Maissner, D., "Metal cluster enhanced organic solar cells", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 61, 97-105 (2000).
- [112] Rand, B.P., Peumans, P., Forrest, S., "Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters", **J. Appl. Phys.** 96(12), 7519-7526 (2004).
- [113] Schaadt, D.M., Feng, B., Yu, E.T., "Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles", **Appl. Phys. Lett.** 86, 063106 (2005).
- [114] Derkacs, D., Lim, S.H., Matheu, P., Mar, W., Yu, E.T., "Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles", **Appl. Phys. Lett.** 89, 093103 (2006).
- [115] Pillai, S., Catchpole, K.R., Trupke, T., Green, M.A., "Surface plasmon enhanced silicon solar cells", **J. Appl. Phys.** 101, 093105 (2007).

- [116] Kim, S.-S., Na, S.I., Jo, J., Kim, D.Y., Nah, Y.C., "Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles", **Appl. Phys. Lett.** 93, 073307 (2008).
- [117] Chen, X., Zhao, C., Rothberg, L., Ng, M.K., "Plasmon enhancement of bulk heterojunction organic photovoltaic devices by electrode modification", **Appl. Phys. Lett.** 93, 123302 (2008).
- [118] Morfa, A., Rowlen, K.L., Reilly III, T.H., Romero, M.J., van de Lagemaat, J., "Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics", **Appl. Phys. Lett.** 92, 013504 (2008).
- [119] Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L., Schatz, G.C., "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment.", **J. Phys. Chem. B** 107, 668-677 (2003).
- [120] Catchpole, K.R., Polman, A., "Design principles for particle plasmon enhanced solar cells", **Appl. Phys. Lett.** 93, 191113 (2008).
- [121] Chen, F.C., Wu, J.L., Lee, C.L., Hong, Y., Kuo, C.H., Huang, M.H., "Plasmonic-enhanced polymer photovoltaic devices incorporating solution-processable", **Appl. Phys. Lett.** 95, 013305 (2009).
- [122] Wu, J.L., Chen, F.C., Hsiao, Y.S., Chien, F.C., Chen, P., Kuo, C.H., Huang, M.H., Hsu, C.S., "Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells", **ACS Nano** 5(2), 959-967 (2011).
- [123] Bellessa, J., Bonnand, C., Plenet, J.C., Mugnier, J., "Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor", **Phys. Rev. Lett.** 93(3), 036404 (2004).
- [124] Fofang, T., Park, T.H., Neumann, O., Mirin, N.A., Nordlander, P., Halas, N.J., "Plexcitonic Nanoparticles: Plasmon-Exciton Coupling in Nanoshell-J-Aggregate Complexes", **Nano Lett.** 8(10), 3481-3487 (2008).
- [125] Sa-yakanit, V., Nithisoontorn, M., Sritrakool, W., "Path-Integral Theory of the Plasmaron", **Physica Scripta** 32, 334-340 (1985).
- [126] Bostwick, A., Speck, F., Seyller, T., Horn, K., Polini, M., Asgari, R., MacDonald, A.H., Rotenberg, E., "Observation of Plasmarons in Quasi-Freestanding Doped Graphene", **Science** 328, 999-1002 (2010).
- [127] Kreibig, U., Vollmer, M., "Optical properties of metal clusters", Springer Series in Materials Science (1995).
- [128] Goubau, G., "Surface waves and their application to transmission lines", **J. Appl. Phys.** 21, 1119 (1950).
- [129] Ecole polytechnique, Ecole supérieure de physique et de chimie industrielles, Filière PC, *Deuxième composition de physique, Réponse optique de nano-objets métalliques, question 1.4.3* 2010.
- [130] Catchpole, K.R., Polman, A., "Plasmonic solar cells", **Opt. Express** 26(16), 21793-21800 (2008).
- [131] Lim, S.H., Mar, W., Matheu, P., Derkacs, D., Yu, E.T., "Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from surface plasmon polaritons in gold nanoparticles", **J. Appl. Phys.** 101, 104309-7 (2007).
- [132] Taflove, A., Hagness, S.C., "Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, Third Edition", (2005).
- [133] Yee, K.S., "Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media", **IEEE Transactions on antennas and propagation** 14, 302-307 (1966).

- [134] Palik, E.D., "*Handbook of optical constants of solids. Volume 1*", Elsevier (1998).
- [135] Chirvase, D., Parisi, J., Hummelen, J.C., Dyakonov, V., "*Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer–fullerene composites*", **Nanotechnology** 15, 1317-1323 (2004).
- [136] Erb, T., Zhokhavets, U., Gobsch, G., Raleva, S., Stühn, B., Schilinsky, P., Waldauf, C., Brabec, C.J., "*Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells*", **Adv. Funct. Mater.** 15(7), 1193-1193 (2005).
- [137] Erb, T., Zhokhavets, U., Hoppe, H., Gobsch, G., Al-Ibrahim, M., Ambacher, O., "*Absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene blends in dependence on annealing temperature*", **Thin Solid Films** 511-512, 483-485 (2006).
- [138] Le, Q.T., Nüesch, F., Rothberg, L.J., Forsythe, E.W., Gao, Y., "*Photoemission study of the interface between phenyl diamine and treated indium–tin–oxide*", **Appl. Phys. Lett.** 75, 1357-1359 (1999).
- [139] Mason, M.G., Hung, L.S., Tang, C.W., Lee, S.T., Wong, K.W., Wang, M., "*Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices*", **J. Appl. Phys.** 86, 1688-1692 (1999).
- [140] Vedraïne, S., "*Amélioration de l'absorption de cellules photovoltaïques par effet plasmon localisé sur des nanoparticules métalliques*", Rapport de Master, IM2NP, Marseille (2009).
- [141] Duche, D., Torchio, P., Escoubas, L., Monestier, F., Simon, J.J., Flory, F., "*Improving light absorption in organic solar cells by plasmonic contribution*", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 93, 1377-1382 (2009).
- [142] Vedraïne, S., Torchio, Ph., Duché, D., Flory, F., Simon, J.-J., Le Rouzo, J., Escoubas, E., "*Intrinsic absorption of plasmonic structures for organic solar cells*", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 95, S57-S64 (2011).
- [143] Vedraïne, S., Torchio, Ph, Derbal-Habak, H., Flory, F., Brissonneau, V., Duché, D., Simon, J.-J., Escoubas, L., "*Plasmonic structures integrated in organic solar cells*", **Proc. of SPIE** 7772, 777219-6 (2010).
- [144] Torchio, Ph., "*Nanostructures plasmoniques pour cellules solaires organiques*", Dossier d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, Marseille (2011).
- [145] Bohren, C.F, Huffman, D.R., "*Absorption and scattering of light by small particles*", Inc, John Wiley & Sons (1998).
- [146] Matheu, P., Lim, S.H., Derkacs, D., McPheeters, C., Yu, E.T., "*Metal and dielectric nanoparticle scattering for improved optical absorption in photovoltaic devices*", **Appl. Phys. Lett.** 93, 113108 (2008).
- [147] Kim, K., Jung, B., Kim, J., Kim, W., "*Effects of embedding non-absorbing nanoparticles in organic photovoltaics on power conversion efficiency*", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 94(10), 1835-1839 (2010).
- [148] Nei de Freitas, J., Grova, I.R., Akcelrud, L.C., Arici, E., Sariciftci, N.S., Nogueira, A.F., "*The effects of CdSe incorporation into bulk heterojunction solar cells*", **J. Mater. Chem.** 20, 4845-4853 (2010).
- [149] Akimov, Y.A., Koh, W.S., Sian, S.Y., Ren, S., "*Nanoparticle-enhanced thin film solar cells: Metallic or dielectric nanoparticles?*", **Appl. Phys. Lett.** 96, 073111 (2010).
- [150] Mokkaṣpati, S., Beck, F.J., Polman, A., Catchpole, K.R., "*Designing periodic arrays of metal nanoparticles for light-trapping applications in solar cells*", **Appl. Phys. Lett.** 95, 053115 (2009).

-
- [151] Sakoda, K., "*Optical Properties of Photonic Crystals*", Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K (2001).
- [152] Joannopoulos, J.D., Johnson, S.G., Winn, J.N., Meade, R.D., "*Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*", Princeton University Press (2008).
- [153] Seassal, C., Park, Y., Fave, A., Drouard, E., Fourmond, E., Kaminski, A., Lemiti, M., Letartre, X., Viktorovitch, P., "*Photonic crystal assisted ultra-thin silicon photovoltaic solar cell*", **Proc. SPIE** 7002, 700207-8 (2008).
- [154] Nordlander, P., Oubre, C., Prodan, E., Li, K., Stockman, M.I., "*Plasmon hybridization in nanoparticle dimers*", **Nano Lett.** 4(5), 899-903 (2004).
- [155] Atay, T., Song, J.H., Nurmikko, A.V., "*Strongly interacting plasmon nanoparticle pairs: from dipole-dipole interaction to conductively coupled regime*", **Nano Lett.** 4(9), 1627-1631 (2004).
- [156] Merlen, A., Gadenne, V., Romann, J., Chevallier, V., Patrone, L., Valmalette, J.C., "*Surface enhanced Raman spectroscopy of organic molecules deposited on gold sputtered substrates*", **Nanotechnology** 20, 215705 (2009).
- [157] Domingo, C., Resta, V., Sanchez-Cortes, S., Garcia-Ramos, J.V., Gonzalo, J., "*Pulsed laser deposited Au nanoparticles as substrates for surface-enhanced vibrational spectroscopy*", **J. Phys. Chem. C** 111, 8149 (2007).
- [158] Rycenga, M., Cobley, C.M., Zeng, J., Li, W., Moran, C.H., Zhang, Q., Qin, D., Xia, Y., "*Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications*", **Chem. Rev.** 111, 3669-3712 (2011).
- [159] Yoon, W.J., Jung, K.Y., Liu, J., Duraisamy, T., Revur, R., Teixeira, F.L., Sengupta, S., Berger, P.R., "*Plasmon-enhanced optical absorption and photocurrent in organic bulk heterojunction photovoltaic devices using self-assembled layer of silver nanoparticles*", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 94, 128-132 (2010).
- [160] Jensen, T.R., Malinsky, M.D., Haynes, C.L., Van Duyne, R.P., "*Nanosphere lithography: tunable localised surface plasmon resonance spectra of silver nanoparticles*", **J. Phys. Chem. B** 104, 10549-10556 (2000).
- [161] Lei, Y., Chim, W.K., "*Shape and size control of regularly arrayed nanodots fabricated using ultrathin alumina masks*", **Chem. Mater.** 17, 580-585 (2005).
- [162] Sangar, A., Merlen, A., Torchio, P., Vedraïne, S., Flory, F., Escoubas, L., Patrone, L., Delafosse, G., Chevallier, V., Moyon, E., Hanbucken, M., "*Elaboration and characterization of large metallic nanodots arrays for organic thin film solar cells using anodic aluminum oxide templates*", **soumis dans Sol. Energy Mater. Sol. Cells** (2012).
- [163] Vedraïne, S., Gernigon, V., Torchio, Ph., Flory, F., Heiser, T., Leveque, P., Escoubas, L., "*Surface plasmon effect on metallic nanoparticles integrated in organic solar cells*", **Proc. SPIE** 8172, 81720G (2011).
- [164] Audinot, J.N., Lévêque, P., Bechara, R., Leclerc, N., Guillot, J., Migeon, H.N., Hadziioannou, G., Heiser, T., "*Characterization of P3HT/PCBM bulk heterojunction photovoltaic devices using advanced secondary ion mass spectrometry techniques*", **Surf. Interface Anal.** 42, 1010-1013 (2010).
-

- [165] Campoy-Quiles, M., Ferenczi, T., Agostinelli, T., Etchegoin, P.G., Kim, Y., Anthopoulos, T.D., Stavrinou, P.N., Bradley, D.D.C., Nelson, J., "Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends", **Nature Materials** 7, 158-164 (2008).
- [166] Nguyen, T.P., Renaud, C., Le Rendu, P., Yang, S.H., "Investigation of defects in organic semiconductors by charge based Deep Level Transient Spectroscopy (Q-DLTS)", **Phys. Status Solidi (c)** 6(8), 1856-1861 (2009).
- [167] Nüesch, F., Rothberg, L.J., Forsythe, E.W., Le, Q.T., Gao, Y., "A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide", **Appl. Phys. Lett.** 74(6), 880-882 (1999).
- [168] Song, W., So, S.K., Wang, D., Qiu, Y., Cao, L., "Angle dependent X-ray photoemission study on UV-ozone treatments of indium tin oxide", **Appl. Surf. Sci.** 177, 158-164 (2001).
- [169] Destruel, P., Bock, H., Séguy, I., Jolinat, P., Oukachmih, M., Bedel-Pereira, E., "Influence of indium tin oxide treatment using UV-ozone and argon plasma on the photovoltaic parameters of devices based on organic discotic materials", **Polymer International** 55, 601-607 (2006).
- [170] Armstrong, N.R., Carter, C., Donley, C., Simmonds, A., Lee, P., Brumbach, M., Kippelen, B., Domercq, B., Yoo, S., "Interface modification of ITO thin films: organic photovoltaic cells", **Thin Solid Films** 445, 342-352 (2003).
- [171] Wang, X., Ho, J.W., Yang, Q., Tam, H.L., Li, G.X., Cheah, K.W., Zhu, F., "Performance enhancement in organic photovoltaic devices using plasma-polymerized fluorocarbon-modified Ag nanoparticles", **Organic Electronics** 12, 1943-1947 (2011).
- [172] Toan Le, Q., Nüesch, F., Rothberg, L.J., Forsythe, E.W., Gao, Y., "Photoemission study of the interface between phenyl diamine and treated indium-tin-oxide", **Appl. Phys. Lett.** 75(10), 1357-1359 (1999).
- [173] Williams, C.D., Ovalle Robles, R., Zhang, M., Li, S., Baughman, R.H., Zakhidov, A.A., "Multiwalled carbon nanotube sheets as transparent electrodes in high brightness organic light-emitting diodes", **Appl. Phys. Lett.** 93, 183506 (2008).
- [174] Lewis, J., Grego, S., Chalamala, B., Vick, E., Temple, D., "Highly flexible transparent electrodes for organic light-emitting diode-based displays", **Appl. Phys. Lett.** 85(16), 3450-3452 (2004).
- [175] Johnev, B., Fostiropoulos, K., "Zinc-phthalocyaninetetraphosphonic acid as a novel transparent-conducting-oxide passivation for organic photovoltaic devices", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 92, 393-396 (2008).
- [176] Cattin, L., Dahou, F., Lare, Y., Morsli, M., Tricot, R., Houari, S., Mokrani, A., Jondo, K., Khelil, A., Napo, K., Bernède, J.C., "MoO₃ surface passivation of the transparent anode in organic solar cells using ultrathin films", **J. Appl. Phys.** 105, 034507 (2009).
- [177] Barnes, T.M., Bergeson, J.D., Tenent, R.C., Larsen, B.A., Teeter, G., Jones, K.M., Blackburn, J.L., van de Lagemaat, J., "Carbon nanotube network electrodes enabling efficient organic solar cells without a hole transport layer", **Appl. Phys. Lett.** 105, 034507 (2009).
- [178] Reilly III, T.H., Van de Lagemaat, J., Tenent, R.C., Morfa, A.J., Rowlen, K.L., "Surface-plasmon enhanced transparent electrodes in organic photovoltaics", **Appl. Phys. Lett.** 92, 243304 (2008).
- [179] Kang, M.G., Xu, T., Park, H.J., Luo, X., Guo, L.J., "Efficiency Enhancement of Organic Solar Cells Using Transparent Plasmonic Ag Nanowire Electrodes", **Adv. Mater.** 22, 4378-4383 (2010).
- [180] Macleod, H.A., "Thin-film optical filters", Bristol (1986).

-
- [181] Torchio, Ph, Gatto, A., Alvisi, M., Albrand, G., Kaiser, N., Amra, C., "High-reflectivity HfO_2/SiO_2 ultraviolet mirrors", **Appl. Opt.** 41(16), 3256-3261 (2002).
- [182] Dobrowolski, J.A., Li, L., Kemp, R.A., "Metal/dielectric transmission interference filters with low reflectance. 1. Design", **Appl. Opt.** 34(25), 5673-5683 (1995).
- [183] Fan, J.C.C., Bachner, F.J., "Transparent heat mirrors for solar-energy applications", **Appl. Opt.** 15(4), 1012-1017 (1976).
- [184] Jeong, J.A., Kim, H.K., "Low resistance and highly transparent ITO–Ag–ITO multilayer electrode using surface plasmon resonance of Ag layer for bulk-heterojunction organic solar cells", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 93(10), 1801-1809 (2009).
- [185] Sahu, D.R., Lin, S.Y., Huang, J.L., "Investigation of conductive and transparent Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer coatings by electron beam evaporation", **Thin Solid Films** 516, 4728-4732 (2008).
- [186] Mohamed, M.G., "Effects of Ag layer and ZnO top layer thicknesses on the physical properties of ZnO/Ag/Zno multilayer system", **J. Phys. Chem. Solids** 69, 2378-2384 (2008).
- [187] Guillén, C., Herrero, J., "Transparent conductive ITO/Ag/ITO multilayer electrodes deposited by sputtering at room temperature", **Optics Communications** 282, 574-578 (2009).
- [188] Park, H.K., Kang, J.W., Na, S.I., Kim, D.Y., "Characteristics of indium-free GZO/Ag/GZO and AZO/Ag/AZO multilayer electrode grown by dual target DC sputtering at room temperature for low-cost organic photovoltaics", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 93, 1994 (2009).
- [189] Leng, J., Yu, Z., Xue, W., Zhang, T., Jiang, Y., Zhang, J., Zhang, D., "Influence of Ag thickness on structural, optical, and electrical properties of ZnS/Ag/ZnS multilayers prepared by ion beam assisted deposition", **J. Appl. Phys.** 108, 073109 (2010).
- [190] Ryu, S.Y., Jo, S.J., Kim, C.S., Choi, S.H., Noh, J.H., Baik, H.K., Jeong, H.S., Han, D.W., Song, S.Y., Lee, K.S., "Transparent organic light-emitting diodes using resonant tunneling double barrier structures", **Appl. Phys. Lett.** 91, 093515 (2007).
- [191] Ohsaki, H., Tachibana, Y., "Low resistance AR stack including silver layer", **Thin Solid Films** 442, 153-157 (2003).
- [192] Nguyen, D.T., Vedraïne, S., Cattin, L., Torchio, P., Morsli, M., Flory, F., Bernède, J.C., "Effect of the thickness of the MoO_3 layers on optical properties of $MoO_3/Ag/MoO_3$ multilayer structures", **accepté dans J. Appl. Phys.** (2012).
- [193] Cattin, L., Morsly, M., Dahou, F., Yapi Abe, S., Khelil, A., Bernède, J.C., "Investigation of low resistance transparent $MoO_3/Ag/MoO_3$ multilayer and application as anode in organic solar cells", **Thin Solid Films** 518(16), 4560-4563 (2010).
- [194] Arya, K., Su, Z.B., Birman, J.L., "Localization of the surface plasmon polariton caused by random roughness and its role in surface-enhanced optical phenomena", **Phys. Rev. Lett.** 54(14), 1559-1562 (1985).
- [195] Stockman, M.I., "Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future", **Opt. Express** 19(22), 22029-22106 (2011).
- [196] Sytchkova, A., Grilli, M.L., Rinaldi, A., Vedraïne, S., Torchio, P., Piegari, A., Flory, F., "R.F. sputtered Al:ZnO-Ag transparent conductor: a plasmonic nanostructure with enhanced optical and electrical properties", **accepté dans Sol. Energy Mater. Sol. Cells.** (2012).
-

- [197] Krachmalnicoff, V., Castanié, E., De Wilde, Y., Carminati, R., "Fluctuations of the local density of states probe localized surface plasmons on disordered metal films", **Phys. Rev. Lett.** 105, 183901 (2010).
- [198] Maxwell, J.C., "A treatise on electricity and magnetism", Press, Oxford : Clarendon (1873).
- [199] Subramania, G., Constant, K., Biswas, R., Sigalas, M.M., Ho, K.M., "Optical photonic crystals synthesized from colloidal systems of polystyrene spheres and nanocrystalline titania", **Journal of Lightwave Technology** 17(11), 1970-1974 (1999).
- [200] Haes, A.J., Haynes, C.L., Van Duyne, R.P., "Nanosphere lithography: self-assembled photonic and magnetic materials", **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.** 636, D4.8.1-D4.8.6. (2001).
- [201] Uchida, S., Yamamura, K., Zettsu, N., "Fabrication of discrete array of metallodielectric nanoshells and their surface plasmonic properties", **Thin Solid Films** 518, 3581–3584 (2010).
- [202] Lugomer, S., Zolnai, Z., Toth, A.L., Barsony, I., Maksimovic, A., Nagy, N., "Reorganization of Langmuir–Blodgett layers of silica nanoparticles induced by the low energy, high fluence ion irradiation", **Thin Solid Films** 520, 4046–4056 (2012).
- [203] Tsai, P.S., Yang, Y.M., Lee, Y.L., "Fabrication of hydrophobic surfaces by coupling of Langmuir–Blodgett deposition and a self-assembled monolayer", **Langmuir** 22, 5660-5665 (2006).
- [204] Rybczynski, J., Ebels, U., Giersig, M., "Large-scale, 2D arrays of magnetic nanoparticles", **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 219, 1-6 (2003).
- [205] Vogel, N., Goerres and S., Landfester, K., Weiss, C.K., "A convenient method to produce close- and non-close-packed monolayers using direct assembly at the air–water interface and subsequent plasma-induced size reduction", **Macromol. Chem. Phys.** 212, 1719–1734 (2011).
- [206] Kumnorkaew, P., Ee, Y.K., Tansu, N., Gilchrist, J.F., "Investigation of the deposition of microsphere monolayers for fabrication of microlens arrays", **Langmuir** 24, 12150-12157 (2008).
- [207] Vodnik, V.V., Vukovic, J.V., Nedeljkovic, J.M., "Synthesis and characterization of silver–poly(methylmethacrylate) nanocomposites", **Colloid Polym. Sci.** 287, 847–851 (2009).
- [208] Cariou, J.M., Dugas, J., Martin, L., Michel, P., "Refractive-index variation with temperature of PMMA and polycarbonate", **Appl. Opt.** 25(3), 334-336 (1986).
- [209] Raman, C.V., Krishnan, K.S., "A New Type of Secondary Radiation", **Nature** 121, 501-502 (1928).
- [210] Raman, C.V., "A new radiation", **Indian J. Phys.** 2, 387-398 (1928).
- [211] Jeanmaire, D.L., Van Duyne, R.P., "Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode", **J. Electroanal. Chem.** 84(1), 1-20 (1977).
- [212] Albrecht, M.G., Creighton, J.A., "Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode", **J. Am. Chem. Soc.** 99, 5215-5217 (1977).
- [213] Merlen, A., Chevallier, V., Valmalette, J.C., Patrone, L., Torchio, Ph., Vedraïne, S., Flory, F., Moula, G., "Surface enhanced spectroscopy with gold nanostructures on silicon and glass substrates", **Surf. Sci.** 605(13-14), 1214-1218 (2011).
- [214] Vedraïne, S., Torchio, Ph., Merlen, A., Bagierek, J., Flory, F., Sangar, A., Escoubas, L., "Optical characterization of organic blend films integrating metallic nanoparticles", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 102, 31-35 (2012).

- [215] Baibarac, M., Lapkowski, M., Pron, A., Lefrant, S., Baltog, I., "SERS spectra of poly(3-hexylthiophene) in oxidized and unoxidized states", **J. Raman Spectroscopy** 29, 825-832 (1998).
- [216] Klimov, E., Li, W., Yang, X., Hoffmann, G.G., Loos, J., "Scanning near-field and confocal Raman microscopic investigation of P3HT-PCBM systems for solar cell applications", **Macromolecules** 39, 4493-4496 (2006).
- [217] Stöckle, R., Suh, Y.D., Deckert, V., Zenobi, R., "Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy", **Chem. Phys. Lett.** 318, 131-136 (2000).
- [218] Yeo, B.S., Stadler, J., Schmid, T., Zenobi, R., Zhang, W., "Tip-enhanced Raman Spectroscopy – Its status, challenges and future directions", **Chem. Phys. Lett.** 472, 1-13 (2009).

Résumé

Les cellules solaires en couches minces permettent de produire de l'énergie à bas-coût et sans émission de gaz à effet de serre. Dans le but de réaliser des dispositifs toujours plus performants, nous étudions l'impact de l'intégration de nanostructures métalliques (NSs) au sein de cellules solaires organiques (CSO). Ces NSs peuvent alors générer des effets diffusifs et des résonances issues de plasmons de surface. A l'aide d'un modèle numérique FDTD, nous démontrons que l'ingénierie plasmonique peut servir à augmenter l'absorption dans le matériau photoactif tout en limitant l'énergie perdue sous forme de chaleur dans les NSs. L'influence de paramètres opto-géométriques de structures associant matériaux organiques et effets plasmoniques est étudiée (diamètre, position des particules dans la couche et période du réseau de particules sphériques). Expérimentalement, des NSs d'argent ont été réalisées par évaporation sous vide puis intégrées dans des couches organiques. Nous avons mesuré une exaltation de l'absorption optique dans la gamme spectrale utile à la photo-conversion. Trois architectures différentes de CSO plasmonique ont été fabriquées et caractérisées par MEB, TEM et ToF-SIMS, puis modélisées, permettant d'identifier des verrous technologiques et de proposer des pistes d'amélioration. Nous avons aussi intégré des NSs au sein d'un empilement transparent et conducteur de type oxyde/métal/oxyde, dans le but de remplacer l'électrode classique en oxyde d'indium et d'étain d'une CSO. Le rôle de chaque couche de l'empilement sur le comportement optique de l'électrode est discuté. Les épaisseurs des couches d'une électrode de type ZnO/Ag/ZnO ont été optimisées.

Mots clés : *Cellule solaire organique, nanoparticule métallique, plasmonique, modélisation FDTD, caractérisation, électrode oxyde/métal/oxyde.*

Abstract

Thin-film solar cells are able to produce low-cost energy without greenhouse gas emissions. In order to increase devices performance, we investigate the impact of metallic nanostructures (NSs) integrated in organic solar cells (OSC). These NSs can generate scattering effects and surface plasmon resonances. Using FDTD modeling, we demonstrate that plasmon engineering can be used to increase light absorption in a photoactive material while minimizing the energy lost as heat in the NSs. The influence of opto-geometrical parameters of plasmonic structures in organic material is investigated (diameter, position of particles in the layer and period of spherical particles array). Experimentally, silver NSs are deposited by evaporation and incorporated into an organic layer. We measured an optical absorption enhancement in the spectral range useful for photo-conversion. Three different architectures of plasmonic OSC are fabricated and characterized by SEM, TEM and ToF-SIMS, then modeled, allowing us to identify some technological obstacles and to propose possible improvements. We also integrated NSs inside a transparent and conductive multilayer stack composed of oxide/metal/oxide, in the aim of replacing the traditional indium tin oxide electrode of a OSC. The role of each layer of the stack on the electrode optical behavior is discussed. Layers thicknesses of a ZnO/Ag/ZnO electrode were optimized.

Keywords: *Organic solar cell, metallic nanoparticle, plasmonics, FDTD modelization, characterization, oxide/metal/oxide electrodes.*
