

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science et Ingénierie pour l'Information

FACULTE des Sciences et Techniques de Limoges

XLIM-Département MINACOM

Thèse N° 41-2013

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : « Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes »

Présentée et soutenue par

Ahmad EL HAJJ

Le 8 Novembre 2013

Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques

Thèse dirigée par M. Bruno LUCAS et M. Rémi ANTONY

JURY :

| | | |
|----------------------------------|---|-------------------|
| Mme. Laurence VIGNAU | Professeur, Bordeaux | Rapporteur |
| M. Jean-Christian BERNEDE | Ingénieur de Recherche – HDR, Nantes | Rapporteur |
| M. Rémi ANTONY | Maître de Conférence, Limoges | Examineur |
| M. Michel CATHELINAUD | Ingénieur de Recherche, Meudon | Examineur |
| M. Bruno LUCAS | Maître de Conférence – HDR, Limoges | Examineur |
| M. Bernard RATIER | Professeur, Limoges | Examineur |

Remerciements

*Mes travaux ont été effectués au sein du laboratoire **XLIM-MINACOM** de l'université de Limoges, avec l'équipe « **Optoélectronique plastique** ». Je tiens à exprimer mes remerciements au professeur **Bernard RATIER**, à la tête de l'équipe « **Optoélectronique plastique** », pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je remercie de la même manière tous les membres de l'équipe « **Optoélectronique plastique** », pour leur accueil et leur disponibilité.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. **Bruno LUCAS**, Maître de Conférences-HDR à l'Université de Limoges, pour avoir dirigé mes travaux de thèse de doctorat. J'ai eu le grand plaisir de travailler avec lui tout au long de cette thèse et je lui remercie pour son encadrement, sa patience, sa disponibilité et ses conseils précieux et avisés.*

*Je tiens également à remercier M. **Rémi ANTONY**, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, pour son co-encadrement et sa disponibilité tout au long de cette thèse.*

*Je voudrais remercier Mme. **Laurence VIGNAU**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique-Laboratoire IMS à l'université de Bordeaux, M. **Jean-Christian BERNEDE**, Ingénieur de recherche-HDR à la Faculté des Sciences de Nantes et M. **Michel CATHELINAUD**, Ingénieur de recherche-CNRS d'avoir accepté d'être dans mon jury de thèse.*

*Merci à M. **Philippe Torchio**, maître de conférences à l'Université d'Aix-Marseille et à M. **Sylvain Vedraine** (qui fait partie de notre équipe maintenant!), maître de Conférences à l'Université de Limoges, pour leurs travaux très productifs sur les électrodes ZAZ dans le cadre d'une collaboration entre l'IM2NP et XLIM.*

*Je tiens à remercier la **MRCT** (Mission des Ressources et Compétences Technologiques du CNRS) pour avoir financé une partie de cette étude concernant le projet interdisciplinaire intitulé: «**électrodes transparentes et conductrices sans indium**».*

Un grand merci à mes collègues du l'équipe MINACOM-Projet Optoélectronique plastique Anthony, Bilel, yolande, Djazia, Thomas, Richard, Martin, Claudio, Mahfoudh, Jean-Charles, Cédric, Chakaroun et Skaiky.

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes amis de Limoges Nouredine Khelifi, Rim Rammal, Nivine Srour, Ahmad Skaiky, Ali Hreybi, Hussein Melhem, Husein Fakih, Malak Soueid, Zeineb Ben Aziza, Jacob Dia, Jamil Fouany, Yolande Murat (YOYO), Bilel Louahem M'Sabah et Anthony Barbot.

Un merci qui tend vers l'infini pour Ayman & Jad El Hajj, Hanan Haidar et Mohammad Issam. Amis pour la vie 🎵.

Pour finir, je tiens à remercier toute ma famille et particulièrement mes parents Fouad et Laila El Hajj et à mes sœurs Farah et Iman El hajj qui m'ont toujours encouragés au cours de mes études et sans qui je n'aurai jamais pu arriver jusque-là ♥. Je leur dédis naturellement ces travaux...

J'espère que je n'oublie personne ! MERCI 😊

EL HAJJ Ahmad

Sommaire

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Introduction générale..... | 1 |
|-----------------------------------|----------|

Chapitre I : Généralités sur les électrodes transparentes et conductrices et les cellules photovoltaïques organiques

| | |
|---|-----------|
| I. Oxydes Transparents et Conducteurs | 7 |
| I.1. Historique | 7 |
| I.2. Propriétés des OTCs..... | 10 |
| I.2.a. Structure de bande et effet du dopage..... | 11 |
| I.2.b. Propriétés électriques | 13 |
| I.2.c. Propriétés optiques..... | 14 |
| I.2.d. Propriétés générales | 16 |
| I.3. Marché de l'indium | 17 |
| II. Les cellules photovoltaïques organiques..... | 19 |
| II.1. Introduction | 19 |
| II.2. Spectre solaire incident | 19 |
| II.3. Généralités sur les cellules photovoltaïques..... | 21 |
| II.4. La conversion photovoltaïque | 23 |
| II.4.a. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques | 24 |
| II.4.b. Les cellules photovoltaïques organiques..... | 24 |
| II.5. Notions de base des cellules solaires..... | 28 |
| II.5.a. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle | 29 |
| II.5.b. Les paramètres photovoltaïques..... | 30 |
| III. Les électrodes transparentes et conductrices dans les cellules photovoltaïques organiques..... | 33 |
| III.1. Introduction | 33 |
| III.2. Etat de l'art des électrodes transparentes et conductrices sans indium dans les cellules photovoltaïques organiques..... | 34 |
| III.2.a. Electrodes à base de ZnO dopé | 34 |
| III.2.b. SnO ₂ dopé au fluor (FTO)..... | 37 |
| III.2.c. Electrodes à base de PEDOT:PSS..... | 38 |
| III.2.d. Electrodes à base de nanotubes de carbone | 40 |
| III.2.e. Electrodes à base de nanofils d'argent | 41 |
| IV. Conclusion | 41 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| V. | Références bibliographiques du « Chapitre I » | 43 |
|-----------|--|-----------|

Chapitre II : Elaboration et caractérisation d'électrodes conductrices et transparentes exemptes d'indium en configuration tri-couches

| | | |
|-------------|--|-----------|
| I. | Introduction | 53 |
| II. | Etat de l'art des électrodes tri-couches exemptes d'indium | 55 |
| III. | Elaboration et caractérisations optique et électrique des électrodes tri-couches .. | 57 |
| III.1. | Les techniques d'élaboration et de caractérisation | 57 |
| III.1.a. | La technique IBS (Ion Beam Sputtering)..... | 57 |
| III.1.b. | Mesure de la résistance carrée | 59 |
| III.1.c. | Mesure de la transmission optique | 60 |
| III.1.d. | Mesure AFM | 60 |
| III.1.e. | Mesure des épaisseurs | 60 |
| III.2. | Elaboration et caractérisations des l'électrodes tri-couches ZnO/Ag/ZnO (ZAZ) | 60 |
| III.2.a. | Propriétés optiques et électriques des films minces d'Ag..... | 60 |
| III.2.b. | L'oxyde de zinc (ZnO)..... | 61 |
| III.2.c. | Optimisation de l'électrode ZAZ | 62 |
| III.3. | Elaboration et caractérisations des électrodes tri-couches ZnO/Cu/ZnO (ZCZ) | 67 |
| III.3.a. | Propriétés optiques et électriques des films minces de Cu..... | 67 |
| III.3.b. | Optimisation de l'électrode ZCZ | 68 |
| III.4. | Elaboration et caractérisations de l'électrode tri-couche MoO ₃ /Ag/MoO ₃ (MAM)..... | 72 |
| III.4.a. | Le trioxyde de molybdène (MoO ₃) | 72 |
| III.4.b. | Optimisation de l'électrode MAM..... | 74 |
| III.5. | Elaboration et caractérisations de l'électrode tri-couche V ₂ O ₅ /Ag/ V ₂ O ₅ (VAV) | 76 |
| III.5.a. | Le pentoxyde de vanadium (V ₂ O ₅) | 76 |
| III.5.b. | Optimisation et étude de l'électrode VAV..... | 77 |
| IV. | Optimisation numérique des propriétés physiques de l'électrode ZnO/Ag/ZnO.. | 79 |
| IV.1. | Comparaison entre la transmission optique expérimentale et la transmission optique calculée d'Ag, du ZnO et des électrodes ZAZ | 81 |
| IV.2. | Optimisation numérique de l'électrode ZAZ et nouvelles électrodes plus performantes | 84 |
| V. | Travaux de sortie des électrodes | 87 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| VI. | Etudes complémentaires | 90 |
| VI.1. | Stabilité de l'électrode ZAZ | 90 |
| VI.2. | Etude de la morphologie de l'électrode ZAZ | 91 |
| VII. | Conclusion | 92 |
| VIII. | Références bibliographiques du « Chapitre II »..... | 95 |

Chapitre III : Utilisation des électrodes tri-couches exemptes d'indium dans les cellules solaires organiques

| | | |
|-------------|--|------------|
| I. | Introduction | 101 |
| II. | L'électrode ZnO/métal/ZnO (ZMZ) utilisée comme anode dans les cellules solaires organiques | 102 |
| II.1. | Structure de la cellule | 102 |
| II.2. | Etapes de fabrication et méthode de caractérisation des cellules | 104 |
| II.2.a. | L'anode | 104 |
| II.2.b. | La couche de MoO ₃ | 105 |
| II.2.c. | La couche active (P3HT:PCMB) | 105 |
| II.2.d. | La cathode | 106 |
| II.2.e. | Post-traitement des cellules..... | 107 |
| II.2.f. | Caractérisation des cellules solaires..... | 107 |
| II.3. | L'électrode ZnO/Ag/ZnO (ZAZ) utilisée comme anode dans les cellules solaires organiques | 109 |
| II.3.a. | Facteur « bande d'absorption » | 109 |
| II.3.b. | Electrodes ZAZ optimisées expérimentalement dans les cellules solaires..... | 111 |
| II.3.c. | Amélioration du rendement des cellules en utilisant une électrode ZAZ optimisée numériquement [13] | 114 |
| II.4. | L'électrode ZnO/Cu/ZnO (ZCZ) utilisée comme anode dans les cellules solaires organiques [14]..... | 115 |
| III. | L'électrode ZnO/Ag/ZnO utilisée comme cathode dans les cellules solaires organiques inversées-Application aux cellules flexibles..... | 118 |
| III.1. | Structure de la cellule inversée | 118 |
| III.2. | Etapes de fabrication des cellules inversées | 119 |
| III.2.a. | La cathode | 119 |
| III.2.b. | La couche d'interface ZnO | 120 |
| III.2.c. | La couche active (P3HT:PCBM) | 120 |
| III.2.d. | La couche de PEDOT:PSS..... | 120 |
| III.2.e. | L'anode (Ag)..... | 121 |
| III.3. | Les cellules solaires inversées | 121 |

| | | |
|------------|---|------------|
| III.4. | Cellule solaire flexible avec une électrode tri-couche sans indium..... | 125 |
| IV. | Conclusion | 131 |
| V. | Références bibliographiques du « Chapitre III » | 133 |
| | Conclusion générale..... | 135 |

Introduction générale

De nos jours, de nombreux composants optoélectroniques tels que les écrans plats, les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes et aussi les dispositifs d'éclairage nécessitent l'utilisation d'au moins une électrode transparente. Récemment, l'accroissement spectaculaire du marché des dispositifs optoélectroniques a augmenté la demande pour les électrodes transparentes et conductrices. Avec la fabrication et l'utilisation remarquable des certains dispositifs tels que les écrans plats, les écrans tactiles et les cellules photovoltaïques, les besoins en surface d'électrodes transparentes et conductrices vont considérablement augmenter dans les années à venir. Plus de 80% des électrodes transparentes et conductrices utilisées chaque année sont constituées de couches minces en oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), déposées généralement par pulvérisation magnétron à des températures supérieures à 250°C. L'ITO est l'électrode la plus souvent utilisée à cause de ses nombreux avantages, tels qu'une grande transmission de la lumière dans le domaine visible, une bonne conductivité et un travail de sortie élevé. Cependant, la difficulté d'extraction et la rareté de l'indium, les techniques agressives de dépôts et les propriétés mécaniques de l'ITO incompatibles avec les substrats flexibles, imposent le développement de nouvelles électrodes de substitutions basées sur des matériaux abondants et relativement peu chers. Ces nouvelles électrodes doivent répondre aux conditions spécifiques et nécessaires pour la plupart des composants optoélectroniques (notamment les composants utilisant des substrats flexibles), comme à la fois une bonne transmission dans le domaine visible, une conductivité élevée ainsi que l'utilisation des techniques de dépôt à basse température (voir à température ambiante).

Dans cette thèse nous proposons un système d'électrodes tri-couches Oxyde/Métal/Oxyde (O/M/O) sans indium, obtenues à partir de la technologie de pulvérisation par faisceau d'ions (IBS : Ion Beam Sputtering) permettant de déposer les couches minces d'une manière non agressive et à température ambiante. L'épaisseur de la couche métallique de la structure O/M/O est globalement autour de 10 nm. Cette fine couche permet d'obtenir une bonne conductivité, par contre, elle réfléchit une bonne partie de la lumière visible, d'où l'intérêt de la mettre en sandwich entre deux couches d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de zinc (ZnO), le trioxyde de molybdène (MoO_3), le pentoxyde de vanadium (V_2O_5)... d'indice de réfraction élevé, afin d'éliminer l'effet miroir de la couche métallique intermédiaire et d'ajuster la fenêtre optique de l'électrode dans le domaine visible. L'obtention d'une électrode O/M/O bien performante passe par l'optimisation des épaisseurs des différentes couches du système. L'optimisation des épaisseurs des couches d'oxyde permet d'élargir la fenêtre optique et d'augmenter l'amplitude de la transmission de

l'électrode, tout en gardant une excellente conductivité électrique grâce à la présence de la fine couche métallique intermédiaire. Dans un premier temps, nous optimisons les électrodes tri-couches suivantes : ZnO/(Ag ou Cu)/ZnO, MoO₃/Ag/MoO₃ et V₂O₅/Ag/V₂O₅. Ensuite, nous utilisons les électrodes optimales dans les cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction en volume à base de P3HT:PCBM. La couche active de ces cellules absorbe la lumière dans le visible jusqu'à environ 640 nm, avec un maximum d'absorption autour de 550 nm. Pour cela, nous essayons durant l'optimisation de maximiser la transmission optique des électrodes autour de 550 nm, tout en élargissant leur fenêtre optique dans le domaine visible et en gardant la résistance carrée la plus faible possible.

Ce mémoire est ainsi divisé en trois chapitres :

Chapitre I : Généralités sur les électrodes transparentes et conductrices et les cellules photovoltaïques organiques.

Dans ce chapitre nous rappelons les différentes bases physiques et bibliographiques nécessaires à la compréhension des travaux présentés. Dans un premier temps, nous présentons l'historique et les propriétés physiques des oxydes transparents et conducteurs (OTCs) utilisés souvent comme électrodes transparentes et conductrices dans les dispositifs optoélectroniques. Cette étude nous permet de bien comprendre les différents paramètres physiques qui déterminent l'efficacité d'une électrode transparente et conductrice. Nous avons étudié le marché de l'indium pour indiquer les causes de l'augmentation de son prix au cours des années et les problèmes qui ont incité les entreprises à chercher un remplaçant pour l'ITO dans les dispositifs optoélectroniques. Dans un deuxième temps, nous présentons une étude sur les cellules photovoltaïques organiques. Nous commençons d'abord par une généralité sur les cellules photovoltaïques en donnant les trois générations de ces cellules. Ensuite, nous expliquons le principe de la conversion photovoltaïque et le principe du fonctionnement des différents types des cellules solaires organiques. Nous présentons également le circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque et nous détaillons les différents paramètres photovoltaïques. Finalement, nous étudions les électrodes transparentes et conductrices dans les cellules photovoltaïques organiques. Dans cette partie, une large étude bibliographique est consacrée aux différentes électrodes transparentes « sans indium » utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques.

Chapitre II : Elaboration et caractérisation d'électrodes conductrices et transparentes exemptes d'indium en configuration tri-couches.

Dans le chapitre II, nous exposons dans un premier temps l'état de l'art des électrodes tri-couches sans indium. Dans un deuxième temps, nous montrons les techniques d'élaboration et de caractérisation des électrodes, en décrivant en détail la technologie IBS utilisée pour réaliser les électrodes tri-couches développées au cours de nos travaux. Ensuite, nous étudions l'optimisation des électrodes ZnO/(Ag ou Cu)/ZnO, MoO₃/Ag/MoO₃ et V₂O₅/Ag/V₂O₅ déposées sur des substrats de verre à température ambiante, avec toutes leurs propriétés optiques et électriques, en expliquant le rôle de chaque couche du système O/M/O. Nous présentons également une optimisation numérique de l'électrode ZnO/Ag/ZnO qui va nous permettre de trouver de nouvelles structures d'électrodes performantes. Enfin, des études complémentaires sur le travail de sortie, la stabilité et la morphologie des électrodes tri-couches sont décrites.

Chapitre III : Utilisation des électrodes tri-couches exemptes d'indium dans les cellules solaires organiques.

Dans le dernier chapitre, nous présentons l'utilisation de nos électrodes tri-couches, optimisées dans le chapitre II, dans les cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction en volume (P3HT:PCBM). Nous utilisons les électrodes comme anodes et comme cathodes, respectivement dans les cellules conventionnelles et inversées, en expliquant pour chaque cas la structure et la procédure de fabrication et de caractérisation des cellules. De plus, nous définissons dans ce chapitre un nouveau facteur « bande d'absorption » (Φ_{ba}) qui met en relation l'IPCE de la couche active de la cellule avec la transmission de l'électrode utilisée, et nous montrons l'importance de l'amélioration de ce facteur pour améliorer les performances photovoltaïques des cellules. Enfin, pour prouver la compatibilité de notre procédure de fabrication avec les substrats flexibles, nous déposons une de nos meilleures électrodes sur un substrat flexible, puis nous réalisons une cellule solaire flexible en utilisant cette électrode.

Chapitre I

**Généralités sur les électrodes transparentes et
conductrices et les cellules photovoltaïques
organiques**

I. Oxydes Transparents et Conducteurs

Dans un matériau, et de façon générale, on appelle bande de valence (BV) la dernière bande d'énergie totalement occupée par des électrons. La bande d'énergie suivante est appelée bande de conduction (BC). En se basant sur la théorie des bandes d'énergie, un matériau est un conducteur (ou un métal) lorsque la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent, ou lorsque la BC est rempli partiellement par des électrons quasi-libres qui peuvent se déplacer facilement sous l'effet de faibles excitations extérieures (électrique, optique, thermique...), et ainsi participer aux phénomènes de conduction. Un semi-conducteur a une bande d'énergie interdite appelée gap (E_g) qui sépare la BV qui est totalement remplie, et la BC qui est totalement vide. Cette bande est de l'ordre de l'électron-volt (< 3 eV) ce qui permet aux porteurs de passer dans la BC sous l'effet d'une agitation thermique ou lorsqu'ils acquièrent une énergie suffisante ($\geq E_g$). Lorsque le gap d'un matériau est suffisamment large (> 5 eV), le passage des électrons dans la BC devient difficile, même sous l'effet de l'agitation thermique : dans ce cas le matériau est isolant. La plupart des matériaux transparents sont des isolants, et les matériaux très conducteurs réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique grâce à la concentration élevée de porteurs libres. Par conséquent, la transparence qui nécessite un grand gap et une faible densité de porteurs, et la conduction qui nécessite un faible gap et une concentration de porteurs élevée, ne peuvent pas, à première vue, se réunir dans un seul matériau. Cependant, un petit nombre de matériaux possèdent ces deux propriétés réunies lorsqu'ils sont élaborés sous forme de couches minces ; ce sont les Oxydes Transparents et Conducteurs (OTCs).

I.1. Historique

L'histoire des OTCs a commencé avec le scientifique allemand Karl Baedeker en 1907 lorsqu'il a observé qu'un film mince d'oxyde de cadmium (CdO) est à la fois transparent et conducteur [1]. Cependant, les vraies avancées dans le domaine des OTCs ont émergé lors de la découverte de l'oxyde d'étain (SnO_2) par Jesse T. Littleton en 1931 [2], et le dopage de cet oxyde avec de l'Antimoine ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$) [3], du Chlore ($\text{SnO}_2:\text{Cl}$) [4] et du Fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) [5] respectivement en 1946, 1947 et 1951. Dans les années 1940-1950, d'autres études se sont concentrées sur le développement de l'oxyde d'indium (In_2O_3) [6]. Ces études ont conduit à la découverte de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), connu sous le nom d'ITO (Indium Tin Oxide), par John M. Mochel en 1951 [7]. En 1953, E. Scharowsky a étudié les propriétés

optiques et électriques de l'oxyde de zinc (ZnO) [8]. Les décennies suivantes ont vu des études et des développement des OTC à base d'indium et de zinc, jusqu'à l'élaboration de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al ou AZO) pour la première fois en 1971 [9], qui a montré des propriétés similaires à celles de l'ITO. Il est à noter que l'oxyde de zinc dopé au gallium (ZnO:Ga ou GZO) qui a été élaboré plus tard, a aussi montré de très bonnes performances. Dans les années 1990, des OTCs complexes, constitués de combinaisons de plusieurs matériaux (In, Zn, Cd, Sn et Ga) [10–13], ont vu le jour.

L'élaboration des OTCs a commencé en utilisant la technique du spray pyrolyse. De nos jours, les OTCs peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que les techniques de pulvérisation (DC, RF et magnétron sputtering), les techniques utilisant un faisceau d'ions comme la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS : Ion Beam Sputtering) ou le dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD : Ion Beam Assisted Deposition), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition), l'ablation laser (PLD : Pulsed Laser Deposition), la technique sol-gel et les techniques d'évaporation comme l'évaporation réactive, thermique et l'évaporation par faisceau d'électron (e-beam). Le Tableau I-1 résume les différentes techniques d'élaboration de quelques oxydes transparents de type-n entre 1931 et 2003. Les références montrent une diversité des OTCs déposés par des méthodes de dépôt différentes. Cependant, ces références restent une petite sélection d'une vaste littérature sur ces matériaux.

| Matériau | Technique de dépôt | Année | Réf. |
|-----------------------------------|-----------------------|-------|------|
| SnO ₂ | Spray pyrolyse | 1931 | [2] |
| SnO ₂ :Sb | Spray pyrolyse | 1946 | [3] |
| SnO ₂ :Cl | Spray pyrolyse | 1947 | [4] |
| In ₂ O ₃ | Spray pyrolyse | 1950 | [6] |
| SnO ₂ :F | Spray pyrolyse | 1951 | [5] |
| ITO | Spray pyrolyse | 1951 | [7] |
| ZnO | CVD | 1953 | [8] |
| ZnO:Al | Pulvérisation | 1971 | [9] |
| ITO | IBS | 1976 | [14] |
| ITO | IBS | 1979 | [15] |
| In ₂ O ₃ | Evaporation thermique | 1981 | [16] |
| ITO | e-beam | 1985 | [17] |
| In ₂ O ₃ :F | CVD | 1990 | [18] |
| ZnO | Evaporation réactive | 1990 | [19] |
| ITO | CVD | 1991 | [20] |
| ZnO:Al | CVD | 1992 | [21] |
| GaInSnO ₃ | PLD | 1994 | [10] |

| | | | |
|--------|---------|------|------|
| ZITO | PLD | 1995 | [11] |
| ZnO:Al | Sol-gel | 1998 | [22] |
| ZnO:Al | PLD | 2000 | [23] |
| ITO | IBAD | 2000 | [24] |
| ITO | PLD | 2002 | [25] |
| ITO | Sol-gel | 2003 | [26] |

Tableau I-1 : Techniques d'élaboration de quelques oxydes transparents de type-n.

La Figure I-1 montre les résistivités des OTC dopés à base de SnO_2 , In_2O_3 et ZnO signalés entre 1970 et 2005 [27]. Comme on peut le voir sur cette figure, la résistivité minimale des films à base de SnO_2 et In_2O_3 est restée quasi-constante à partir des années 1980 : $3\text{-}5 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour les films de SnO_2 dopés et $1\text{-}2 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour les films de In_2O_3 dopés. En revanche, la résistivité du ZnO dopé est toujours en décroissance (autour de $1 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ en 2005).

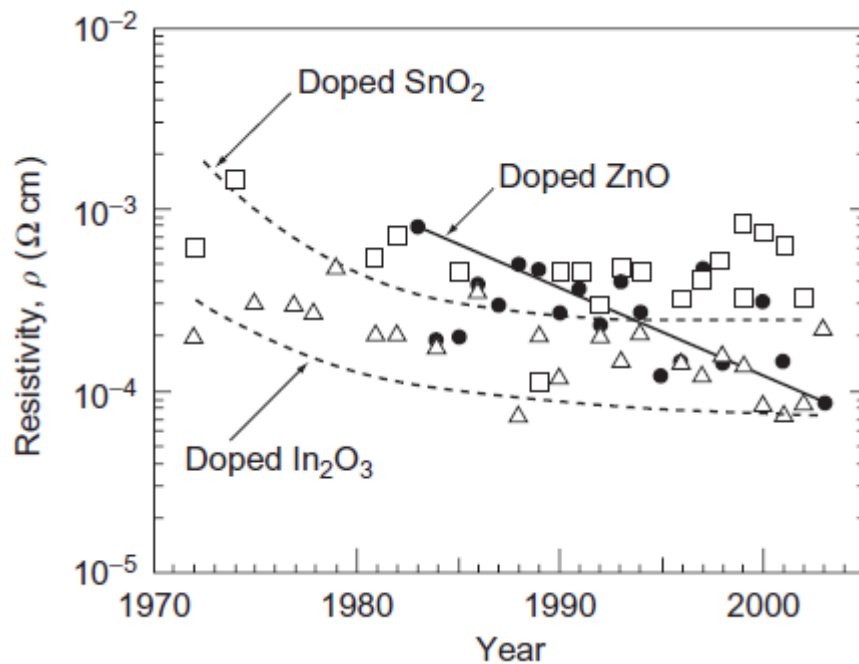


Figure I-1 : Variation de la résistivité des OTC dopés à base de SnO_2 (\square), In_2O_3 (Δ) et ZnO (\bullet) entre 1970 et 2005 [27].

Les électrons sont les porteurs de charge majoritaires dans tous les OTCs mentionnés ci-dessus, ces derniers sont donc connus sous le nom de OTCs de type-n. L'oxyde de nickel (NiO) a été le premier OTC de type-p, publié par H. Sato et al. en 1993 [28]. Le second a été le CuAlO_2 , avec des propriétés plus attrayantes que celles de NiO , publié par H. Kawazoe et al. en 1997 [29]. Jusqu'à présent, les propriétés des OTCs de type-p restent incomparables à celles des OTCs de type-n, surtout au niveau de la résistivité qui atteint, dans le meilleur des

cas, quelques $\Omega\cdot\text{cm}$ [30–32]. Par conséquent, les OTCs de type-n sont utilisés, depuis plusieurs années, dans des domaines très variés, en particulier l'ITO qui reste toujours le choix des industries à cause de sa stabilité, de sa dureté et de ses propriétés optiques et électriques.

L'utilisation des OTCs dans des différentes applications a commencé à partir des années 1970. L'ITO a été utilisé dans les cellules photovoltaïques à base de silicium en 1976 [14]. Ensuite il a été testé pour être utilisé comme couche de protection contre l'accumulation non-uniforme des charges électriques à la surface des vaisseaux spatiaux en 1979 [33]. Le SnO_2 a été utilisé comme photocathode dans les cellules photo-électrochimiques en 1980 [34]. Dans les années 1980, l'utilisation des OTCs a commencée dans la technologie des films « Heat-Mirror » [35] utilisée dans les doubles vitrages à basse émissivité pour jouer le rôle d'isolateur thermique et pour filtrer les rayonnements UV et IR. Les OTCs ont été utilisés aussi dans les détecteurs de gaz [36] et dans les dispositifs électroluminescents [37].

A ce jour, les OTCs de type-n s'utilisent de plus en plus dans la technologie moderne. Ils font partie des matières premières qui entrent dans la fabrication des écrans à cristaux liquides (LCD : liquid crystal display), des écrans à plasma, des écrans tactiles, des panneaux solaires, des diodes électroluminescentes inorganiques et organiques (O-LED : Organic-Light Emitting Diode), des cellules solaires et des dispositifs de l'électronique flexible.

I.2. Propriétés des OTCs

Par définition, un OTC est un semi-conducteur à large gap, qui est à la fois, transparent dans le domaine des ondes électromagnétiques visibles, et conducteur grâce à sa concentration de porteurs libres relativement élevée. En fait, il existe des semi-conducteurs théoriquement transparents dans le domaine visible, ce sont les oxydes ayant un gap supérieurs à 3.1 eV [38], ce qui correspond à une longueur d'onde de 400 nm. Dans ce cas, les photons du spectre visible avec des énergies entre 2 eV et 3.1 eV [400 nm-620 nm] ne peuvent pas exciter les électrons de la BV vers la BC, d'où ils sont transmis à travers le semi-conducteur. La conduction des OTCs est reliée à des niveaux d'énergie d'impuretés, qui résultent soit des défauts dans le matériau soit du dopage extrinsèque [39], situé proche de la BC (donneur d'électrons) pour un OTC de type-n ou de la BV (accepteur d'électrons) pour un OTC de type-p. Ainsi, un photon peut avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du

niveau donneur vers la BC ou de la BV vers le niveau accepteur ; la Figure I-2 illustre cette situation ci-après.

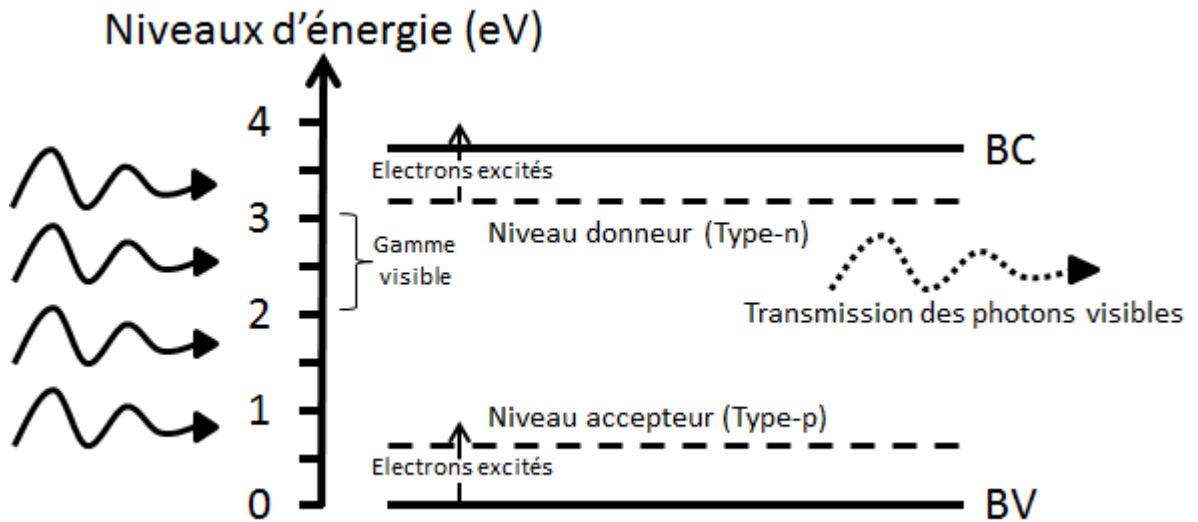


Figure I-2 : Gap d'un OTC. Les photons de la lumière visible peuvent avoir suffisamment d'énergie pour exciter les électrons du niveau donneur vers la BC (type-n) ou de la BV vers le niveau accepteur (type-p).

I.2.a. Structure de bande et effet du dopage

Les OTCs les plus connus sont de type-n et à base d'oxydes métalliques (OM) comme le SnO_2 , l' In_2O_3 , le ZnO , le CdO ... Les métaux cèdent les électrons des orbitales ns et np aux atomes O lors de l'établissement de liaisons O-M. La configuration électronique des cations métalliques sera donc sous la forme $(n-1)d^{10}ns^0np^0$, et celle des anions d'oxyde sera sous la forme $1s^22s^22p^6$. Dans ce cas, le maximum de la bande de valence (Max-BV) sera formé par les orbitales $2p^6$ de l'oxyde qui sont totalement remplies par des électrons, et le minimum de la bande de conduction (Min-BC) sera formé par l'orbitale ns^0 vide du métal. Le niveau d'énergie des orbitales O-2p est faible, ce qui permet aux oxydes d'avoir un large gap. Une représentation schématique de cette situation est présentée dans la Figure I-3.

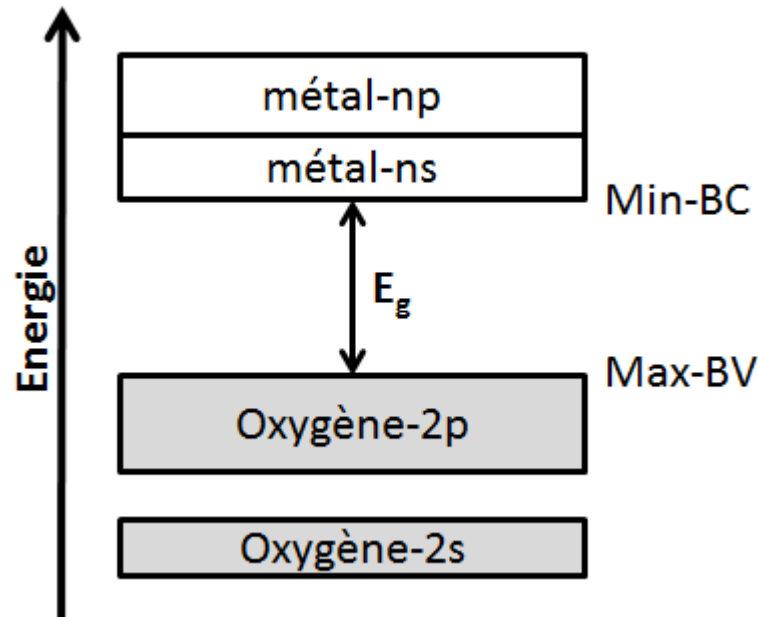


Figure I-3 : Représentation schématique des bandes énergétiques d'un oxyde métallique.

Le large gap assure la transparence de l'oxyde métallique, mais l'existence d'une conduction électrique est quasi-impossible. Cependant, par un dopage adapté, on peut introduire des niveaux énergétiques riches en électrons et proches du Min-BC, ce qui permet au niveau de Fermi (E_F), qui est le plus haut niveau d'énergie occupé par des électrons au zéro absolu (0 K), de se rapprocher de la BC, voire même se mettre à l'intérieur de cette bande lorsque le taux de dopage est élevé, ce qui enrichit la BC en électrons libres et rend l'OM conducteur pour obtenir un OTC.

Dans le cas d'un OM non dopé, le niveau de Fermi est situé au milieu du gap. Après l'introduction d'une faible densité de donneurs par un faible dopage, un niveau donneur va se former juste en dessous de la bande de conduction en perturbant le système par des répartitions aléatoires des atomes dopants, et là l' E_F va se positionner entre le niveau donneur et la BC. En augmentant la densité de porteurs, les orbitales du donneur fusionnent avec la BC. Théoriquement, cette fusion aura lieu à une certaine densité électronique critique (n_c) de porteurs libres, dont la grandeur peut être estimée par le critère de Mott (Mott's criteria) [40,41] sous la forme suivante :

$$n_c^{1/3} \times a \approx 0,25 \quad (\text{I.1})$$

Où a est le rayon effectif de Bohr.

Cette densité critique a été calculée par I. Hamberg et C. G. Granqvist [42] pour l' In_2O_3 , elle vaut $n_c \approx 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. En général, la densité de porteurs dans les OTCs est de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} . Au-delà de cette densité, un gaz d'électrons totalement libres sera associé à la BC de l'OM, et ces électrons libres vont participer à la conduction de l'oxyde métallique qui devient un OTC.

Beaucoup de travaux dans le domaine des OTCs se concentrent sur l'optimisation du dopage pour améliorer les propriétés physiques de ces matériaux ; l' In_2O_3 , le ZnO et le SnO_2 , sont les oxydes les plus étudiés dans la littérature. Par exemple, l'oxyde d'indium peut être dopé par du titane (Ti) [43] et du molybdène (Mo) [44], l'oxyde de zinc peut être dopé avec de nombreux éléments comme l'In [45], l'Al, le Sn [46] et le Ga [47]. De même, le SnO_2 peut être dopé avec des éléments comme l'antimoine (Sb) [48], le fer (Fe), le cobalt (Co) et le niobium (Nb) [49]. On trouve encore des études sur le co-dopage des oxydes métalliques comme par exemple le co-dopage Al-Ti [50] et Al-K [51] du ZnO.

I.2.b. Propriétés électriques

La conductivité électrique σ (S.cm^{-1}) est le produit de la densité de porteurs de charge n (cm^{-3}), de la mobilité μ ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) de ces porteurs et de la charge électrique élémentaire de l'électron e (C). La résistivité ρ ($\Omega.\text{cm}$) est définie comme étant l'inverse de la conductivité.

$$\sigma = n\mu e = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I.2})$$

La résistance électrique R d'une surface conductrice est donnée par la relation suivante :

$$R = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{ld} \quad (\text{I.3})$$

où L est la longueur de la surface, S sa section, l sa largeur et d son épaisseur.

Lorsque la longueur et la largeur sont égales ($L=l$), on définit la résistance carrée R_{\square} qui, au niveau des dimensions de la couche, ne dépend que de l'épaisseur mais ne nécessite pas la connaissance de cette dernière, puisque c'est simplement une mesure de tension sur courant (V/I), à une constante donnée près (K). La résistance carrée est une propriété électrique

importante et est très utilisée dans le domaine des OTCs, elle est exprimée en Ω/\square selon l'équation suivante :

$$R_{\square} = K \frac{V}{I} = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I.4})$$

La conductivité d'un OTC peut être augmentée en augmentant le nombre de porteurs de charge libres n (équation I.1). Une telle augmentation peut être atteinte par un dopage approprié. La mobilité est un paramètre très important, mais, on ne peut pas la contrôler directement pour augmenter la conductivité parce qu'elle dépend de plusieurs mécanismes de diffusion des porteurs libres. La diffusion coulombienne par les impuretés ionisées, qui sont les donneurs à partir desquels les électrons libres ont été produits à l'origine, est le mécanisme le plus évident. L'interaction coulombienne de ces impuretés ionisées avec les électrons libres provoque une source de diffusion intrinsèque qui fixe une limite supérieure à la mobilité des électrons libres, et par conséquent, elle fixe une limite supérieure à la conductivité [52].

I.2.c. Propriétés optiques

La transmission est la propriété optique la plus importante qui détermine la qualité d'un OTC. Elle est constituée d'une fenêtre optique qui couvre une grande partie du spectre visible. Par définition, la transmission est le rapport entre l'intensité de la lumière incidente sur une surface et l'intensité de la lumière transmise à travers cette surface. Une représentation typique du spectre de transmission d'un OTC est présentée dans la Figure I-4.

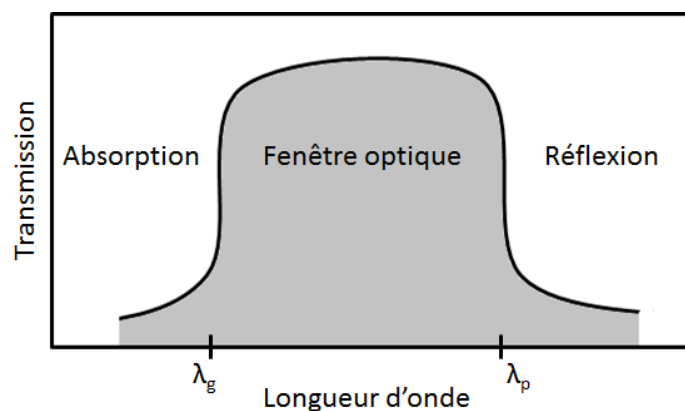


Figure I-4 : Représentation typique du spectre de transmission d'un OTC.

L'énergie d'un photon incident dans le vide est reliée à la longueur d'onde par la relation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I.5})$$

avec h la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence, λ la longueur d'onde et c la célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s).

Comme on peut le voir sur la figure, la transmission d'un OTC est limitée par deux longueurs d'onde (λ_g et λ_p). λ_g est la longueur d'onde correspondante au gap de l'OTC. Les photons incidents portant une énergie égale ou inférieure à celle du gap ($\lambda \leq \lambda_g$) seront absorbés par des électrons de la BV qui passent dans la BC, ce qui explique l'absorption dominée à faible longueur d'onde dans le domaine du proche ultraviolet (UV). Pour les longueurs d'onde dans le domaine du proche infrarouge (IR), la lumière incidente est réfléchie à partir d'une longueur d'onde λ_p appelée souvent « longueur d'onde plasma ». À cette longueur d'onde, une résonance se produit entre le rayonnement électromagnétique incident et l'oscillation de plasma des électrons libres dans la bande de conduction de l'OTC. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [53]. Le plasma des électrons libres oscille à une pulsation plasma ω_p suivant la relation suivante :

$$\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad (\text{I.6})$$

avec, ϵ_0 : permittivité du vide.

ϵ_r : permittivité relative du matériau.

m^* : masse effective de l'électron dans le matériau.

Cette relation montre la corrélation des propriétés optiques et électriques des OTC. La fréquence de résonance va augmenter en augmentant la densité de porteurs de charge (n), ce qui va diminuer la largeur de la fenêtre optique. Pour cela, un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique est toujours demandé dans la fabrication des OTCs. La longueur d'onde plasma de l'ITO peut varier entre 1,7 μm et 4 μm [26] et celle du ZnO:Al est de l'ordre de 1,6 μm [23].

Dans le domaine transparent où $\lambda_g \leq \lambda \leq \lambda_p$, la transmission (T) peut être donnée sous la forme suivante [54] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{I.7})$$

avec α le coefficient d'absorption relié à la longueur d'onde par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{I.8})$$

où k est appelé le coefficient d'extinction, et correspond à la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant le matériau.

Le gap optique direct (E_g) d'un OTC peut être déterminé à partir de la relation de Tauc [54,55] :

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.9})$$

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, l'intersection de l'extrapolation linéaire de l'allure de la courbe avec l'axe des abscisses ($h\nu$) correspond à l'énergie gap (E_g) de l'OTC. α est déterminé à partir des données de la transmission en utilisant l'équation (I.7).

I.2.d. Propriétés générales

Des propriétés électrique et optique optimales sont nécessaires pour toutes les applications qui utilisent les électrodes transparentes et conductrices. Dans les cas idéaux, la transmission optique et la conductivité électrique doivent atteindre les plus grandes valeurs possibles.

En 1976, G. Haacke [56] a défini une figure de mérite (ϕ_{TC}) pour évaluer la qualité d'un OTC de telle manière que la coexistence de la transparence et de la conductivité respecte les contraintes des applications. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{\square}} = \sigma d e^{-10\alpha d} \quad (\text{I.10})$$

Un maximum de transmission et une faible résistance carrée sont nécessaires pour maximiser cette figure de mérite. Une valeur maximale de ϕ_{TC} est atteinte lorsque $\partial\phi_{TC}/\partial d=0$, donc l'épaisseur maximale de la couche, qui maximise la figure de mérite, sera $d_{\max}=1/10\alpha$. En remplaçant d_{\max} dans l'équation (I.7) on obtient $T=0,9$ (la transmission optique lorsque ϕ_{TC} est maximale), qui est une transmission idéale pour les applications des OTCs.

La transmission et la conductivité sont les propriétés les plus importantes pour choisir un OTC. Cependant, un OTC est encore choisi selon d'autres critères tels que le travail de sortie, les stabilités thermique et chimique, la dureté mécanique, la température minimale de dépôt, l'aptitude à la gravure, la toxicité, le coût de fabrication et l'abondance [57]. Il est à noter que le travail de sortie qui est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron est de l'ordre de 4,5 eV à 4,8 eV pour des OTCs comme le ZnO:Al et l'ITO [58,59].

I.3. Marché de l'indium

Parmi tous les OTCs, l'ITO reste le choix de l'industrie en raison de ses propriétés idéales, de sa durabilité et de sa stabilité qui lui permettent d'entrer dans la fabrication des écrans plats des télévisions et des ordinateurs, dans les écrans tactiles des smartphones, tablettes, GPS et autres dispositifs électroniques. L'ITO entre aussi dans la fabrication des panneaux photovoltaïques (inorganiques et organiques) et dans la plupart des dispositifs optoélectroniques. Comme l'ITO est composé typiquement de 90% d'indium et de 10% d'étain, l'indium semble être le matériau le plus important dans la technologie récente.

La variation du prix moyen de l'indium dans les 15 dernières années est présentée sur la Figure I-5 et peut illustrer l'histoire de l'indium selon les rapports de l'Institut de recherches géologiques et minières américain (USGS) entre 1998 et 2012 [60]. Entre 1998 et 2003, 50% de la consommation de l'indium étaient utilisés pour déposer des films minces d'oxyde d'indium et d'ITO, 33% étaient utilisés comme soudures et alliages, et le reste entrainé dans la fabrication des batteries, des semi-conducteurs et de quelques dispositifs électroniques, sans oublier son utilisation dans le domaine de la recherche. A partir de l'année 2002, plusieurs entreprises au Japon, en Corée et à Taiwan ont annoncé qu'elles augmentaient la surface des substrats d'ITO pour fabriquer des écrans LCD avec des surfaces plus larges, ce qui a

également augmenté la quantité d'indium nécessaire par unité. En 2005, l'apparition de ces écrans LCD sur le marché mondial a entraîné l'augmentation immédiate du prix moyen de l'indium, et son cours a été multiplié par dix. Dans les années suivantes, la maximisation des capacités de production des entreprises et l'utilisation de l'indium secondaire (recyclé) ont provoqué une baisse du prix. Aujourd'hui, le prix de l'indium varie entre 500 et 600 \$/Kg. Mais le prix va inévitablement augmenter à nouveau, parce que la demande pour les matériaux de haute technologie continue à augmenter et qu'elle est encore loin d'être couverte, c'est juste une question de temps. Actuellement, plus de 50% de la production mondiale de l'indium provient de Chine, le reste vient principalement du Japon, de la Corée, du Canada et de la Belgique ; 80% de cette production entrent dans la fabrication des LCD et les TFT-LCD (TFT : Thin Film Transistor), 10% s'utilisent comme soudures et alliages, 5% entrent dans la fabrication des composants électroniques, 3% s'utilisent dans le domaine photovoltaïque et 2% dans la bijouterie [61].

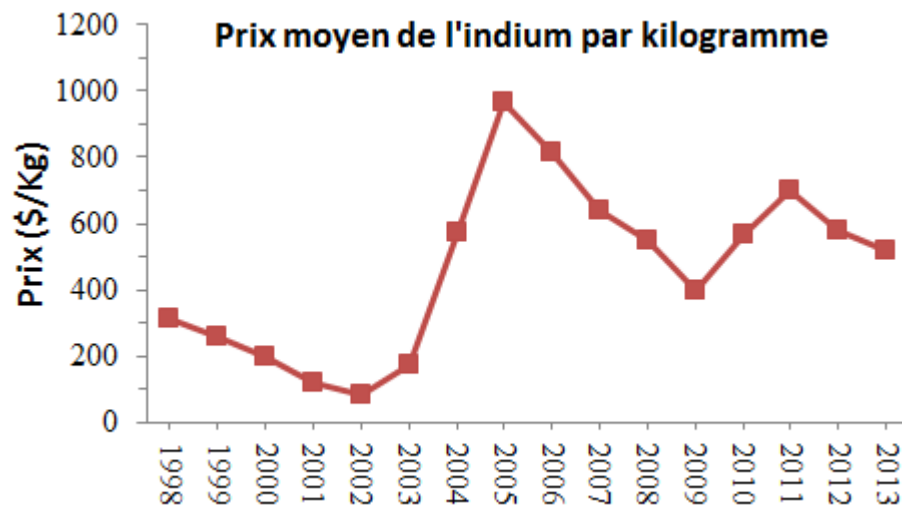


Figure I-5 : Variation du prix de l'indium entre 1998 et 2013 [60].

Au rythme de la consommation actuelle mondiale, l'indium fait partie des matériaux naturels qui risquent de ne plus être disponibles dans un futur assez proche. L'industrie de haute technologie en a énormément besoin, la demande augmente chaque année, et à court terme, la Chine va être la seule à contrôler le marché. Cette prochaine pénurie d'indium, au moment où l'ITO est devenu un matériau d'utilisation massive dans plusieurs applications, a lancé les recherches pour trouver des matériaux de substitution capables de remplacer l'ITO.

Pour pouvoir remplacer l'ITO dans les écrans LCD, l'électrode transparente doit pouvoir être déposée sur des substrats amorphes comme le verre, à des températures inférieures à

450°C, avec des propriétés optiques, électriques et physiques comparables à celles des films d'ITO. Récemment, de nombreux OTCs ont été proposés et étudiés comme alternatives à l'ITO. Le ZnO:Al et le ZnO:Ga sont les deux meilleurs candidats en raison de leurs propriétés attrayantes (résistivité autour de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ avec une transmission de 90%) [23,62], de leur faible coût, de leur non-toxicité et de leur abondance. Toutefois, le gallium est plus résistant que l'aluminium contre l'oxydation, ce qui permet au ZnO:Ga de réunir tous les critères nécessaires pour remplacer l'ITO dans les écrans LCD. Ce remplacement a été étudié et des écrans à base de ZnO:Ga ont été fabriqués avec succès [63].

II. Les cellules photovoltaïques organiques

II.1. Introduction

Certains matériaux organiques, comme les polymères π conjugués et les petites molécules qui contiennent des liaisons π , présentent des propriétés semi-conductrices pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique. Ces propriétés résultent de l'écart énergétique relativement faible entre l'orbitale moléculaire liante π et l'orbitale antiliante π^* qui crée un gap compris entre 1 et 3 eV [64]. Ainsi, ces matériaux possèdent des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques comme la présence d'une bande interdite, l'absorption et l'émission dans le visible et la conduction par des charges positives et négatives. De plus, ces semi-conducteurs organiques présentent des propriétés mécaniques intéressantes comme la flexibilité et la légèreté. Ils peuvent donc être déposés en couches minces sur des substrats rigides ou flexibles de grandes surfaces, et par des procédés de dépôt à bas coût. De forts espoirs sont portés sur l'utilisation des semi-conducteurs organiques dans des applications en optoélectronique, dans le domaine des émetteurs (diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), Lasers...) et des capteurs (cellules solaires, photodiodes...), et surtout dans le domaine des cellules solaires photovoltaïques « organiques » qui ont un fort potentiel de développement avec la réalisation de modules bas coût pour la production d'électricité domestique.

II.2. Spectre solaire incident

Le rayonnement solaire est sous la forme d'ondes électromagnétiques constituées des particules qui transportent l'énergie, ces particules sont les photons. Chaque photon transporte un seul quantum d'énergie qui correspond à une longueur d'onde. Les flux de photons

voyagent dans l'espace à la célérité de la lumière, et atteignent la terre à différentes longueurs d'ondes. A partir de ces longueurs d'ondes, on peut distinguer les différents types de rayons qui forment le spectre solaire (Figure I-6(a)), depuis les rayonnements radio jusqu'aux rayons X.

L'intensité du rayonnement émise par le soleil, sous incidence normale par rapport à la surface de la terre, est d'environ $1,36 \text{ kW/m}^2$ au-dessus de la couche atmosphérique. Cette intensité est appelée la constante solaire. Passant à travers l'atmosphère terrestre, le rayonnement solaire est atténué par des diffusions à partir des molécules d'air et des particules de poussière, ainsi que par des absorptions par les molécules présentes d'air, en particulier l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Tous ces phénomènes réduisent la constante solaire à 1 kW/m^2 à la surface de la terre. Pour caractériser cet affaiblissement dans le domaine de l'énergie solaire, on utilise le coefficient de « masse d'air » AMx (Air Mass), où x est défini par : $x=1/\sin\theta$, θ étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre. La désignation AM0 correspond à l'éclairement solaire à incidence normale au-dessus de l'atmosphère. AM1 correspond à cet éclairement lorsque la lumière arrive à la surface de la terre. AM1.5 est défini comme l'éclairement solaire lorsque la lumière atteint la surface de la terre avec un angle incident de $48,2^\circ$ (Figure I-6(b) et (c)). L'éclairement maximal est situé dans la gamme visible (entre 450 nm et 700 nm), et c'est dans cette petite partie du spectre solaire que la conversion photovoltaïque aura lieu (visible et proche infrarouge).

Pour établir des comparaisons entre différentes cellules solaires, un spectre standard doit être choisi pour le calcul des performances photovoltaïques. Bien que le spectre de la lumière solaire à la surface de la terre varie selon l'emplacement, la couverture nuageuse et d'autres facteurs, les cellules photovoltaïques actuelles sont caractérisées avec un spectre solaire AM1.5 sous une irradiation de 1 kW/m^2 .

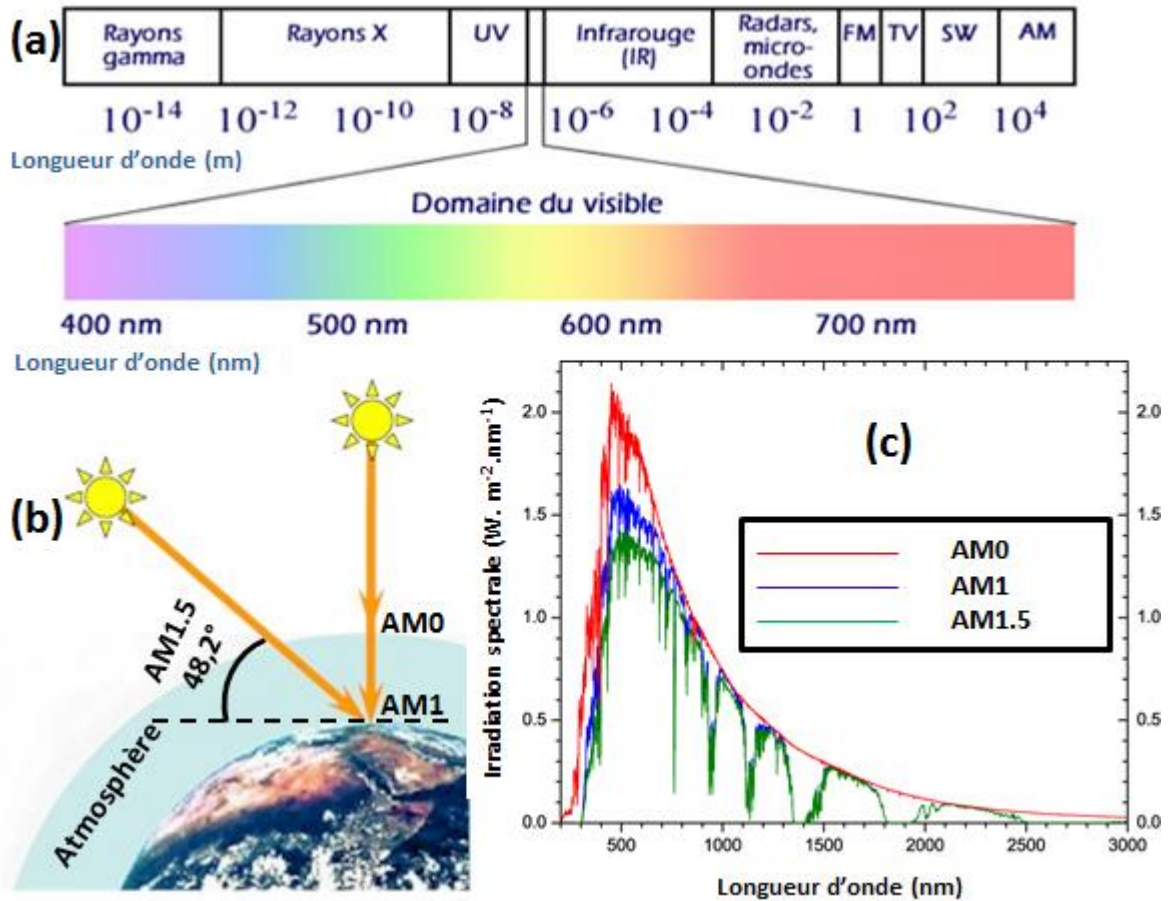


Figure I-6 : (a) Spectre solaire, (b) Description du coefficient de masse d'air, (c) Rayonnements AM0, AM1 et AM1.5.

II.3. Généralités sur les cellules photovoltaïques

L'énergie photovoltaïque est la technologie par laquelle l'énergie solaire est convertie en électricité. Cette source d'électricité renouvelable et propre permet d'éviter les problèmes de pollution et au réchauffement climatique résultants de l'utilisation des combustibles fossiles (gaz naturel, charbon, pétrole) dans les centrales électriques, ou les problèmes de sécurité associés aux centrales nucléaires. En outre, l'augmentation de la demande énergétique mondiale, avec la diminution du taux de production mondiale de pétrole qui devrait inévitablement commencer dans un futur proche, vont nous obliger à remplacer la plupart des centrales électriques actuellement utilisées, par des sources d'énergie renouvelables comme les énergies éolienne, hydraulique et solaire.

Les cellules solaires conventionnelles à base de semi-conducteurs inorganiques (jonction p-n) comme le silicium et le gallium (GaAs) ont montré respectivement des rendements autour de 25% et 30% [65]. Les cellules à base de gallium sont couramment utilisées pour les

missions spatiales où leur grande efficacité est plus importante que leur coût élevé [66], tandis que plus de 80% des cellules solaires utilisées pour la production électrique terrestre sont à base de silicium mono ou poly-cristallin [67].

Le développement dans le domaine des cellules solaires se découpe en trois générations. La première génération est constituée des cellules photovoltaïques à base de plaques de silicium mono ou poly-cristallin. Le développement de l'efficacité, la durée de vie et le coût de fabrication de ces cellules se poursuit jusqu'à l'heure actuelle. Cependant, le coût excessif de ces cellules limite leur impact significatif sur la production énergétique mondiale. La deuxième génération est constituée des cellules à base des semi-conducteurs en films minces (quelques micromètres). Cette génération a permis de réduire le coût des panneaux solaires en diminuant la quantité de matières utilisées et en utilisant des procédés de fabrication moins chers. Il existe essentiellement trois types de cellules dans cette génération, le premier est constitué des cellules à base de silicium amorphe où les couches de silicium sont beaucoup plus fines que celles des cellules au silicium cristallin. Les deux autres types sont constitués des cellules sans silicium, à base de tellure de cadmium (CdTe) et à base de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium (CIGS). Les rendements des cellules à base de silicium amorphe, de CdTe et de CIGS arrivent jusqu'à 10%, 17% et 20%, respectivement [65]. Malgré tous ces avantages, cette génération présente des inconvénients comme la diminution du rendement des cellules à base de silicium, l'utilisation de certains éléments toxiques comme le cadmium, et rares comme l'indium.

La troisième génération est totalement différente des précédentes. Elle est constituée des cellules photovoltaïques organiques et hybrides qui n'utilisent pas des jonctions p-n traditionnelles pour séparer des charges photo-générées. On peut distinguer trois types de cellules dans cette génération : les cellules à base d'un mélange polymère:fullerène (Bulk-Heterojunction) [68], les cellules à base de petites molécules [69] et les cellules hybrides sensibilisées par un colorant (cellules de Grätzel) [70]. Contrairement aux deux premières générations, la production des cellules organiques peut se faire à basse température avec un faible coût de fabrication et un faible impact environnemental. De plus, l'utilisation des mélanges en solution permet d'utiliser les couches actives sous forme d'encres ou de peintures, et par conséquent, ces couches peuvent couvrir de grandes surfaces et se déposer sur des substrats flexibles. Les cellules de cette génération sont toujours au stade de la recherche et développement, mais leurs rendements augmentent chaque année. La Figure I-7 résume les meilleurs rendements des différentes technologies et générations de cellules

solaires obtenues au fil des ans. Au début des années 1990, les cellules de la troisième génération ont vu le jour avec les premières cellules photo-électrochimiques hybrides développées par le groupe du professeur M. Grätzel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) en Suisse [71]. Le rendement de ce type de cellules a dépassé rapidement les 10%. Les travaux sur les cellules photovoltaïques organiques, surtout sur les cellules à base de polymères, ont débuté à partir des années 2000 avec des rendements plus faibles. Ces rendements ont augmenté progressivement pour atteindre les 10% en 2012.

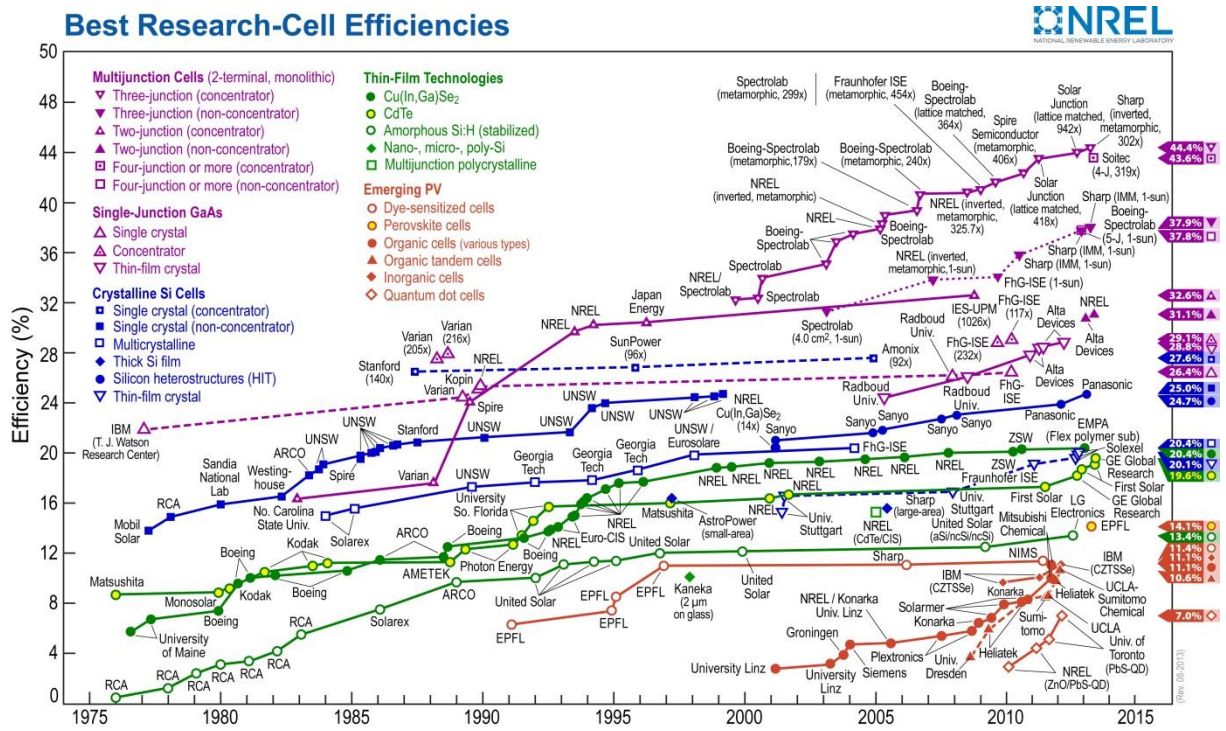


Figure I-7 : Les meilleurs rendements obtenus pour les différentes technologies de cellules solaires à l'échelle du laboratoire [72].

II.4. La conversion photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs optoélectroniques permettant de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. L'effet photovoltaïque a été découvert par Alexandre Edmond Becquerel en 1839 lorsqu'il a observé une différence de potentiel dans une solution électrolytique sous éclairage [73]. La première cellule photovoltaïque a été mise au point dans les laboratoires Bell Labs aux Etats-Unis par D.M. Chapin et al. en 1954 (jonction p-n à base de silicium), avec un rendement de conversion de 6% [74].

II.4.a. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque classique est constituée d'une jonction p-n composée de deux semi-conducteurs inorganiques dopés de type n et p insérés entre deux électrodes. La création de la jonction conduira à un alignement des niveaux de Fermi, des électrons libres diffusent du semi-conducteur de type-n vers le semi-conducteur de type-p pour se recombiner avec les trous, et vice versa pour les trous. Une zone de charges négatives sera donc formée dans la région-p et une autre de charges positives sera formée dans la région-n ; formant une zone de charge d'espace (ZCE) à l'interface entre les deux semi-conducteurs, avec un champ électrique E (de n vers p). Dans cette situation, la jonction forme une diode. Sous illumination, la jonction absorbe les photons en excitant des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces électrons laissent ainsi des trous dans la bande de valence ce qui génère des paires électrons-trous dans la ZCE. Sous l'effet du champ E , les électrons libres diffusent vers le semi-conducteur de type-n et les trous diffusent vers le semi-conducteur de type-p. Lorsqu'une charge est connectée aux bornes de la cellule, les électrons diffusés dans la région-n vont rejoindre les trous de la région-p via les électrodes à travers un circuit électrique extérieur, donnant naissance à un courant et une différence de potentiel (Figure I-8).

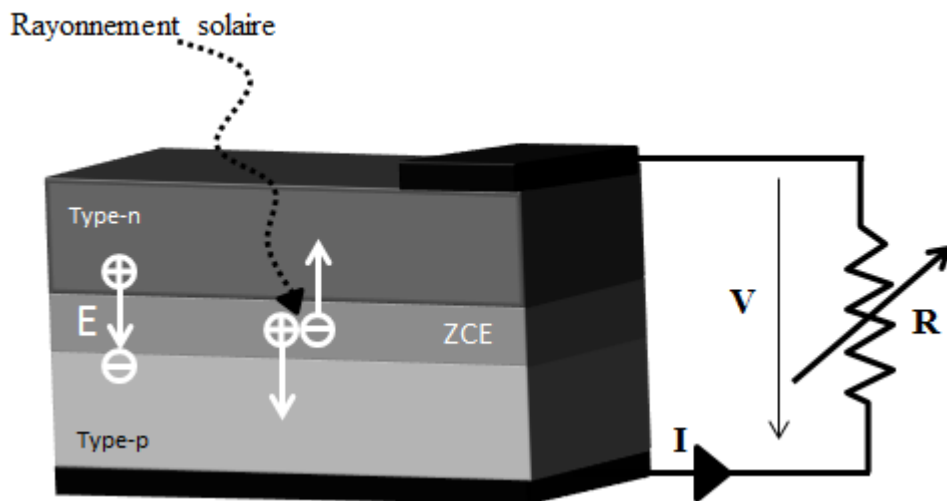


Figure I-8 : Principe de l'effet photovoltaïque dans une cellule solaire classique (jonction p-n).

II.4.b. Les cellules photovoltaïques organiques

Quelle que soit la génération ou la nature des cellules solaires, l'effet photovoltaïque dans ces cellules requiert trois étapes :

- La photo-génération des porteurs de charge suite à l'absorption des photons.
- La séparation des charges photo-générées et leur transport aux bornes du composant.
- La collection des charges séparées par des contacts électriques.

D'une manière simplifiée, une cellule solaire organique est constituée d'une couche active organique prise en sandwich entre deux électrodes. Au moins une de ces électrodes est une électrode transparente et conductrice qui permet à la lumière d'atteindre la couche active, et à son tour, cette couche absorbe les photons en créant des excitons (paires électrons-trous) par l'excitation bande à bande des électrons. Finalement les deux charges se séparent, les trous se dirigent vers l'anode et les électrons vers la cathode. La couche active dans les cellules solaires organiques est constituée d'une jonction donneur-accepteur (D-A), similaire à la jonction p-n, et fabriquée à partir de deux semi-conducteurs organiques différents qui ne sont ni de type-n, ni de type-p dans le cas idéal (sans impuretés), mais qui correspondent à un « donneur » d'électrons et à un « accepteur » d'électrons. La conduction dans les semi-conducteurs organiques se fait, comme dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, par les électrons et les trous. Un semi-conducteur organique est caractérisé par une bande interdite entre deux orbitales moléculaires HOMO et LUMO. L'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), l'homologue de la bande de valence pour les semi-conducteurs inorganiques, est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée des électrons, et l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), l'homologue de la bande de conduction des semi-conducteurs inorganiques, est l'orbitale vide la plus basse en énergie.

Contrairement au silicium, même si le dopage des semi-conducteurs organiques est possible, l'obtention d'une jonction p-n avec un seul de ces semi-conducteurs est difficile. Il est toutefois possible, en comparant les niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO, d'établir cette jonction par la juxtaposition ou le mélange de deux matériaux différents, un donneur et un accepteur. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO du donneur (H_D et L_D) doivent être plus élevés que ceux de l'accepteur (H_A et L_A), respectivement. Lors de la juxtaposition ou le mélange de ces deux matériaux, et à proximité de l'interface, un électron de L_D migrera préférentiellement vers L_A qui est à un niveau d'énergie plus bas, et un trou de H_A migrera préférentiellement vers H_D qui est à un niveau d'énergie plus haut. Sous éclairage, un photon est absorbé par la couche active formant un exciton. Ce dernier est ensuite séparé sous l'effet du champ électrique créé à l'interface D-A, l'électron se déplace

vers l'accepteur et le trou vers le donneur. Dans ce cas, les charges opposées sont physiquement séparées et peu susceptibles de se recombiner. Finalement, les charges sont transportées à travers les milieux appropriés vers les électrodes. Le fonctionnement de cette hétérojonction est similaire à celui d'une jonction p-n, l'accepteur d'électron agit comme un semi-conducteur de type-n, et le donneur comme un semi-conducteur de type-p.

L'hétérojonction D-A qui forme la couche active dans les cellules solaires organiques peut être réalisée, soit par la juxtaposition de couches de donneurs et d'accepteurs, il s'agit dans ce cas d'une hétérojonction planaire (structure bicouche) (Figure I-9(a)) ; soit par le mélange du donneur/accepteur, et il s'agit dans ce cas d'une hétérojonction en volume (structure à réseau interpénétré) (Figure I-9(b)).

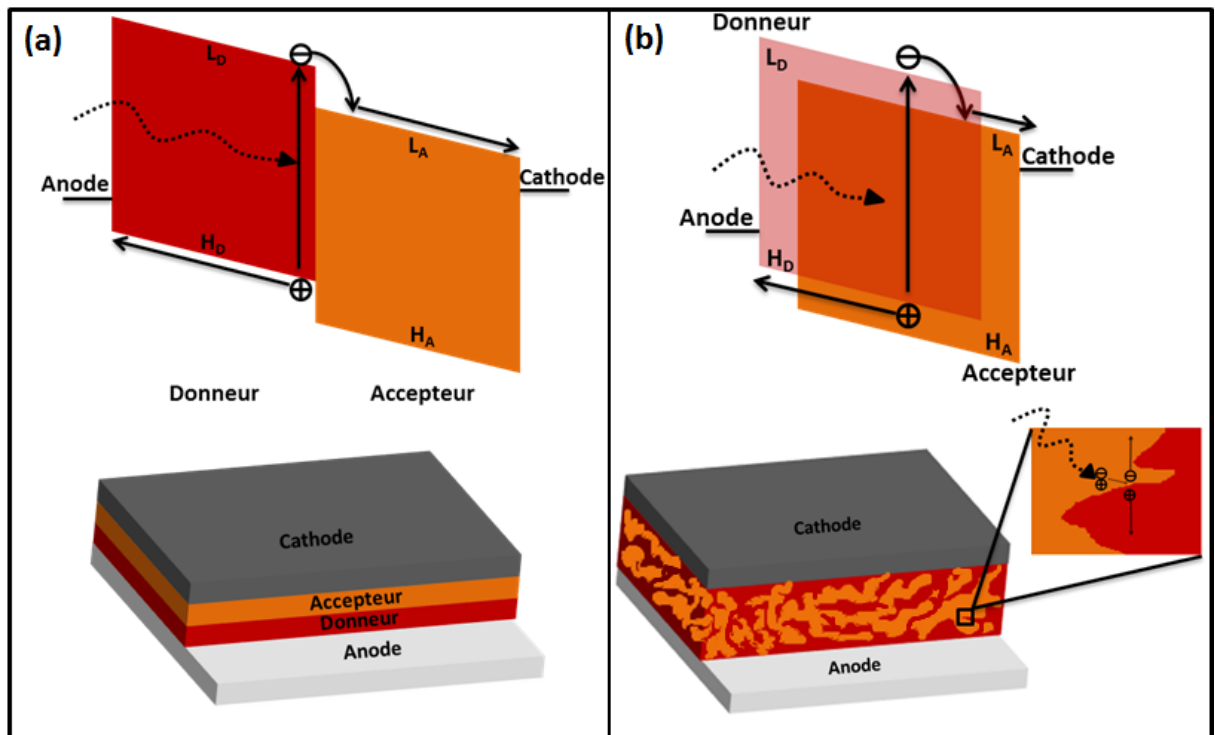


Figure I-9 : Structures d'une hétérojonction (a) planaire, (b) en volume. Un photon est absorbé dans la couche active formant un exciton. L'exciton est ensuite séparé et les charges sont transportées à travers le milieu approprié vers les électrodes.

II.4.b.i Hétérojonction planaire (structure bicouche)

La structure d'une cellule bicouche (Figure I-9(a)) est très similaire à celle d'une cellule inorganique classique (homojonction p-n). Le champ électrique, qui règne dans la zone active à l'interface D-A, conduit à une dissociation efficace des paires électrons-trous photogénérées. La première cellule solaire organique bicouche à base de petites molécules a

été réalisée en 1985 par C. W. Tang [75], avec un rendement proche de 1% sous éclairage polychromatique à une intensité proche de celle du rayonnement solaire. Cette cellule a été fabriquée en utilisant une couche de phtalocyanine de cuivre (CuPC, 30 nm d'épaisseur) et une couche basée sur un dérivé du pérylène (PV, 50 nm d'épaisseur) entre une anode d'ITO et une cathode d'Ag. En 2001, et en utilisant une couche de PEDOT:PSS qui bloque la diffusion des électrons dans l'anode, un rendement de 3.6% pour une cellule bicouche à base de petites molécules (CuPC/C₆₀) a été mise en évidence par P. Peumans et S. R. Forrest [69]. Il existe aussi des structures bicouches à base de polymères. Des rendements autour de 3.5% ont été obtenus avec ce genre de cellules par Alexander L. Ayzner et al. en 2009, à partir d'une cellule bicouche composée de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de 1-(3-méthoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C₆₁ (PCBM) [76] ; et par D. Kekuda et al. en 2011, à partir d'une cellule bicouche qui utilise le P3HT comme donneur et le fullerène C₇₀ comme accepteur [77].

II.4.b.ii Hétérojonction en volume (structure à réseau interpénétré)

La zone active dans les cellules organiques bicouches est limitée à une longueur de diffusion autour de l'interface D-A (autour de 10 nm [78]). Seuls les excitons créés à une distance inférieure ou égale à cette longueur peuvent atteindre l'interface pour se dissocier, ce qui limite la génération de charges libres, et limite ainsi le rendement des cellules. L'idée d'une hétérojonction en volume (bulk-heterojunction) (Figure I-9(b)) est de mélanger les deux matériaux donneur et accepteur pour former un réseau interpénétré de telle sorte que chaque interface D-A, dans le volume de la couche active, est à une distance inférieure à la longueur de diffusion des excitons. En outre, le donneur et l'accepteur doivent former un réseau continu pour permettre aux charges séparées d'avoir un chemin de percolation vers les électrodes. La notion de séparation des paires électrons-trous à l'interface D-A est similaire à celle des hétérojonctions planaire, mais la zone active où la séparation se produit est largement augmentée, ce qui rend cette hétérojonction plus efficace au niveau de la dissociation des excitons, de la génération de charges libres, et donc du rendement des cellules [78,79].

Les études sur ce type de cellules ont commencé dans les années 1990. En 1995, un rendement de 2.9% a été montré par G. Yu et al. en utilisant un mélange de polymère conjugué (poly(2-méthoxy-5-(2'-éthylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PV) avec des molécules de C₆₀ [80]. Des résultats similaires sont obtenus en mélangeant le même polymère

avec le PCBM [81]. Le rendement des cellules à base des mélanges polymère:fullerène a augmenté régulièrement. L'utilisation du polymère P3HT a permis une grande avancée dans les performances des cellules à réseau interpénétré. A partir de 2003, le rendement des cellules à base de P3HT:PCBM a dépassé les 3% [82,83], puis des rendement autour de 5% ont été montrés en 2005 [84,85], pour dépasser finalement les 6% en 2007 [86]. Le système P3HT:PCBM joue le rôle de référence dans les recherches actuelle qui visent à développer les performances des cellules organiques. Actuellement, les rendements des cellules organiques ont pu augmenter significativement en utilisant de nouveaux polymères à faible bande interdite comme le PCDTBT, PBDTT-DPP, PBDTTT-C et le PTB7. Ces cellules constituées d'une hétérojonction en volume sous la forme polymère:PC₇₁BM ont affichés des rendements voisins de 7% avec les polymères PCDTBT, PBDTT-DPP et PBDTTT-C [87–89], et ont dépassé la barre des 8%, avec un rendement de 8,37%, en utilisant le polymère PTB7 [87].

II.5. Notions de base des cellules solaires

Dans cette partie nous présentons les caractéristiques électriques de base communes à toutes les cellules solaires. Dans l'obscurité, la densité de courant en fonction de la tension (caractéristique $J(V)$) des cellules solaires ressemble à la réponse exponentielle d'une diode, avec un courant (I) très élevé en polarisation directe, et faible en polarisation inverse. La densité de courant dans la cellule (diode) dans l'obscurité, J_D , suit l'équation suivante :

$$J_D = \frac{I_D}{A} = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (\text{I.11})$$

où A est la surface de la diode, J_0 la densité de courant de saturation sous polarisation inverse, e la charge électrique élémentaire de l'électron, n le facteur d'idéalité ($n=1$ pour une diode idéale), k la constante de Boltzmann et T la température [90].

Sous éclairage, la cellule génère un photo-courant (I_{ph}) inverse par rapport au fonctionnement de la diode (de n vers p , ou de l'accepteur vers le donneur). Dans cette situation, la caractéristique $J(V)$ de la cellule peut être décrite par l'équation I.11 en enlevant le courant supplémentaire photo-généré (I.12).

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_{ph} \quad (\text{I.12})$$

II.5.a. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle

Dans les cellules réelles, il faut tenir compte des résistances de contacts entre les électrodes et la couche active et des pertes ohmiques dues à la résistivité des matériaux. Ces résistances sont représentées sous la forme d'une résistance R_s placée en série avant la résistance de charge R_L du circuit externe. De même, les fuites de courant qui apparaissent à travers la cellule, ainsi que les phénomènes de recombinaison des charges photo-générées dans la cellule, peuvent être modélisés à l'aide d'une résistance parallèle (R_{sh} : résistance shunt) connectée en parallèle avec la diode idéale. Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclaircissement est présenté sur la Figure I-10.

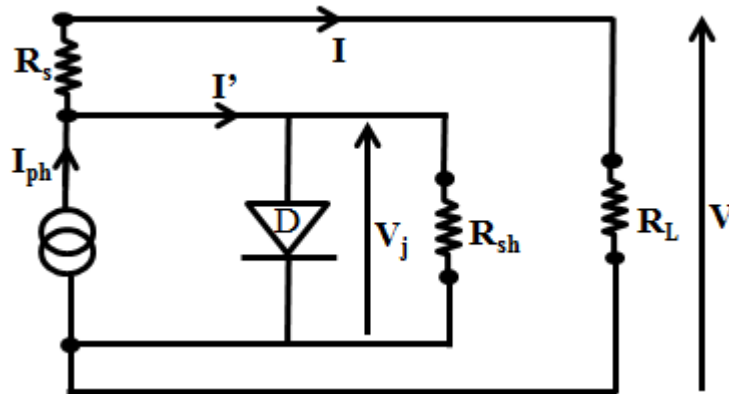


Figure I-10 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclaircissement.

On note V la tension à travers la cellule, I le courant sortant de la cellule et V_j la tension à travers la jonction. Le courant I peut être écrit sous la forme suivante :

$$I = I_{ph} - I' = I_{ph} - I_0 \left[\exp\left(\frac{eV_j}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V_j}{R_{sh}} \quad (\text{I.13})$$

En remplaçant V_j par $V_j = V + R_s I$, nous obtenons :

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp\left(\frac{e(V + R_s I)}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (\text{I.14})$$

A partir de cette équation, on peut constater que pour une cellule parfaite, la résistance série doit être nulle et la résistance parallèle doit tendre vers l'infini. Ces deux résistances peuvent être déterminées graphiquement à partir du tracé de la caractéristique $J(V)$. La pente de la courbe $J(V)$ au point $J=0$ représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$), et la pente au point $V=0$ l'inverse de la résistance parallèle ($1/R_{sh}$) (Figure I-11(b)).

II.5.b. Les paramètres photovoltaïques

La Figure I-11 représente les caractéristiques $J(V)$, dans l'obscurité et sous éclairage, d'une cellule photovoltaïque. Une telle représentation permet d'évaluer la plupart des performances photovoltaïques d'une cellule. Ces paramètres sont la tension de circuit-ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{cc}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion de puissance (η).

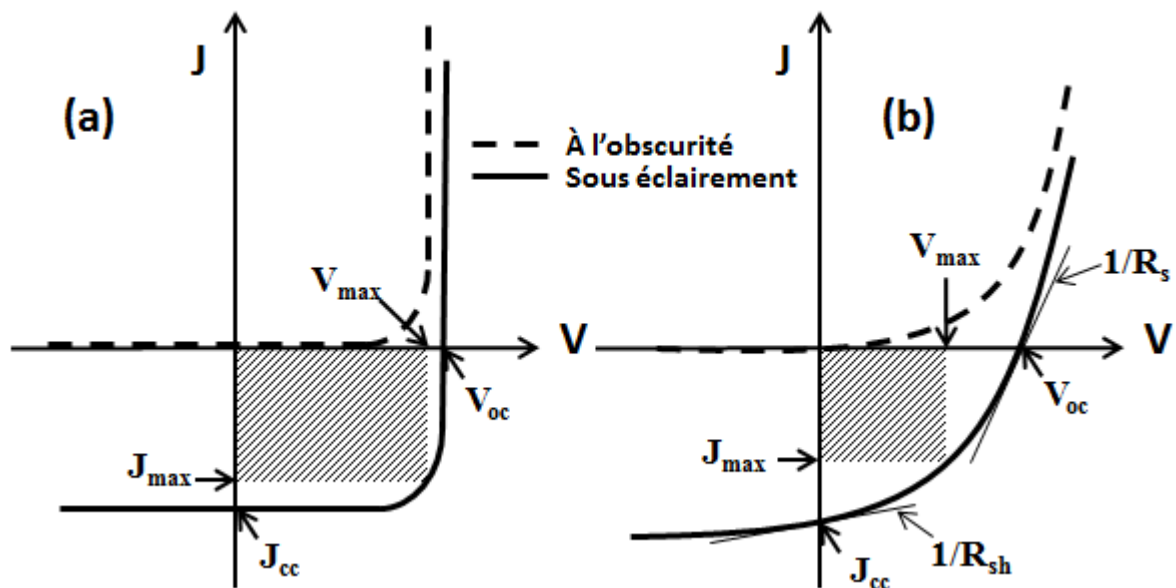


Figure I-11 : Caractéristiques $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque (a) idéale et (b) réelle.

II.5.b.i La tension de circuit-ouvert (V_{oc})

La tension en circuit ouvert (V_{oc}) est la tension aux bornes de la cellule solaire lorsque le courant est nul ($J=0$), c'est-à-dire lorsque le dispositif est en circuit ouvert ($R_L \rightarrow \infty$). La

puissance, qui est le produit du courant et de la tension, est nulle à cette tension. Toutefois, V_{oc} représente la limite de la puissance à laquelle des tensions peuvent être produites. Elle dépend du type de cellule, de la nature des matériaux de la couche active, et de la nature du contact entre la couche active et les électrodes.

II.5.b.ii La densité de courant de court-circuit (J_{cc})

J_{cc} est la densité de courant lorsque $V=0$, c'est-à-dire lorsque les deux électrodes de la cellule sont court-circuitées ($R_L=0$). Encore une fois, la puissance est nulle à ce stade, mais J_{cc} représente le point de début de la production d'électricité. Il dépend de l'intensité lumineuse, de la surface de la diode et de la mobilité des porteurs. Dans les cellules idéales, J_{cc} est égal à la densité de courant photo-générée (J_{ph}), mais dans les cellules réelles il est réduit de sa valeur idéale par la résistance série (équation I.14).

Lorsque R_{sh} décroît, la pente de la courbe au point J_{cc} augmente, ce qui diminue la tension V_{oc} de la cellule. De même, l'augmentation de la résistance R_s diminue la pente de la courbe au point V_{oc} , ce qui diminue le courant J_{cc} .

II.5.b.iii Le facteur de forme (FF)

Alors que la tension V_{oc} et la densité de courant J_{cc} sont les limites de la production énergétique d'une cellule solaire, la densité de puissance maximale (P_{max}) délivrée par la cellule se produit à la densité de courant J_{max} et la tension V_{max} , qui sont toujours inférieurs à V_{oc} et J_{cc} en raison du comportement de la diode et des résistances R_s et R_{sh} (Figure I-11). Graphiquement, P_{max} correspond à la surface du rectangle défini dans le 4^{ème} quadrant de la courbe $J(V)$ (Figure I-11) entre l'origine du repère (0 ; 0) et le point de puissance maximale (V_{max} ; J_{max}).

$$P_{max} = V_{max} \times J_{max} \quad (I.15)$$

Le facteur de forme (FF), nommé aussi facteur de remplissage (Fill Factor), est défini comme le rapport entre les densités de puissance maximale réelle (P_{max}) et idéale ($V_{co} \times J_{cc}$) ; il s'écrit sous la forme suivante :

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{cc}} \quad (I.16)$$

FF représente la mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique J(V). La diminution de la résistance série et l'augmentation de la résistance parallèle augmentent le FF en approchant la cellule idéale où FF=1.

II.5.b.iv Le rendement de conversion de puissance (η)

Le rendement de conversion de puissance (η), nommé aussi efficacité ou rendement théorique, est le paramètre photovoltaïque le plus discuté d'une cellule solaire. Il est défini par le rapport entre la densité de puissance électrique maximale délivrée par la cellule, et la puissance totale lumineuse incidente par unité de surface (P_i).

$$\eta = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_i} = \frac{V_{oc} \times J_{cc} \times FF}{P_i} \quad (I.17)$$

Le rendement η des cellules peut être augmenté en maximisant les trois paramètres du numérateur. A partir de ce rendement on peut déterminer la surface qui doit être recouverte de cellules solaires pour produire une quantité donnée d'énergie. Cependant, il y a toujours des compromis entre η et le coût de fabrication des cellules qui doivent être équilibrés.

II.5.b.v Le rendement quantique externe (IPCE)

Le rendement quantique externe d'un dispositif (EQE : External Quantum Efficiency), nommé aussi IPCE (Incident Photon to Current Efficiency), traduit la fraction de photons incidents convertis en courant. L'EQE dépend des longueurs d'ondes absorbées, et l'origine de cette dépendance est liée à l'absorption dans les couches actives des cellules qui varie en fonction de la longueur d'onde. A une longueur d'onde λ , l'EQE est le rapport entre le nombre d'électrons générés (n_e) et le nombre de photons incidents (n_{ph}), et il est défini par la relation suivante :

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_e(\lambda)}{n_{ph}(\lambda)} = \frac{J_{cc}(\lambda)/e}{P_i(\lambda)/(\frac{hc}{\lambda})} \quad (I.18)$$

où h est la constante de Planck, c est la célérité de la lumière et e est la charge électrique. En remplaçant ces trois constantes par leur valeur numérique, on obtient :

$$IPCE(\lambda) = 1240 \times \frac{J_{cc}(\lambda)}{P_i(\lambda) \times \lambda} \quad (I.19)$$

avec J_{cc} exprimée en A/cm^2 , P_i en W/cm^2 et λ en nm.

III. Les électrodes transparentes et conductrices dans les cellules photovoltaïques organiques

III.1. Introduction

L'énergie solaire a attiré l'attention en tant que source d'énergie électrique propre et, ces dernières années, de nombreux efforts académiques et industriels sont faits pour améliorer les performances des cellules solaires organiques (OSC : Organic Solar cell). Afin de limiter le coût de fabrication, des matériaux abondants et peu chers, des substrats légers et souples, ainsi que des procédés de fabrication à faible consommation énergétique sont requis, tout en maximisant toujours les performances des cellules.

Les électrodes transparentes et conductrices jouent un rôle très important dans les composants optoélectroniques. Une cellule solaire organique contient au moins une électrode qui permet à la lumière d'atteindre la couche active tout en collectant les porteurs de charge. Des problèmes majeurs apparaissent régulièrement au niveau de l'injection et de l'extraction des porteurs ainsi que d'autres liés à la diffusion de l'oxygène à travers les électrodes. C'est pourquoi l'amélioration du fonctionnement des OSCs passe par l'utilisation d'électrodes transparentes présentant des propriétés optiques, électriques et physiques attractives, ainsi qu'une bonne qualité d'interface pour rendre optimaux l'extraction et le transport des charges. Les meilleures performances des OSCs conventionnelles sont obtenues en utilisant l'ITO comme électrode transparente et conductrice. Ce matériau présente une très bonne

transmission optique dans le visible, une bonne conductivité électrique, un travail d'extraction élevé et une faible rugosité. Cependant, pour obtenir ces propriétés, un traitement thermique du substrat supérieur à 250°C est toujours nécessaire durant ou après le processus de dépôt. Par ailleurs, ses propriétés mécaniques sont incompatibles avec les substrats flexibles, il est difficile d'extraire l'indium, son coût est élevé et sa raréfaction augmente le coût de fabrication des OSCs. Pour ces différentes raisons, il est donc nécessaire de rechercher de nouvelles électrodes transparentes et conductrices exemptes d'indium afin de remplacer l'ITO. Ces nouvelles électrodes doivent permettre d'envisager la mise en œuvre de la production de dispositifs photovoltaïques organiques à bas coût et à grande échelle. Ces électrodes doivent répondre à certaines conditions spécifiques telles qu'une bonne transmission dans le visible (supérieure à 80%), une faible résistance carrée (inférieure à 15 Ω/\square), un travail d'extraction facilement modulable (entre 4 et 5 eV), une faible rugosité et une bonne stabilité dans le temps. De plus, les techniques utilisées pour déposer les OTCs doivent être aussi douces que possibles, afin d'obtenir ces propriétés à des températures compatibles avec les substrats flexibles (<110°C), et à température ambiante dans le cas idéal.

Actuellement, les recherches qui visent à remplacer l'ITO dans les OSCs sont nombreuses. En utilisant plusieurs matériaux de substitutions, de nouvelles électrodes transparentes et conductrices ont déjà été étudiées, et d'autres alternatives sont au stade de la recherche et du développement. Dans la partie suivante, nous présentons l'état de l'art des électrodes transparentes et conductrices sans indium. Notre étude a porté sur les propriétés optiques et électriques de ces électrodes, sur les techniques et les températures de dépôt, sur les substrats utilisés, ainsi que sur les rendements des cellules solaires fabriqués en utilisant ces électrodes.

III.2. Etat de l'art des électrodes transparentes et conductrices sans indium dans les cellules photovoltaïques organiques

III.2.a. Electrodes à base de ZnO dopé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un des premiers oxydes à avoir été considéré comme un candidat prometteur à la substitution de l'indium dans les dispositifs optoélectroniques, et en particulier dans les cellules photovoltaïques organiques. En comparaison avec l'ITO, le ZnO est abondant, moins toxique et moins cher. De plus il est plus facile à graver, ce qui est souvent nécessaire pendant la fabrication des OSCs. Pour améliorer sa conductivité, une

électrode à base de ZnO est souvent dopée par des impuretés telles que l'aluminium (AZO), le gallium (GZO), le bore (BZO), le fluor (FZO), le zirconium (ZZO), le titane (TZO)... Nous avons résumé dans le Tableau I-2 l'état de l'art des principales électrodes à base de ZnO dopé. Pour chaque électrode, nous présentons le substrat utilisé, la technique de dépôt, la température de dépôt ou du substrat, l'épaisseur de la couche et les propriétés optiques et électriques, résumées respectivement par la transmission moyenne dans le visible et la résistance carrée.

| Electrode | Substrat | Technique de dépôt | T° de dépôt (°C) | Epaisseur (nm) | T _{moy} (%) | R _□ (Ω/□) | Réf. |
|-----------|----------------|--------------------|------------------|----------------|----------------------|----------------------|-------|
| AZO | Verre | Pulvérisation RF | 150 | 150 | 90 | 30 | [91] |
| AZO | Verre | PLD | 200 | 300 | 91 | 13 | [92] |
| AZO | Verre | PLD | 230 | 280 | 88 | 3 | [93] |
| AZO | Flexible (PC) | Pulvérisation RF | T.A. | 200 | 90 | 50 | [94] |
| AZO | Verre | Pulvérisation RF | - | 600 | 85 | 8 | [95] |
| AZO | Verre | Pulvérisation RF | 100 | 600-1000 | 85 | 8 | [96] |
| AZO | Flexible (PET) | Pulvérisation RF | 100 | 600-1000 | 80 | 14 | [96] |
| AZO | Verre | Pulvérisation DC | - | 540 | 90 | 26 | [97] |
| AZO | Verre | Pulvérisation RF | 250 | 650 | 85 | 31 | [98] |
| AZO | Verre | Pulvérisation DC | 400 | 275 | 85 | 20 | [99] |
| AZO | Verre | PLD | 200 | 500 | 80 | 5 | [100] |
| AZO | Verre | Pulvérisation RF | 400 | 1100 | 85 | 3 | [101] |
| GZO | Verre | PLD | 300 | 200 | 85 | 18 | [102] |
| GZO | Verre | Pulvérisation RF | T.A. | 600 | 90 | 6 | [103] |
| GZO | Verre | PLD | 300 | 200 | 90 | 4 | [62] |
| GZO | Verre | Pulvérisation | 230 | 400 | 90 | 12 | [104] |
| GZO | Verre | IBAD | - | 500 | 80 | 25 | [105] |
| GZO | Verre | PLD | 200 | 500 | 80 | 5,6 | [100] |
| GZO | Verre | Pulvérisation RF | 400 | 650 | 89 | 24 | [106] |
| GZO | Flexible (PC) | Pulvérisation RF | T.A. | 800 | 85 | 5,8 | [107] |
| GAZO | Verre | Pulvérisation | 300 | 150 | 85 | 47,3 | [108] |
| BZO | Verre | CVD | 170 | 700 | 85 | 30 | [109] |
| BZO | Verre | Pulvérisation RF | 450 | 520 | 80 | 140 | [110] |
| BZO | Verre | PLD | 200 | 500 | 80 | 9 | [100] |
| FZO | Verre | Pulvérisation RF | 400 | 245 | 90 | 75 | [111] |
| FZO | Verre | PLD | 300 | 200 | 90 | 24 | [112] |
| BFZO | Verre | Electro-spray | 415 | 120-200 | 98 | 6 | [113] |
| ZZO | Verre | Pulvérisation RF | T.A. | 300 | 90 | 70 | [114] |
| ZZO | Flexible (PET) | Pulvérisation DC | T.A. | 200 | 88 | 90 | [115] |
| ZZO | Verre | Pulvérisation DC | 300 | 450 | 92 | 21 | [116] |
| TZO | Verre | Pulvérisation RF | 300 | 600 | 88,7 | 21 | [117] |

Tableau I-2 : Etat de l'art des électrodes à base de ZnO dopé.

Les électrodes à base de ZnO dopé sont souvent fabriquées par les mêmes techniques de dépôt que celles utilisées pour l'obtention d'électrodes à base d'ITO (pulvérisation magnétron et PLD). La majorité des recherches s'est concentrée sur l'AZO et le GZO avec des propriétés optiques et électriques très comparables à celles de l'ITO. Cependant, les meilleures propriétés sont obtenues, soit avec des couches épaisses, soit après un traitement thermique de l'électrode durant ou après le dépôt. Les électrodes qui présentent une transmission supérieure à 80% avec une résistance carrée inférieure à $20 \Omega/\square$ sont recuites à des températures supérieures à 200°C , et qui dépassent parfois 400°C . L'épaisseur de ces électrodes est globalement comprise entre 200 et 300 nm, mais pour diminuer la résistance de l'électrode dans certains cas, cette épaisseur peut prendre des valeurs supérieures (jusqu'à 1100 nm). L'élaboration des électrodes sur des substrats flexibles nécessite un dépôt à basse température (généralement $<110^\circ\text{C}$), ou à température ambiante (T.A.) dans le cas idéal. De façon générale, les électrodes à base de ZnO dopé ne sont pas compatibles avec les substrats flexibles, d'une part à cause des fortes températures de dépôt, et d'autre part à cause de l'épaisseur élevée nécessaire pour réaliser une telle électrode à basse température. Ces particularités expliquent le nombre limité de publications qui étudient ces électrodes sur des substrats flexibles dans la littérature.

Dans le Tableau I-3 nous présentons les rendements des cellules solaires organiques sans indium ($\eta_{\text{Electrode}}$), à base de polymères ou de petites molécules, réalisées en utilisant l'AZO et le GZO comme électrodes transparentes et conductrices. Ces deux électrodes sont utilisées comme anodes pour collecter les trous, ou comme cathodes pour collecter les électrons (cellules inversées). A partir de ce tableau, on peut conclure que ces électrodes représentent une alternative à l'ITO, avec des rendements très similaires par rapport aux cellules de références qui utilisent l'ITO comme OTC (η_{ITO}). Cependant, lorsqu'on les utilise dans les cellules solaires, des problèmes se posent au niveau du travail de sortie (travail d'extraction) de ces électrodes qui est plus faible que celui de l'ITO. Le travail de sortie du GZO est autour de -4.4 eV [105], tandis que celui de l'AZO peut atteindre -4,7 eV après un traitement de sa surface à l'ozone par exemple [97]. On note que le travail de sortie de l'ITO commercial varie entre -4,5 et -4,8 eV. Pour résoudre ce problème dans les cellules solaires, les électrodes sont souvent utilisées avec des couches d'interface qui améliorent le transport des charges entre la couche active et l'électrode, et qui bloquent au même temps la diffusion des charges vers l'électrode inappropriée. Finalement, on peut noter que les électrodes à base de ZnO dopé sont

aussi étudiées et utilisées comme OTC dans les cellules sensibilisées par un colorant (DSCs : Dye-sensitized Solar Cells) [118,119].

| Electrode | Substrat | Couche active | $\eta_{\text{Electrode}}$ (%) | η_{ITO} (%) | Réf. |
|-------------|----------|--|----------------------------------|----------------------------|-------|
| AZO-anode | Verre | Petite molécule-DCV5T-Et/C ₆₀ | 2,9 | 2,6 | [95] |
| AZO-anode | Verre | Petite molécule-CuPC/C ₆₀ | 1 | 1,1 | [97] |
| AZO-anode | Verre | Polymère-P3HT:PCBM | 3,15 | 3,39 | [98] |
| AZO-cathode | Verre | Polymère-P3HT:PCBM | 3,06 | 3,1 | [99] |
| GZO-anode | Verre | Polymère-P3HT:PCBM | 3,15 | - | [104] |
| GZO-cathode | Verre | Polymère-P3HT:PCBM | 3,4 | 3,54 | [105] |

Tableau I-3 : Etat de l'art des OSCs fabriquées en utilisant l'AZO et le GZO comme électrodes transparentes et conductrices.

III.2.b. SnO₂ dopé au fluor (FTO)

Les films minces d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ont les meilleures propriétés optiques et électriques parmi tous les films de SnO₂ dopés. Le FTO est déjà commercialisé et utilisé comme électrode transparente et conductrice dans de nombreux domaines, y compris le domaine des cellules solaires organiques. Nous présentons dans le Tableau I-4 quelques exemples sur les propriétés optiques et électriques des films de FTO.

| Electrode | Substrat | Technique de dépôt | T° de dépôt (°C) | Epaisseur (nm) | T _{moy} (%) | R _□ (Ω/\square) | Réf. |
|-----------|----------|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------------|--|-------|
| FTO | Verre | Spray pyrolyse | 450 | 160-250 | 85 | 25 | [120] |
| FTO | Verre | Spray pyrolyse | 400 | 1000 | 70 | 8 | [121] |
| FTO | Verre | Spray pyrolyse | 400 | 610 | 90 | 12,31 | [122] |
| FTO | Verre | PLD | 300 | 400 | 87 | 12,5 | [123] |

Tableau I-4 : Etat de l'art de quelques films de SnO₂ dopé au fluor (FTO).

La raison principale qui a conduit à la commercialisation du FTO est sa stabilité thermique car il est capable de résister à des températures élevées (500°C) sans dégradation de ces propriétés optiques et électriques, contrairement à l'ITO qui commence à perdre sa conductivité et sa transmission à partir de 300°C [124,125]. Le FTO est donc aujourd'hui l'OTC le plus utilisé dans la fabrication des cellules sensibilisées par un colorant, qui nécessite des étapes de recuit à des températures proches de 500°C.

Les films de FTO sont souvent déposés par la méthode de spray pyrolyse, à des températures qui dépassent les 400°C, ce qui rend difficile le dépôt de ces films sur des substrats flexibles. La transmission moyenne dans le visible des meilleurs films de FTO commercialisés varie entre 85 et 90%, avec une résistance carrée qui varie entre 10 et 15 Ω/\square . Même si l'ITO reste toujours le meilleur choix comme électrode transparente et conductrice dans les cellules solaires organiques, en raison de son meilleur compromis entre la conductivité et la transmission, plusieurs études ont montré qu'il pouvait être remplacé par le FTO dans les cellules solaires à base de polymères ou de petites molécules. Nous présentons une partie de ces études dans le Tableau I-5. Les rendements des cellules fabriquées en utilisant le FTO comme OTC sont très proches de ceux des cellules fabriquées avec l'ITO.

| Electrode | Substrat | Couche active | η_{FTO} (%) | η_{ITO} (%) | Réf. |
|-------------|----------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------|
| FTO-anode | Verre | Petite molécule-CuPC:C ₆₀ | 2,5 | 3,6 | [126] |
| FTO-anode | Verre | Polymère-P3HT:PCBM | 3,1 | 3,4 | [123] |
| FTO-cathode | Verre | Polymère-P3HT:PCBM | 4,31 | 4,01 | [125] |
| FTO-anode | Verre | Polymère-P3HT:PCBM | 3,46 | 3,39 | [98] |
| FTO-anode | Verre | Polymère-P3HT:PCBM | 4,41 | 4,25 | [127] |
| FTO-cathode | Verre | Polymère-P3HT:PCBM | 2,71 | 3 | [128] |

Tableau I-5 : Etat de l'art des OSCs utilisant des électrodes en FTO.

III.2.c. Electrodes à base de PEDOT:PSS

Etant connu comme couche tampon très efficace à l'interface anode/donneur dans les cellules solaires organiques, le poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), ou le PEDOT:PSS, est également utilisé comme électrode transparente et conductrice, pour une approche « tout polymère » des cellules solaires. Dans le Tableau I-6, nous présentons les propriétés optiques et électriques de quelques films de PEDOT:PSS utilisés comme électrodes transparentes et conductrices dans les cellules solaires organiques.

| PEDOT:PSS | Technique de dépôt | T° de dépôt (°C) | Epaisseur (nm) | T _{moy} (%) | R _□ (Ω/\square) | Réf. |
|-----------|--------------------|------------------|----------------|----------------------|-------------------------------------|-------|
| PH500 | Spin-coating | 120 | 100 | 90 | 180 | [129] |
| PH500 | Spray | 120 | 90-340 | 89-67 | 358-63 | [130] |
| PH1000 | Spin-coating | 120 | 130 | 85 | 115 | [131] |
| PH1000 | Spin-coating | 120 | 100-140 | 88-80 | 176-65 | [132] |
| PH510 | Impression | 110 | 100 | 89 | 359 | [133] |
| PH1000 | Spray | 120 | 40-360 | 95-70 | 259-24 | [134] |

Tableau I-6 : Bref état de l'art des électrodes à base de PEDOT:PSS.

Généralement, Pour augmenter la conductivité du PEDOT:PSS, un pourcentage volumique de 5 à 7% de solvants comme l'éthylène glycol (EG) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) est ajouté à la solution de PEDOT:PSS. Cependant, il est compliqué d'obtenir à la fois une conductivité et une transmission optique élevées pour une électrode à base du PEDOT:PSS. Dans le meilleur des cas, une résistance carrée de $65 \Omega/\square$ avec une transmission de 80% ont été montrées [132]. L'importance de ce type d'électrode réside surtout dans sa stabilité sur les substrats flexibles. Plusieurs essais mécaniques ont montré que les films de PEDOT:PSS déposés sur des substrats flexibles sont très résistants à la flexion [129,133], et même à l'extensibilité [134], contrairement à l'ITO qui commence à perdre ces propriétés optiques et électriques après quelques cycles de flexion.

Des études ont montré la faisabilité des cellules solaires organiques utilisant le PEDOT:PSS comme électrode transparente et conductrice ; les rendements peuvent être comparables dans certains cas avec ceux des cellules fabriquées sur de l'ITO (Tableau I-7). Par ailleurs, le rendement d'une cellule solaire flexible fabriquée sur l'électrode PEDOT:PSS est resté constant après 300 cycles de flexion, tandis que celui de la cellule à base d'ITO tendait vers zéro après 75 cycles [129]. Une autre étude dans le cas d'une cellule semi-transparente (sans ITO) a affiché un rendement de 1,8% en utilisant le PEDOT:PSS comme anode et cathode [131].

| PEDOT:PSS | Couche active | Substrat | $\eta_{\text{Electrode}}$ (%) | η_{ITO} (%) | Réf. |
|------------------|--------------------------------------|-----------------|---|---|-------------|
| PH500 | Polymère-P3HT:PCBM | Verre | 3,27 | 3,66 | [129] |
| | | Flexible (PET) | 2,8 | 2,9 | |
| PH500 | Polymère-P3HT:PCBM | Verre | 2 | 2,86 | [130] |
| PH1000 | Polymère-P3HT:PCBM | Verre | 1,8 | 3,1 | [131] |
| PH1000 | Petite molécule-ZnPc:C ₆₀ | Verre | 2,54 | 2,55 | [132] |
| | | Flexible (PET) | 1,95 | - | |
| PH510 | Polymère-P3HT:PCBM | Verre | - | 3,5 | [133] |
| | | Flexible (PET) | 2 | - | |
| PH1000 | Polymère-P3HT:PCBM | Verre | 3,2 | 4,1 | [134] |

Tableau I-7 : Bref état de l'art des OSCs fabriquées sur des électrodes à base de PEDOT:PSS.

L'intégration de grilles métalliques dans le PEDOT:PSS est largement étudiée comme solution pour augmenter la conductivité des films [135]. Cependant, la nature acide du PEDOT:PSS (PH~1) est toujours un problème qui limite la durée de vie des cellules solaires organiques. Jusqu'à présent, il n'y a pas d'études claires qui expliquent l'impact de l'utilisation du PEDOT:PSS comme électrode sur la durée de vie d'une cellule solaire organique. Une telle étude pourrait montrer que l'utilisation de ce genre de matériaux peut conduire à une réduction de la durée de vie des OSCs.

III.2.d.Électrodes à base de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont considérés comme des candidats prometteurs pour le remplacement de l'ITO dans le domaine de l'électronique plastique. Les films minces à base de nanotubes de carbone montrent une bonne transparence, une bonne conductivité électrique et d'excellentes propriétés mécaniques compatibles avec les substrats flexibles. Les nanotubes de carbone mono-feuillets (SWNT : Single-Walled NanoTubes), qui peuvent être représentés par des mono-feuillets de graphène enroulé sur eux-mêmes, sont les plus utilisés comme anodes dans les cellules solaires organiques. La complexité de ces électrodes est liée à la dispersion des nanotubes en solution. Dans le Tableau I-8 nous présentons l'état de l'art des électrodes à base de SWNT dans les cellules solaires organiques.

| Substrat | Epaisseur (nm) | T _{moy} (%) | R _□ (Ω/□) | OSC | | | Réf. |
|----------|----------------|----------------------|----------------------|---------------|----------------------------|----------------------|-------|
| | | | | Couche active | η _{Électrode} (%) | η _{ITO} (%) | |
| Verre | - | 70 | 50 | P3HT:PCBM | 0,61 | 0,68 | [136] |
| PET | 30 | 85 | 200 | P3HT:PCBM | 2,5 | 3 | [137] |
| Verre | 80 | 64 | 362 | P3HT:PCBM | 1,2 | 1,35 | [138] |
| Verre | 40 | 70 | 60 | P3HT:PCBM | 3,1 | 3,6 | [139] |
| Verre | - | 70 | 56 | P3HT:PCBM | 4,13 | 3,51 | [140] |
| Verre | 24 | 90 | 128 | P3HT:PCBM | 2,3 | 2,3 | [141] |
| Verre | - | 92 | - | P3HT:PCBM | 2,05 | 3,15 | [142] |

Tableau I-8 : Bref état de l'art des SWNT utilisés comme électrodes dans les OSCs.

Ces électrodes sont déposées généralement par des techniques comme le spin-coating et le spray, à des températures très faibles, qui ne dépassent pas les 80°C, ce qui rend ce type d'électrode compatible avec les substrats flexibles. Les meilleures transmissions sont obtenues pour des fines couches (<30 nm), et dans ce cas, même si la résistance carrée est élevée, la conductivité est du même ordre que celle de l'ITO (de l'ordre de 6.10⁴ S/cm) [141]. Les rendements des cellules solaires qui utilisent des SWNT comme anode sont comparables

aux rendements des cellules de référence qui utilisent l'ITO, avec des travaux de sortie de l'ordre de -4,9 eV [136,141]. Une telle valeur est idéale pour une anode dans une cellule solaire organique classique. Cependant, les nanotubes de carbone sont des matériaux extrêmement coûteux [143], donc l'utilisation de petites quantités de ces matériaux devient nécessaire pour la fabrication des cellules solaires bas coût.

III.2.e. Electrodes à base de nanofils d'argent

Les nanofils d'argent (AgNW : silver nanowires) ont montré récemment qu'ils peuvent être utilisés pour fabriquer des électrodes transparentes et conductrices extrêmement efficaces. Ces nanofils sont moins chers que l'ITO et les SWNTs [143]. Les études ont porté sur l'optimisation de l'encre ou de la solution qui contient les nanofils d'Ag, puis sur les techniques de dépôt de ces solutions afin d'obtenir des électrodes suffisamment performantes. Jung-Yong Lee et al. [144] ont réalisé une électrode constituée de mailles aléatoires d'AgNW sur un substrat de verre, avec une résistance carrée de $16 \Omega/\square$ et une transmission de 86%, obtenues après un recuit à 200 °C. Une cellule solaire à base de petites molécules a affiché un rendement de 0,38% en utilisant cette électrode. La même équipe a étudié cette électrode déposée sur des substrats flexibles (PET) [145] ; les résultats enregistrés sont dans la même gamme que les meilleures électrodes d'ITO déposées sur substrats flexibles, avec une résistance carrée de $21 \Omega/\square$, une transmission de 80% et une bonne tenue mécanique. Toujours à partir de substrats flexibles, Anuj R. Madaria et al. [146] ont développé une technique de dépôt à sec qui permet de transférer l'électrode sur des substrats flexibles après l'étape de recuit ($10 \Omega/\square$; 85%). Le problème majeur rencontré dans ce type d'électrode est le diamètre des nanofils qui peut dépasser les 100 nm, ce qui augmente la rugosité des couches. Cependant, plusieurs études ont réussi à contourner ce problème, et il a été fabriqué des cellules solaires organiques avec des rendements très comparables à ceux des cellules classiques qui utilisent une électrode en ITO [147–150].

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté, en première partie, une étude sur les oxydes transparents et conducteurs (OTCs) en donnant leurs propriétés physiques et leurs domaines d'utilisation. De plus, nous avons exposé les problèmes qui nécessitent le remplacement de l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) qui demeure l'électrode transparente et conductrice la plus utilisée dans les dispositifs optoélectroniques.

Dans une deuxième partie, nous avons présenté les différentes générations de cellules solaires et le principe général de la conversion photovoltaïque. Pour les cellules photovoltaïques organiques, nous avons décrit les différentes structures de ces dispositifs et, nous avons donné leurs paramètres photovoltaïques en se basant sur le circuit équivalent d'une cellule.

Finalement, nous avons étudié l'état de l'art d'électrodes transparentes et conductrices sans indium entrant dans la fabrication des cellules photovoltaïques organiques. L'oxyde de zinc dopé au gallium ou à l'aluminium et l'oxyde d'étain dopé au fluor présentent des propriétés optiques et électriques comparables à celles de l'ITO. Cependant, leur procédé de fabrication à haute température est un facteur limitant pour la réalisation d'électrodes utilisées dans cellules photovoltaïques flexibles. D'autres électrodes à base de PEDOT:PSS, de nanotubes de carbone et de nanofils d'argent ont aussi été étudiées. Ces trois types d'électrodes sont compatibles avec les substrats flexibles, et permettent de réaliser des cellules solaires flexibles performantes. Les électrodes à base de nanofils d'argent semblent être de bons candidats dans le remplacement de l'ITO, et en particulier au niveau du rapport qualité/prix.

Pour répondre à certaines conditions spécifiques dans le domaine des électrodes transparentes et conductrices utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques (transmission, conductivité élevée, travail d'extraction modulable, utilisation de techniques de dépôts compatibles avec un substrat flexible, diminution du coût du dispositif...), nous allons développer dans le chapitre suivant un système d'électrodes tri-couches exemptes d'indium et déposées à température ambiante par la technique de pulvérisation pas faisceau d'ions (IBS : Ion Beam Sputtering). Ces électrodes sont sous la forme de la structure suivante : Oxyde/Métal/Oxyde (O/M/O).

V. Références bibliographiques du « Chapitre I »

- [1] K. Bädeker, *Annalen Der Physik* **22**, 749 (1907).
- [2] J. T. Littleton, US Patent **2118795**, (1938).
- [3] J. M. Mochel, US Patent **2564706**, (1946).
- [4] H. A. McMaster, US Patent **2429420**, (1947).
- [5] W.O. Lytle and A.E. Junge, US Patent **2566346**, (1951).
- [6] M. J. Zunick, U.S. Patent **2516663**, (1950).
- [7] J.M. Mochel, U.S. Patent **2564707**, (1951).
- [8] E. Scharowsky, *Z. Physik* **135**, 318 (1953).
- [9] K. Wasa, S. Hayakawa, and T. Hada, *Japanese Journal of Applied Physics* **10**, 1732 (1971).
- [10] R. J. Cava, J. M. Phillips, J. Kwo, G. A. Thomas, R. B. van Dover, S. A. Carter, J. J. Krajewski, W. F. Peck, J. H. Marshall, and D. H. Rapkine, *Applied Physics Letters* **64**, 2071 (1994).
- [11] J. M. Phillips, R. J. Cava, G. A. Thomas, S. A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, and D. H. Rapkine, *Applied Physics Letters* **67**, 2246 (1995).
- [12] D. D. Edwards, T. O. Mason, F. Goutenoire, and K. R. Poeppelmeier, *Applied Physics Letters* **70**, 1706 (1997).
- [13] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J. Marks, *MRS Bulletin* **25**, 45 (2000).
- [14] J. B. DuBow, D. E. Burk, and J. R. Sites, *Applied Physics Letters* **29**, 494 (1976).
- [15] J. C. C. Fan, *Applied Physics Letters* **34**, 515 (1979).
- [16] C. A. Pan and T. P. Ma, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1953 (1981).
- [17] S. A. Agnihotry, K. K. Saini, T. K. Saxena, K. C. Nagpal, and S. Chandra, *Journal of Physics D: Applied Physics* **18**, 2087 (1985).
- [18] T. Maruyama and K. Fukui, *Japanese Journal of Applied Physics* **29**, L1705 (1990).
- [19] H. G. Swamy and P. J. Reddy, *Semiconductor Science and Technology* **5**, 980 (1990).
- [20] T. Maruyama and K. Fukui, *Journal of Applied Physics* **70**, 3848 (1991).
- [21] J. Hu and R. G. Gordon, *Journal of Applied Physics* **71**, 880 (1992).

- [22] A. E. Jiménez-González, J. A. Soto Urueta, and R. Suárez-Parra, *Journal of Crystal Growth* **192**, 430 (1998).
- [23] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, *Thin Solid Films* **377–378**, 798 (2000).
- [24] H. J. Kim, J. W. Bae, J. S. Kim, K. S. Kim, Y. C. Jang, G. Y. Yeom, and N.-E. Lee, *Surface and Coatings Technology* **131**, 201 (2000).
- [25] A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori, and M. Okuda, *Thin Solid Films* **411**, 23 (2002).
- [26] P. K. Biswas, A. De, N. C. Pramanik, P. K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, and S. Korder, *Materials Letters* **57**, 2326 (2003).
- [27] T. Minami, *Semiconductor Science and Technology* **20**, S35 (2005).
- [28] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, *Thin Solid Films* **236**, 27 (1993).
- [29] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature* **389**, 939 (1997).
- [30] S. Götzendörfer, C. Polenzky, S. Ulrich, and P. Löbmann, *Thin Solid Films* **518**, 1153 (2009).
- [31] M. Yang, H. Pu, Q. Zhou, and Q. Zhang, *Thin Solid Films* **520**, 5884 (2012).
- [32] B. Szyszka, W. Dewald, S. K. Gurram, A. Pflug, C. Schulz, M. Siemers, V. Sittinger, and S. Ulrich, *Current Applied Physics* **12**, **Supplement 4**, S2 (2012).
- [33] G. Hass, J. B. Heaney, and A. R. Toft, *Appl. Opt.* **18**, 1488 (1979).
- [34] H. T. Tien and J. Higgins, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1475 (1980).
- [35] C. M. Lampert, *Solar Energy Materials* **6**, 1 (1981).
- [36] A. L. Dawar and J. C. Joshi, *Journal of Materials Science* **19**, 1 (1984).
- [37] N. Miura, T. Sasaki, H. Matsumoto, and R. Nakano, *Japanese Journal of Applied Physics* **31**, 295 (1992).
- [38] A. N. Banerjee and K. K. Chattopadhyay, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **50**, 52 (2005).
- [39] V. K. Kapur, *Photovoltaics for the 21st Century: Proceedings of the International Symposium, P. 274-288: Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research*, (The Electrochemical Society, 1999).
- [40] N. F. Mott, *Canadian Journal of Physics* **34**, 1356 (1956).
- [41] N. F. Mott, *Philosophical Magazine* **6**, 287 (1961).
- [42] I. Hamberg and C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* **60**, R123 (1986).

- [43] Y.-M. Sung and D.-W. Han, *Vacuum* **83**, 161 (2008).
- [44] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 92 (2009).
- [45] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. S. Aida, and N. Attaf, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 7267 (2011).
- [46] Z. Pan, X. Tian, S. Wu, C. Xiao, Z. Li, J. Deng, G. Hu, and Z. Wei, *Superlattices and Microstructures* **54**, 107 (2013).
- [47] H.-C. Wu, Y.-C. Peng, and C.-C. Chen, *Optical Materials* **35**, 509 (2013).
- [48] A. R. Babar, S. S. Shinde, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, J. H. Kim, and K. Y. Rajpure, *Journal of Alloys and Compounds* **505**, 416 (2010).
- [49] R. Parra, L. A. Ramajo, M. S. Góes, J. A. Varela, and M. S. Castro, *Materials Research Bulletin* **43**, 3202 (2008).
- [50] M. Jiang and X. Liu, *Applied Surface Science* **255**, 3175 (2008).
- [51] J. Xu, S. Shi, X. Zhang, Y. Wang, M. Zhu, and L. Li, *Materials Science in Semiconductor Processing* (n.d.).
- [52] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, and C. J. Adkins, *J Mater Sci Lett* **11**, 263 (1992).
- [53] P. Drude, *Annalen Der Physik* **306**, 566 (1900).
- [54] B. Stjerna, E. Olsson, and C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* **76**, 3797 (1994).
- [55] L. Meng, A. Maçarico, and R. Martins, *Vacuum* **46**, 673 (1995).
- [56] G. Haacke, *Journal of Applied Physics* **47**, 4086 (1976).
- [57] R. G. Gordon, *MRS Bulletin* **25**, 52 (2000).
- [58] T. Minami, T. Miyata, and T. Yamamoto, *Surface and Coatings Technology* **108–109**, 583 (1998).
- [59] X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee, *Applied Physics Letters* **83**, 1875 (2003).
- [60] United States Geological Survey (USGS)
(<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/>).
- [61] Christian Hageluen, Umicore, 9th IERC Salzburg, increasing competition between electronics & other emerging applications for technology materials, (2010).
- [62] S.-M. Park, T. Ikegami, and K. Ebihara, *Thin Solid Films* **513**, 90 (2006).
- [63] N. Yamamoto, H. Makino, S. Osone, A. Ujihara, T. Ito, H. Hokari, T. Maruyama, and T. Yamamoto, *Thin Solid Films* **520**, 4131 (2012).

- [64] A. MOLITON, « Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants », Chapitre III : « Structure électronique et structure de bande des solides organiques parfaits », Springer-Verlag, Paris (2003).
- [65] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**, 12 (2012).
- [66] S. S. Hegedus and A. Luque, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, edited by A. Luque and S. Hegedus (John Wiley & Sons, Ltd, 2005), p. 21.
- [67] Technologies Solarbuzz
(<http://www.solarbuzz.com/going-solar/understanding/technologies>).
- [68] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, and J. V. Manca, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 2150 (2006).
- [69] P. Peumans and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* **79**, 126 (2001).
- [70] M. Grätzel, *Nature* **414**, 338 (2001).
- [71] B. O'Regan and M. Grätzel, , Published Online: 24 October 1991; | Doi:10.1038/353737a0 **353**, 737 (1991).
- [72] (<http://www.nrel.gov>).
- [73] A.E. Becquerel, *C.R. Acad. Sci.* **9**, 145 (1839).
- [74] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *Journal of Applied Physics* **25**, 676 (1954).
- [75] C. W. Tang, *Applied Physics Letters* **48**, 183 (1986).
- [76] A. L. Ayzner, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, and B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. C* **113**, 20050 (2009).
- [77] D. Kekuda, H.-S. Lin, M. Chyi Wu, J.-S. Huang, K.-C. Ho, and C.-W. Chu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 419 (2011).
- [78] P. F. van Hutten and G. Hadziioannou, *Monatshefte Fuer Chemie* **132**, 129 (2001).
- [79] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *Journal of Materials Research* **19**, 1924 (2004).
- [80] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science* **270**, 1789 (1995).
- [81] S. Alem, R. de Bettignies, J.-M. Nunzi, and M. Cariou, *Applied Physics Letters* **84**, 2178 (2004).
- [82] F. Padinger, R. s. Rittberger, and N. s. Sariciftci, *Advanced Functional Materials* **13**, 85 (2003).

- [83] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, and J. R. Durrant, *Applied Physics Letters* **86**, 063502 (2005).
- [84] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Advanced Functional Materials* **15**, 1617 (2005).
- [85] M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. López-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, and D. L. Carroll, *Org. Lett.* **7**, 5749 (2005).
- [86] K. Kim, J. Liu, M. A. G. Namboothiry, and D. L. Carroll, *Applied Physics Letters* **90**, 163511 (2007).
- [87] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.-Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, and Y. Cao, *Advanced Materials* **23**, 4636 (2011).
- [88] J. You, C.-C. Chen, L. Dou, S. Murase, H.-S. Duan, S. A. Hawks, T. Xu, H. J. Son, L. Yu, G. Li, and Y. Yang, *Advanced Materials* **24**, 5267 (2012).
- [89] G. Namkoong, J. Kong, M. Samson, I.-W. Hwang, and K. Lee, *Organic Electronics* **14**, 74 (2013).
- [90] J.-M. Nunzi, *Comptes Rendus Physique* **3**, 523 (2002).
- [91] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, *Journal of Applied Physics* **81**, 7764 (1997).
- [92] H. Kim, C. M. Gilmore, J. S. Horwitz, A. Piqué, H. Murata, G. P. Kushto, R. Schlaf, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *Applied Physics Letters* **76**, 259 (2000).
- [93] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, and M. Okuda, *Thin Solid Films* **445**, 263 (2003).
- [94] J. Lee, D. Lee, D. Lim, and K. Yang, *Thin Solid Films* **515**, 6094 (2007).
- [95] K. Schulze, B. Maennig, K. Leo, Y. Tomita, C. May, J. Hüpkes, E. Brier, E. Reinold, and P. Bäuerle, *Applied Physics Letters* **91**, 073521 (2007).
- [96] S. Fernández, A. Martínez-Steele, J. J. Gandía, and F. B. Naranjo, *Thin Solid Films* **517**, 3152 (2009).
- [97] G. B. Murdoch, S. Hinds, E. H. Sargent, S. W. Tsang, L. Mordoukhovski, and Z. H. Lu, *Applied Physics Letters* **94**, 213301 (2009).
- [98] N. Sun, G. Fang, P. Qin, Q. Zheng, M. Wang, X. Fan, F. Cheng, J. Wan, and X. Zhao, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 2328 (2010).
- [99] A. De Sio, K. Chakanga, O. Sergeev, K. von Maydell, J. Parisi, and E. von Hauff, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **98**, 52 (2012).
- [100] T. Minami, T. Miyata, and J. Nomoto, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **34**, 012001 (2012).
- [101] C. Charpentier, P. Prod'homme, and P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* **531**, 424 (2013).

- [102] G. A. Hirata, J. McKittrick, T. Cheeks, J. M. Siqueiros, J. A. Diaz, O. Contreras, and O. A. Lopez, *Thin Solid Films* **288**, 29 (1996).
- [103] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. Águas, I. Ferreira, M. E. V. Costa, and R. Martins, *Thin Solid Films* **427**, 401 (2003).
- [104] J.-H. Park, K.-J. Ahn, S.-I. Na, and H.-K. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 657 (2011).
- [105] S.-G. Ihn, K.-S. Shin, M.-J. Jin, X. Bulliard, S. Yun, Y. Suk Choi, Y. Kim, J.-H. Park, M. Sim, M. Kim, K. Cho, T. Sang Kim, D. Choi, J.-Y. Choi, W. Choi, and S.-W. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 1610 (2011).
- [106] J. Zhou and Z. Y. Zhong, *Crystal Research and Technology* **47**, 944 (2012).
- [107] L. Gong, J. Lu, and Z. Ye, *J Mater Sci: Mater Electron* **24**, 148 (2013).
- [108] J. Hong, N. Matsushita, and K. Kim, *Thin Solid Films* **531**, 238 (2013).
- [109] X. L. Chen, B. H. Xu, J. M. Xue, Y. Zhao, C. C. Wei, J. Sun, Y. Wang, X. D. Zhang, and X. H. Geng, *Thin Solid Films* **515**, 3753 (2007).
- [110] L. Gao, Y. Zhang, J.-M. Zhang, and K.-W. Xu, *Applied Surface Science* **257**, 2498 (2011).
- [111] Y.-Z. Tsai, N.-F. Wang, and C.-L. Tsai, *Thin Solid Films* **518**, 4955 (2010).
- [112] L. Cao, L. Zhu, J. Jiang, R. Zhao, Z. Ye, and B. Zhao, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 894 (2011).
- [113] K. Mahmood and S. B. Park, *Journal of Crystal Growth* **361**, 30 (2012).
- [114] M. Lv, X. Xiu, Z. Pang, Y. Dai, and S. Han, *Applied Surface Science* **252**, 5687 (2006).
- [115] H. Zhang, C. Lei, H. Liu, and C. Yuan, *Applied Surface Science* **255**, 6054 (2009).
- [116] H. Zhang, H. Liu, and L. Feng, *Vacuum* **84**, 833 (2010).
- [117] Z. Y. Zhong and T. Zhang, *Materials Letters* **96**, 237 (2013).
- [118] J.-H. Kim, K.-J. Lee, J.-H. Roh, S.-W. Song, J.-H. Park, I.-H. Yer, and B.-M. Moon, *Nanoscale Research Letters* **7**, 11 (2012).
- [119] B. Onwona-Agyeman, M. Nakao, T. Kohno, D. Liyanage, K. Murakami, and T. Kitaoka, *Chemical Engineering Journal* **219**, 273 (2013).
- [120] C. Geoffroy, G. Campet, F. Menil, J. Portier, J. Salardenne, and G. Couturier, *Active and Passive Electronic Components* **14**, 111 (1991).
- [121] B. Thangaraju, *Thin Solid Films* **402**, 71 (2002).
- [122] E. Elangovan and K. Ramamurthi, *Applied Surface Science* **249**, 183 (2005).

- [123] H. Kim, G. P. Kushto, R. C. Y. Auyeung, and A. Piqué, *Appl. Phys. A* **93**, 521 (2008).
- [124] T. Kawashima, T. Ezure, K. Okada, H. Matsui, K. Goto, and N. Tanabe, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164**, 199 (2004).
- [125] W.-H. Baek, M. Choi, T.-S. Yoon, H. H. Lee, and Y.-S. Kim, *Applied Physics Letters* **96**, 133506 (2010).
- [126] F. Yang and S. R. Forrest, *Advanced Materials* **18**, 2018 (2006).
- [127] Z. Hu, J. Zhang, Z. Hao, Q. Hao, X. Geng, and Y. Zhao, *Applied Physics Letters* **98**, 123302 (2011).
- [128] J.-R. Kim, J. M. Cho, A.-R. Lee, E. A. Chae, J.-U. Park, W.-B. Byun, S. K. Lee, J.-C. Lee, W.-W. So, S. Yoo, S.-J. Moon, and W. S. Shin, *Current Applied Physics* **11**, S175 (2011).
- [129] S.-I. Na, S.-S. Kim, J. Jo, and D.-Y. Kim, *Advanced Materials* **20**, 4061 (2008).
- [130] S.-I. Na, B.-K. Yu, S.-S. Kim, D. Vak, T.-S. Kim, J.-S. Yeo, and D.-Y. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 1333 (2010).
- [131] Y. Zhou, H. Cheun, S. Choi, W. J. Potscavage, C. Fuentes-Hernandez, and B. Kippelen, *Applied Physics Letters* **97**, 153304 (2010).
- [132] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, *Advanced Functional Materials* **21**, 1076 (2011).
- [133] C.-K. Cho, W.-J. Hwang, K. Eun, S.-H. Choa, S.-I. Na, and H.-K. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 3269 (2011).
- [134] J. G. Tait, B. J. Worfolk, S. A. Maloney, T. C. Hauger, A. L. Elias, J. M. Buriak, and K. D. Harris, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **110**, 98 (2013).
- [135] Y. Galagan, J.-E. J.M. Rubingh, R. Andriessen, C.-C. Fan, P. W.M. Blom, S. C. Veenstra, and J. M. Kroon, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 1339 (2011).
- [136] J. van de Lagemaat, T. M. Barnes, G. Rumbles, S. E. Shaheen, T. J. Coutts, C. Weeks, I. Levitsky, J. Peltola, and P. Glatkowski, *Applied Physics Letters* **88**, 233503 (2006).
- [137] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H.-J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, and G. Gruner, *Applied Physics Letters* **88**, 233506 (2006).
- [138] E. Kymakis, E. Stratakis, and E. Koudoumas, *Thin Solid Films* **515**, 8598 (2007).
- [139] R. C. Tenent, T. M. Barnes, J. D. Bergeson, A. J. Ferguson, B. To, L. M. Gedvilas, M. J. Heben, and J. L. Blackburn, *Advanced Materials* **21**, 3210 (2009).
- [140] T. M. Barnes, J. D. Bergeson, R. C. Tenent, B. A. Larsen, G. Teeter, K. M. Jones, J. L. Blackburn, and J. van de Lagemaat, *Applied Physics Letters* **96**, 243309 (2010).
- [141] S. Kim, J. Yim, X. Wang, D. D. C. Bradley, S. Lee, and J. C. deMello, *Advanced Functional Materials* **20**, 2310 (2010).

- [142] T. P. Tyler, R. E. Brock, H. J. Karmel, T. J. Marks, and M. C. Hersam, *Advanced Energy Materials* **1**, 785 (2011).
- [143] C. J. M. Emmott, A. Urbina, and J. Nelson, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **97**, 14 (2012).
- [144] J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, *Nano Lett.* **8**, 689 (2008).
- [145] L. Hu, H. S. Kim, J.-Y. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, *ACS Nano* **4**, 2955 (2010).
- [146] A. R. Madaria, A. Kumar, F. N. Ishikawa, and C. Zhou, *Nano Res.* **3**, 564 (2010).
- [147] W. Gaynor, J.-Y. Lee, and P. Peumans, *ACS Nano* **4**, 30 (2010).
- [148] J.-W. Lim, D.-Y. Cho, Jihoon-Kim, S.-I. Na, and H.-K. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **107**, 348 (2012).
- [149] J. Ajuria, I. Ugarte, W. Cambarau, I. Etxebarria, R. Tena-Zaera, and R. Pacios, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **102**, 148 (2012).
- [150] C. Sachse, L. Müller-Meskamp, L. Bormann, Y. H. Kim, F. Lehnert, A. Philipp, B. Beyer, and K. Leo, *Organic Electronics* **14**, 143 (2013).

Chapitre II

**Elaboration et caractérisation d'électrodes
conductrices et transparentes exemptes
d'indium en configuration tri-couches**

I. Introduction

Les oxydes transparents et conducteurs (OTCs) les plus étudiés en tant qu'électrodes dans les dispositifs optoélectroniques sont principalement l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ou encore l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO). Aujourd'hui, l'ITO demeure le plus utilisé en raison de ses excellentes propriétés optiques et électriques, comparé aux autres OTCs. Cependant, il présente des inconvénients comme la rareté de l'indium, son coût très élevé (dans les cellules solaires, une anode en ITO représente environ 50% du prix du dispositif), ses propriétés mécaniques peu adaptées à l'utilisation de substrats flexibles, ou encore des techniques de dépôts destructives pour les matériaux organiques (chauffage du substrat ou recuit thermique à haute température). Si le FTO ou l'AZO se présentent comme des matériaux de substitution, ils impliquent également d'utiliser les mêmes techniques de dépôts (hautes températures) que celles développées pour l'ITO. De plus, leurs performances en termes de transmission et de conductivité étant en général inférieures à celles obtenues avec l'ITO, on comprendra qu'il ne s'agit pas là d'une réelle voie alternative à l'ITO. Pour répondre à certaines conditions spécifiques comme à la fois une transmission et une conductivité élevée, un travail d'extraction modulable, des techniques de dépôts aussi « douces » que possible (voire à température ambiante) et compatibles avec un substrat organique, une diminution du coût du dispositif, nous proposons un système tri-couches (sans ITO) Oxyde/Métal/Oxyde (O/M/O) couplé à un procédé de fabrication basses températures, la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS).

L'utilisation d'une fine couche métallique simple telle que l'Ag ou le Cu (de l'ordre de 10-15 nm) peut permettre d'obtenir une bonne conduction électrique si la couche métallique est continue, mais, par contre, elle réfléchit une partie de la lumière, d'où l'idée de lui associer des oxydes de métaux de transition (ZnO, MoO₃, WO₃, V₂O₅...) d'indice de réfraction élevé. Cette nouvelle architecture tri-couche Oxyde/Métal/Oxyde possède l'avantage d'être sélectivement transparente en jouant sur les épaisseurs des couches afin de favoriser l'antireflet et d'accorder la résonance plasmonique de la couche métallique au spectre d'absorption de la cellule solaire. Finalement, l'utilisation de systèmes tri-couches O/M/O permet d'élargir la fenêtre optique et d'augmenter l'amplitude de la transmission, tout en gardant une excellente conductivité grâce à la fine couche métallique.

Des travaux avec une architecture tri-couches ITO/métal/ITO ont permis d'améliorer considérablement le compromis conductivité/transmission et de diminuer significativement la quantité d'ITO nécessaire. En utilisant l'argent (Ag) comme couche métallique intermédiaire (10 nm à 16 nm), la transmission des électrodes ITO/Ag/ITO varie entre 80% et 90%, avec des valeurs de résistances carrées comprises entre 4 et 15 Ω/\square [1–4]. D'autres métaux comme le cuivre (Cu) et l'or (Au) ont aussi été utilisés [2,5–7] : une transmission de 88% avec une résistance carrée de 6 Ω/\square est obtenue en utilisant une couche de 16 nm de Cu [5], une transmission de 76% avec une résistance carrée de 20 Ω/\square est obtenue en utilisant une couche de 20 nm d'Au [7]. L'utilisation des électrodes ITO/métal/ITO dans les cellules solaires organiques a permis d'améliorer les rendements grâce à une transmission optimale dans le domaine d'absorption de la couche active [1–3,7].

En ce qui concerne la rareté de l'indium, il est vrai que l'utilisation de films très minces d'ITO dans une structure tri-couches permet de réduire considérablement la quantité d'indium, mais une pénurie de l'indium est tout de même prévisible à moyen terme. De plus, le coût de l'indium est très élevé avec la percée du marché des panneaux photovoltaïques de CIGS (Cu(In,Ga)Se_2). Ces éléments d'ordre économique incitent à chercher des nouvelles électrodes conductrices et transparentes sans indium.

Un des objectifs de ma thèse est d'optimiser des électrodes tri-couches exemptes d'indium et déposées par la technique IBS, afin d'obtenir une électrode capable de remplacer l'ITO dans les dispositifs optoélectroniques. Notre étude est axée, d'une part, sur le remplacement de l'ITO dans les cellules photovoltaïques organiques à base de P3HT:PCBM, et, d'autre part, sur la réalisation d'une cellule flexible avec une électrode sans indium. Une cellule solaire à base de P3HT:PCBM absorbe les photons du spectre solaire jusqu'à environ 640 nm (gap du polymère), et a un maximum d'absorption autour de 550 nm. Pour cela, durant notre optimisation des électrodes, nous nous sommes intéressés à maximiser la transmission autour de 550 nm, tout en gardant la résistance carrée la plus faible possible. De plus, pour répondre aux contraintes imposées dans les procédés de fabrication des électrodes sur des substrats flexibles, nos électrodes sont déposées à température ambiante. Les oxydes métalliques utilisés sont l'oxyde de zinc (ZnO), le trioxyde de molybdène (MoO_3) et le pentoxyde de vanadium (V_2O_5). Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés optiques et électriques des électrodes tri-couches réalisées. Dans un premier temps, nous avons optimisé et étudié les propriétés optiques et électriques de l'électrode ZnO/métal/ZnO en utilisant l'Ag puis le Cu comme couche métallique intermédiaire. Ensuite, nous avons étudié les deux

électrodes $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ et $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ag}/\text{V}_2\text{O}_5$. L'électrode $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$ apparaît comme une possibilité de remplacement de l'ITO. Ainsi, pour affiner sa fenêtre de transmission dans la bande d'absorption du P3HT:PCBM, nous avons entrepris en collaboration avec l'équipe OPTOPV/IM2NP de Marseille une modélisation numérique de cette électrode en fonction des épaisseurs des couches de ZnO.

II. Etat de l'art des électrodes tri-couches exemptes d'indium

Des travaux récents dans le domaine des électrodes transparentes et conductrices rapportent l'intérêt des dispositifs tri-couches pouvant être insérées dans les composantes optoélectroniques [8]. Dans le Tableau II-1, nous présentons une étude bibliographique de quelques électrodes tri-couches (O/M/O), en citant la structure optimale, la technique de dépôt, la transmission à 550 nm et la résistance carrée de l'électrode.

Toutes les électrodes présentées dans ce tableau sont déposées à température ambiante. Nous notons que la couche métallique intermédiaire dominante est une fine couche d'Ag dont l'épaisseur varie entre 6 et 15 nm. Par exemple, H. Han et al. [11] ont montré que la formation d'une couche continue d'Ag se produisait à partir d'une épaisseur de 14 nm, ce qui permet d'obtenir une faible résistance carrée au détriment d'une bonne transmission optique. Les électrodes $\text{ZnO}/\text{métal}/\text{ZnO}$ sont largement étudiées, et des structures optimales présentent une transmission autour de 90% avec une résistance carrée de l'ordre de $3 \Omega/\square$ sur des substrats de verre, et une transmission supérieure à 80% avec une résistance carrée de $10 \Omega/\square$ sur des substrats flexibles. Par contre, l'utilisation de ce type d'électrode (souvent déposée pas les techniques de pulvérisation magnétron RF et DC) dans les cellules solaires organiques n'est que rarement démontrée ; les oxydes métalliques dopés comme le GZO et l'AZO sont plus envisagés dans ce type de composants. Ho-Kyun Park et al. [17] ont montré l'avantage de l'utilisation des électrodes $\text{GZO}/\text{Ag}/\text{GZO}$ et $\text{AZO}/\text{Ag}/\text{AZO}$ comme anodes dans les cellules solaires organiques (P3HT:PCBM), comparé à une monocouche de GZO ou d'AZO : les rendements des cellules fabriquées en utilisant des électrodes tri-couches (2,84% et 2,14%) sont multipliés par un facteur 2.

| Electrode | Technique de dépôt | T _{550 nm} (%) | R _□ (Ω/□) | Réf. |
|--|---------------------------|----------------------------|-------------------------|------|
| Verre/ZnO (20 nm)/Ag (6 nm)/ZnO (20 nm) | Pulvérisation (RF et DC) | 92 | 3 | [9] |
| Verre/ZnO (57 nm)/Ag (9 nm)/ZnO (40 nm) | Pulvérisation (DC) | 90 | 7 | [10] |
| PET/ZnO (35 nm)/Ag (12 nm)/ZnO (35 nm) | Pulvérisation (RF et DC) | 68 | 10 | [11] |
| PET/ZnO (35 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (35 nm) | Pulvérisation (RF et DC) | 63 | 6 | [11] |
| Verre/ZnO (50 nm)/Cu (5 nm)/ZnO (50 nm) | Pulvérisation (RF et DC) | 85 | 10 | [12] |
| Verre/ZnO (50 nm)/Cu (5 nm)/ZnO (50 nm) | Pulvérisation (RF et DC) | 80 | 10 | [13] |
| PEN/ZnO (30 nm)/Cu (6 nm)/ZnO (30 nm) | Pulvérisation (RF) | 70 | 10 | [14] |
| Verre/ZnO (25 nm)/Au (8 nm)/ZnO (25 nm) | Pulvérisation réactive | 90 | 8,5 | [15] |
| PET/ZnO (25 nm)/Au (8 nm)/ZnO (25 nm) | Pulvérisation réactive | 83 | 10 | [15] |
| Verre/ZnO (25 nm)/AgAu (8 nm)/ZnO (25 nm) | Pulvérisation réactive | 81 | 13 | [15] |
| PET/ZnO (25 nm)/AgAu (8 nm)/ZnO (25 nm) | Pulvérisation réactive | 83 | 17 | [15] |
| Verre/AZO (25 nm)/Ag (11 nm)/AZO (25 nm) | Evaporation e-beam | 80 | 7,7 | [16] |
| Verre/AZO (40 nm)/Ag (12 nm)/AZO (40 nm) | Pulvérisation (DC) | 82 | 7 | [17] |
| PET/AZO (40 nm)/Ag (10 nm)/AZO (40 nm) | Pulvérisation (RF et DC) | 80 | 6 | [18] |
| Verre/AZO (20 nm)/Ag (9,5 nm)/AZO (20 nm) | Pulvérisation (RF) | 80 | 8 | [19] |
| Verre/AZO (40 nm)/Cu (8 nm)/AZO (40 nm) | Pulvérisation (RF) et IBS | 80 | 9 | [20] |
| Verre/AZO (50 nm)/Au (9 nm)/AZO (50 nm) | Pulvérisation (DC) | 85 | 12 | [21] |
| Verre/GZO (40 nm)/Ag (12 nm)/GZO (40 nm) | Pulvérisation (DC) | 87 | 6 | [17] |
| Verre/GZO (40 nm)/Ag (10 nm)/GZO (30 nm) | Pulvérisation (RF) | 90 | 7 | [22] |
| WO ₃ (40 nm)/Ag (12 nm)/WO ₃ (40 nm) | Evaporation e-beam | 90 | 6 | [23] |
| WO ₃ (30 nm)/Ag (12 nm)/WO ₃ (30 nm) | Evaporation thermique | 90 | 7,2 | [24] |
| MoO ₃ (1 nm)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (20 nm) | Evaporation thermique | 88 | - | [25] |
| MoO ₃ (1 nm)/Ag (10 nm)/WO ₃ (40 nm) | Evaporation thermique | 88 | - | [26] |
| MoO ₃ (1 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (40 nm) | Evaporation thermique | 90 | - | [27] |
| V ₂ O ₅ (10 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (40 nm) | Evaporation thermique | 90 | - | [28] |
| Verre/MoO ₃ (45 nm)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (38 nm) | Evaporation thermique | 80 | 6 | [29] |
| MoO ₃ (5 nm)/Au (15 nm)/MoO ₃ (40 nm) | Evaporation thermique | 68 | 6,5 | [30] |
| MoO ₃ (5 nm)/Ag (15 nm)/MoO ₃ (40 nm) | Evaporation thermique | 60 | 4,7 | [30] |
| Verre/MoO ₃ (20 nm)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (35 nm) | Evaporation thermique | 80 | 1,5 | [31] |
| Verre/MoO ₃ (20 nm)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (35 nm) | Evaporation thermique | 70 | 3,5 | [32] |
| Verre/ZnS (40 nm)/Ag (18 nm)/ZnS (40 nm) | Evaporation thermique | 85 | 3 | [33] |
| Verre/ZnS (40 nm)/Ag (14 nm)/ZnS (40 nm) | IBAD | 90 | 7,1 | [34] |
| Verre/TiO ₂ (10 nm)/Ag (8 nm)/TiO ₂ (10 nm) | Pulvérisation | 90 | 30 | [35] |
| Verre/TiO ₂ (50 nm)/Au (5 nm)/TiO ₂ (45 nm) | Pulvérisation (RF et DC) | 70 | 33,6 | [36] |
| Verre/TiO ₂ (50 nm)/Au (10 nm)/TiO ₂ (40 nm) | Pulvérisation (RF et DC) | 65 | 19,3 | [36] |
| Verre/TiON (50 nm)/Ag (8 nm)/TiON (45 nm) | Pulvérisation (RF et DC) | 75 | 16,8 | [37] |
| Verre/TiON (50 nm)/Ag (10 nm)/TiON (40 nm) | Pulvérisation (RF et DC) | 68 | 8,5 | [37] |

Tableau II-1 : Etat de l'art des électrodes tri-couches exemptes d'indium.

Des électrodes tri-couches à base d'oxydes métalliques tels que le WO₃, le MoO₃ et le V₂O₅ ont été étudiées plus récemment ; ces oxydes souvent utilisés comme couches d'interface dans les cellules solaires organiques présentent également de l'intérêt comme électrode tri-couche pour des applications de cellules solaires inversées [25–28]. Ces électrodes tri-couches déposées par évaporation thermique sur la couche active (P3HT:PCBM) permettent de réaliser des cellules solaires semi-transparentes qui peuvent être éclairées des deux côtés ; les rendements obtenus sont de l'ordre de 1,5% [27] pour une

illumination du côté de l'électrode tri-couches. Par ailleurs, une cellule solaire flexible à base de P3HT:PCBM a permis d'obtenir un rendement de 2,4% en utilisant 15 nm d'Ag comme couche métallique intermédiaire entre deux couches de MoO₃ [30]. Dans le cas des cellules à base de petites molécules (CuPc/C₆₀), l'utilisation de l'électrode MoO₃/Ag/MoO₃ montre des rendements du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec l'ITO [29,32].

D'autres matériaux comme le sulfure de zinc (ZnS), le dioxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde de titane dopé à l'azote (TiON) sont aussi utilisés. Les tri-couches à base de ZnS montrent de très bonnes performances en utilisant l'Ag comme couche métallique. Cependant, l'obtention d'un bon compromis entre la transmission et la résistance carrée des électrodes tri-couches à base de TiO₂ et de TiON semble difficile à obtenir.

III. Elaboration et caractérisations optique et électrique des électrodes tri-couches

III.1. Les techniques d'élaboration et de caractérisation

III.1.a. La technique IBS (Ion Beam Sputtering)

Les électrodes Oxyde/Métal/Oxyde (O/M/O) sont obtenues par la technique de pulvérisation par faisceau d'ion (IBS : Ion Beam Sputtering) ; cette technique est peu étudiée dans la littérature en ce qui concerne les électrodes transparentes.

Pour réaliser les différentes couches minces des électrodes tri-couches, nous avons choisi d'utiliser plusieurs cibles sans déplacer le porte-échantillon. L'IBS consiste à pulvériser une cible avec un faisceau d'ions et à récupérer les atomes éjectés sur un substrat. Elle permet de bien contrôler et de quantifier de façon indépendante les paramètres du faisceau (énergie des ions, densité de courant des ions et nature des ions incidents). De plus on peut ajuster, d'une part, l'angle d'incidence des ions sur la cible pour optimiser le taux de pulvérisation (ou la vitesse de dépôt maximale) et, d'autre part, la distance entre la cible et le substrat ainsi que l'orientation de ce dernier afin d'obtenir un dépôt uniforme sur la plus grande surface possible. Ces diverses possibilités permettent une exploration très large des paramètres de faisceau et de géométrie pour réaliser des couches minces, avec plus de souplesse qu'une autre technique de dépôt ne le permettrait. Des études antérieures au sein de notre laboratoire

ont permis d'optimiser ces différents paramètres et ont montré des résultats encourageants pour la poursuite des travaux sur la réalisation des électrodes transparentes par IBS [38,39].

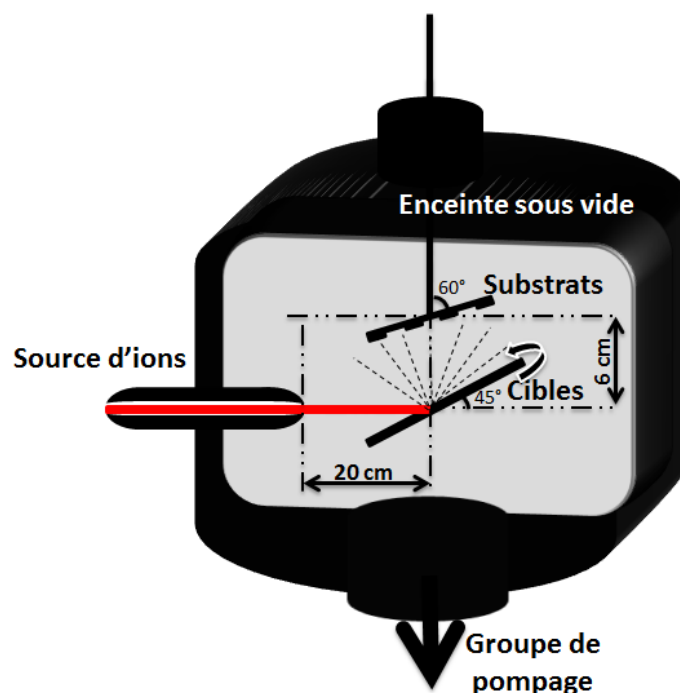


Figure II-1 : Configuration de la technologie IBS.

La configuration géométrique des différents éléments dans l'enceinte de l'IBS est présentée dans la Figure II-1. La position et l'orientation des divers éléments à l'intérieur de l'enceinte sont les suivantes : la distance entre la source d'ions et la cible est égale à 20 cm et la distance entre la cible et le substrat est égale à 6 cm. L'orientation de la cible par rapport à l'axe du faisceau et celle du substrat par rapport à l'axe du bâti sont optimisées respectivement à 45° et 60°. Pour réaliser des électrodes tri-couches O/M/O, nous avons mis en place un système de rotation des cibles, qui peut porter deux cibles à la fois. Dans ce cas on peut effectuer trois dépôts successifs sans remise à l'air de l'enceinte sous vide. Les cibles sont bombardées par un faisceau d'ions (Argon) accéléré à des énergies variant entre 4keV et 6keV, avec une densité de courant de l'ordre de 1 mA/cm². Ces paramètres sont constants tout au long de cette étude, et le dépôt pour toutes les couches est effectué à température ambiante. Dans certains cas il est nécessaire d'ajouter un flux d'oxygène dans la direction du substrat pour compenser la perte d'oxygène pendant la pulvérisation de certains oxydes. Ceci a pour but d'augmenter la transmission des couches d'oxyde, mais il faut noter cependant que ce flux d'oxygène doit rester modéré et bien contrôlé pour ne pas obtenir des couches très oxydées,

ce qui entrainerait une forte augmentation de la résistivité des couches. La technique IBS nous permet d'injecter facilement et de bien contrôler ce flux d'oxygène.

L'enceinte à vide est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 30 cm de diamètre et de 25 cm de hauteur. Une pompe turbo-moléculaire couplée avec une pompe primaire sont raccordées directement à l'enceinte. Ce système de pompage permet d'assurer un vide secondaire dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-6} mbar. Les échantillons sont disposés sur un porte-substrat circulaire en acier inoxydable. Le porte-échantillon est introduit dans la chambre via un sas relié à une pompe primaire, et dans ce cas, le vide dans la chambre n'est pratiquement pas perturbé lors de l'entrée et de la sortie des échantillons de l'enceinte.

III.1.b. Mesure de la résistance carrée

Les électrodes tri-couches ont été caractérisées et comparées en terme de résistance carrée (R_{\square} exprimée en Ω/\square). Lors de cette étude, la résistance carrée est mesurée par la méthode des quatre pointes alignées et équidistantes de Valdès (avec une erreur de $1 \Omega/\square$). Cette méthode consiste à injecter un courant (I) à travers les deux pointes extérieures et à mesurer la différence de potentiel (V) entre les deux autres pointes (Figure II-2).

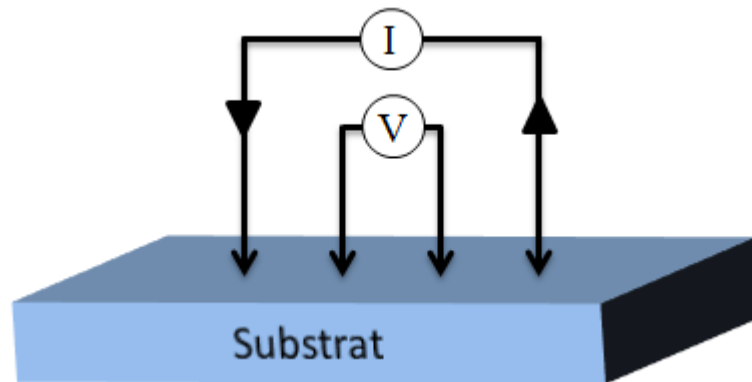


Figure II-2 : Méthode de mesure de la R_{\square} .

La résistance carrée est donnée par la relation suivante :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} = \frac{1}{\sigma \times d} = \frac{V}{0,22 \times I} \quad (\text{II.1})$$

où ρ est la résistivité, σ est la conductivité et d est l'épaisseur de la couche.

III.1.c. Mesure de la transmission optique

La transmission optique (exprimée en %) des différentes couches et des électrodes tri-couches étudiées a été déterminée entre 300 nm et 900 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible-proche IR (SAFAS 200 DES) à double faisceau, avec un pas de 2 nm.

III.1.d. Mesure AFM

La morphologie de nos échantillons a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy-CSI Nano-Observer) en mode non-contact. Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont l'extrémité est de dimension atomique. Toute déflexion de la pointe permet de mesurer les forces d'interaction entre la pointe et la surface, ce qui permet de voir la topographie de l'échantillon. Les données des images sont traitées à l'aide du logiciel « Gwyddion » qui nous aide à analyser les images (en 2D et en 3D) et à extraire des informations sur la rugosité des surfaces (RMS : Root Mean Square ou la moyenne quadratique) qui donnent une description statistique de l'état des surfaces.

III.1.e. Mesure des épaisseurs

Les épaisseurs des différentes couches ont été évaluées à l'aide d'un profilomètre mécanique (Bruker DektakXT). Le principe de fonctionnement repose sur la mesure, à l'aide d'une pointe fine (25µm de diamètre) en mouvement, des variations de hauteur entre la surface du substrat utilisé et la surface du film à analyser.

III.2. Elaboration et caractérisations des électrodes tri-couches ZnO/Ag/ZnO (ZAZ)

III.2.a. Propriétés optiques et électriques des films minces d'Ag

Lorsqu'il est déposé sous forme de films minces, l'Ag a des transitions interbandes qui ont lieu dans le domaine de l'ultraviolet. Ces transitions se manifestent par une absorption lumineuse notable au-delà du seuil interbande qui se décale tout au plus de 20 nm en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ag, ce qui ne permet pas de considérer ces monocouches comme des OTCs utilisables dans les dispositifs optoélectroniques. Sur la Figure II-3, nous présentons les spectres de transmission de différentes épaisseurs de couches d'Ag déposées

par IBS sur des substrats de verre à température ambiante (dépôt à partir d'une cible d'Ag de pureté 99,99% avec une vitesse de dépôt de 1,6 nm/min).

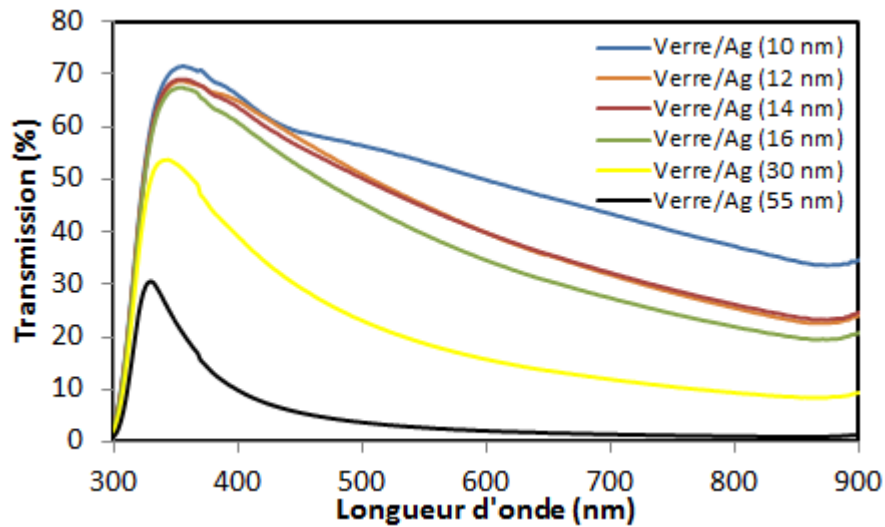


Figure II-3 : Transmission optique des couches d'Ag déposées par IBS.

Les plus fines couches (entre 10 nm et 16 nm d'épaisseur) sont les plus transparentes, et leur résistance carrée décroît de $10 \Omega/\square$ à $5 \Omega/\square$ avec la croissance de la couche (Tableau II-2). Dans le même temps, la transmission diminue avec la croissance de la couche. Dans tous les cas, le compromis transmission/conductivité d'une fine couche d'Ag est insuffisant pour répondre au cahier des charges des électrodes transparentes qui doivent être suffisamment conductrices et transparents. Si l'on utilise une seule couche métallique, la transmission et la résistance carrée évoluent en sens inverse, d'où l'idée d'associer un oxyde métallique d'indice de réfraction élevé à un métal de faible indice pour supprimer sa réflectivité élevée et déplacer la fenêtre de transmission dans le visible [10] comme nous le montrerons ultérieurement.

| Couche | Résistance carrée (Ω/\square) |
|------------|--|
| Ag (10 nm) | 10 |
| Ag (12 nm) | 9 |
| Ag (14 nm) | 7 |
| Ag (16 nm) | 5 |

Tableau II-2 : Résistances carrées des fines couches d'Ag.

III.2.b. L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type n à large bande interdite. Cette bande est directe et varie entre 3,2 eV et 3,4 eV [40,41]. Sur la Figure II-4(a), nous présentons les spectres de transmission des couches de ZnO (entre 10 nm et 60 nm) déposées par IBS sur des substrats de verre à température ambiante, en utilisant une cible de ZnO de pureté

99,999%. La faible vitesse de dépôt du ZnO de l'ordre de 0,3 nm/min offre un bon contrôle de la stœchiométrie des couches. Dans ces conditions, l'étape de recuit pour recristalliser les couches après le dépôt n'est pas nécessaire. On peut noter que la transmission chute d'environ 10% lorsque l'épaisseur du film de ZnO est multipliée par 4. Globalement, ces monocouches présentent une transmission élevée et constante sur le domaine visible. Par ailleurs, nous avons déterminé la valeur du gap optique qui est obtenu graphiquement à partir de l'équation de Tauc (Figure II-4(b)). Le tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv) est calculé à partir des spectres de transmission des monocouches de ZnO en l'absence de substrat. Nous constatons que le gap optique oscille entre 3,15 et 3,28 eV pour différentes épaisseurs de ZnO. Dans les semi-conducteurs dégénérés à large gap, le gap peut augmenter ou diminuer avec la variation de porteurs. Ainsi, le décalage de la bande vers les hautes énergies est lié à l'augmentation de la concentration des porteurs selon un effet de Burstein-Moss (BM) [42,43].

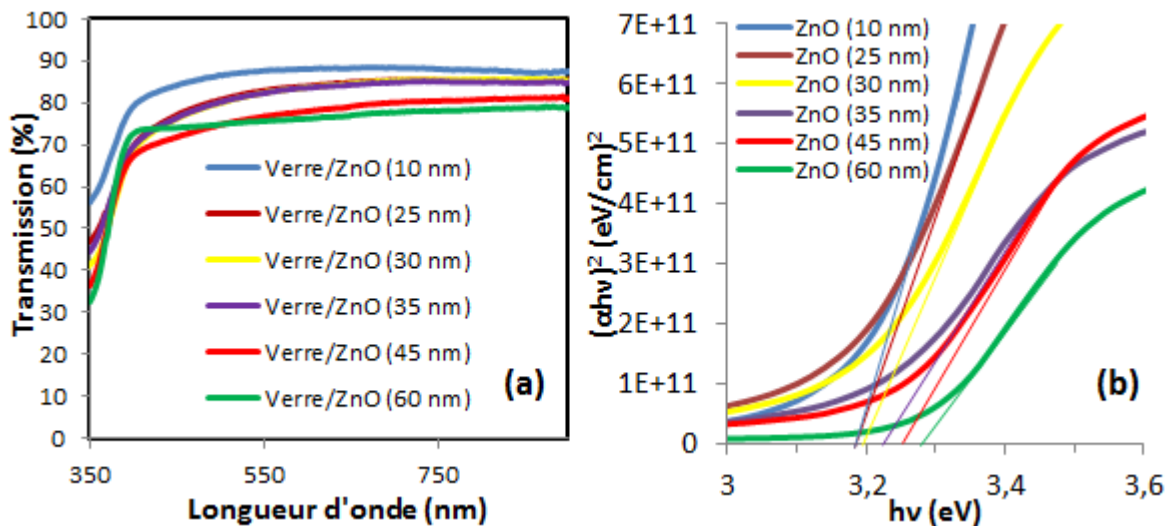


Figure II-4 : (a) Transmission optique des monocouches de ZnO, (b) tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv , calculé à partir des spectres de transmission.

III.2.c. Optimisation de l'électrode ZAZ

La structure tri-couches peut être modélisée par trois résistances montées en parallèle (Figure II-5). Généralement, la résistance carrée de la couche métallique est beaucoup plus faible que celles des couches d'oxyde et, la résistance équivalente de la structure dépend donc fortement de celle de la couche métallique.

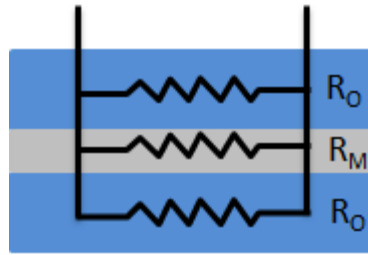


Figure II-5 : Structure tri-couches (O/M/O)

Considérant la transmission optique élevée des mono-couches de ZnO, nous avons opté pour une épaisseur d'Ag de 14 nm, afin d'obtenir une faible résistance carrée. L'objectif de cette étude est d'optimiser les différentes épaisseurs des couches entrant dans la structure multicouche suivante: Verre/ZnO_i/Ag/ZnO_s. De plus, cette étude va nous permettre de bien comprendre le rôle joué par chaque couche de ce système multifeuillet.

Dans un premier temps, nous avons fixé l'épaisseur de la couche supérieure de ZnO (ZnO_s-côté air) à 45 nm et nous avons fait varier l'épaisseur de la couche inférieure de ZnO (ZnO_i-côté substrat) entre 0 et 60 nm. La transmission optique de ces électrodes en fonction de l'épaisseur de ZnO_i est présentée sur la Figure II-6. Les calculs de la résistance carrée et de la figure de mérite (à 550 nm) pour chaque électrode sont présentés dans le Tableau II-3. Nous pouvons noter que la résistance carrée demeure constante en fonction de l'épaisseur de ZnO_i, avec une résistance carrée autour de $7 \Omega/\square$ qui correspond à la résistance carrée de la monocouche d'Ag d'une épaisseur de 14 nm. Dans un premier temps, la transmission optique de l'électrode augmente en fonction de l'épaisseur de ZnO_i (pour atteindre une valeur maximale (à 550 nm) lorsque l'épaisseur est de 45 nm) avant de diminuer légèrement lorsque l'épaisseur de la couche est supérieur. Sans cette couche inférieure de ZnO, le spectre de transmission de l'électrode Verre/ZnO (0 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) montre une forte absorption optique dans le visible (transmission inférieure à 40%) liée aux résonances plasmons dans les grains d'Ag [44,45]. Cela peut s'expliquer par le fait que les oscillations des électrons libres à la surface substrat-Ag se produisent à une faible longueur d'onde de résonance, ce qui conduit à une baisse rapide de la transmission dans le visible (entre 400 nm et 600 nm). Par contre, avec une couche de ZnO_i, nous notons clairement une augmentation de la transmission associée à l'élargissement de la fenêtre optique quand l'épaisseur de la couche de ZnO atteint une valeur de 35-45 nm pour laquelle la figure de mérite est optimale. Par conséquent, le rôle essentiel de la couche inférieure de ZnO est d'assurer le couplage

optique de la lumière pour réduire l'effet miroir de la couche réfléchissante d'argent : elle sert de couche «antireflet».

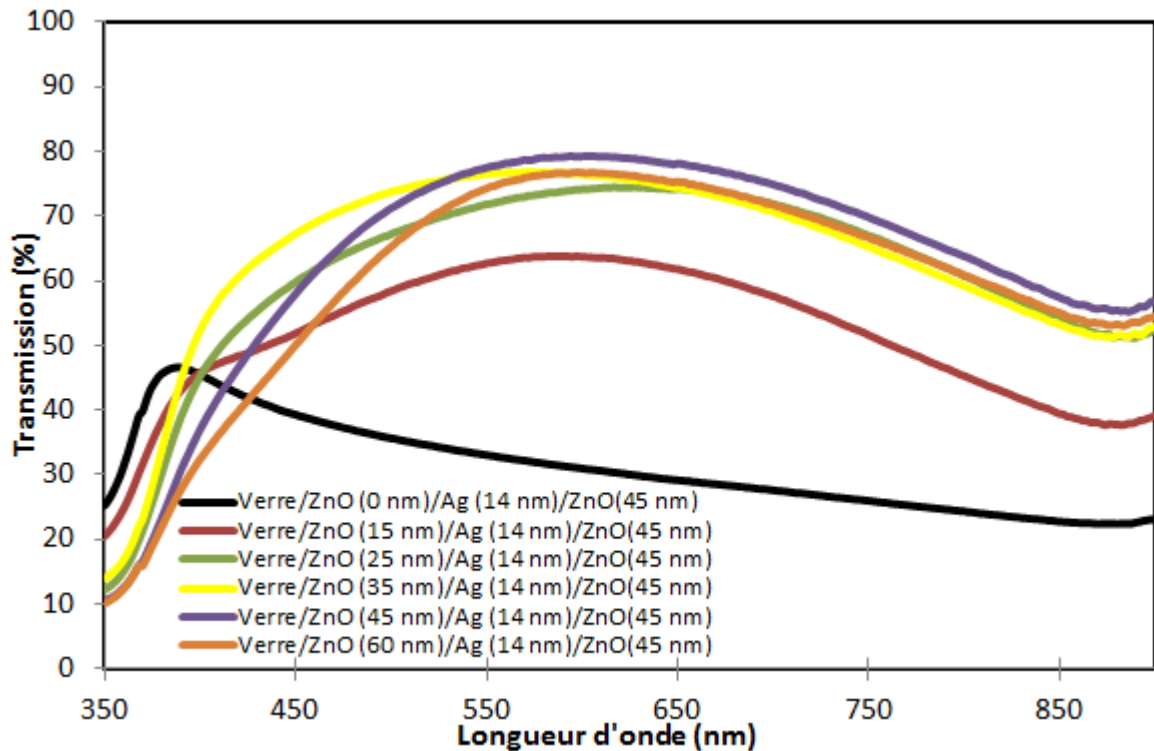


Figure II-6 : Variation du spectre de transmission optique de la structure Verre/ZnO_i/Ag (14 nm)/ZnO_s (45 nm) en fonction de l'épaisseur de ZnO_i.

| Electrode | Tr (%) à 550nm | R _□ (Ω/□) | Φ _{TC} (×10 ⁻³ Ω ⁻¹) |
|--|-------------------|-------------------------|---|
| Verre/ZnO (0 nm)/Ag (14nm)/ZnO (45 nm) | 33 | 7 | 0,002 |
| Verre/ZnO (15 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) | 62 | 6 | 1,4 |
| Verre/ZnO (25 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) | 72 | 6 | 5,4 |
| Verre/ZnO (35 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) | 76,5 | 7 | 9,2 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45nm) | 77,5 | 6,5 | 11,3 |
| Verre/ZnO (60 nm)/Ag(14 nm)/ZnO (45 nm) | 74 | 6,8 | 0,75 |

Tableau II-3 : Transmission optique à 550 nm, résistance carrée et figure de mérite à 550 nm de la structure Verre/ZnO_i/Ag (14 nm)/ZnO_s (45 nm) pour différentes épaisseurs de ZnO_i.

Dans une deuxième étude, nous avons fait varier l'épaisseur la couche supérieure de ZnO (ZnO_s) entre 0 et 60 nm, en fixant l'épaisseur de la couche ZnO_i à 45 nm et l'épaisseur de la couche d'Ag à 14 nm. Les variations de la transmission optique de ces électrodes en fonction de l'épaisseur de ZnO_s sont présentées sur la Figure II-7. Les valeurs de la transmission à 550 nm, de la résistance carrée et de la figure de mérite (calculée à 550 nm) pour chaque électrode

sont rapportées dans le Tableau II-4. Lorsque l'on fait varier l'épaisseur de la couche de ZnO_s , nous constatons à nouveau que la résistance carrée des électrodes reste quasi-constante autour de $7 \Omega/\square$ et que la transmission optique augmente jusqu'à une valeur optimale pour une épaisseur de 25 nm. Par ailleurs, en augmentant l'épaisseur de ZnO_s , on remarque un décalage du maximum de transmission vers le rouge. Ce comportement d'amplification de la transmission sur des bandes spectrales privilégiées peut être expliqué par les effets des plasmons de surface localisés sur les nano-îlots métalliques. En effet, en raison des dimensions ultra-fines des couches métalliques, l'interaction lumière-matière à l'interface métal-oxyde peut être modulée pour conduire à des phénomènes de résonance plasmon. Par conséquent, cette couche supérieure de ZnO sert principalement à ajuster la position de la fenêtre de transmission de l'électrode dans le domaine visible. De plus, cette couche externe peut servir de protection pour la couche métallique et également de couche d'interface dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques comme les cellules solaires.

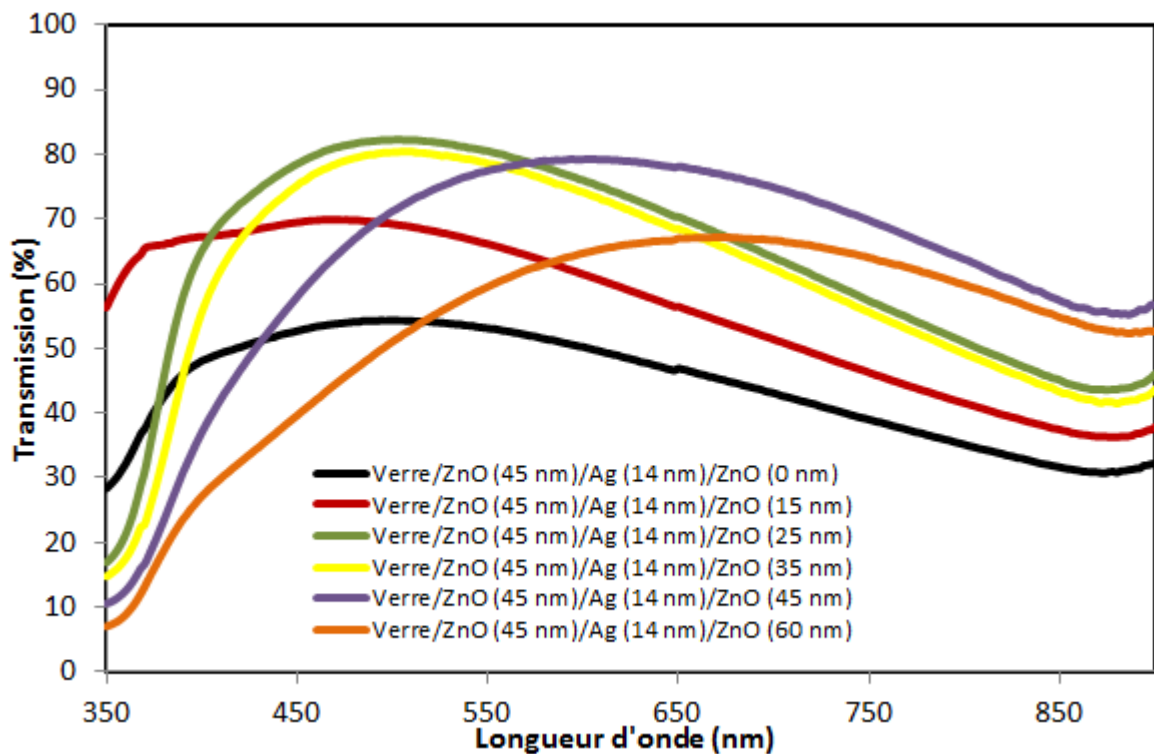


Figure II-7 : Variation du spectre de transmission optique de la structure Verre/ ZnO_i (45 nm)/Ag (14 nm)/ ZnO_s en fonction de l'épaisseur de ZnO_s .

| Electrode | Tr(%) à 550nm | R \square (Ω/\square) | Φ_{TC} ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}$) |
|--|------------------|-------------------------------------|---|
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (0nm) | 53 | 5,5 | 0,3 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (15 nm) | 66 | 8 | 1,96 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25nm) | 80,5 | 6,5 | 16,5 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (35 nm) | 78,5 | 6,5 | 12,8 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) | 77,5 | 6,5 | 11,3 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (60 nm) | 60 | 5,5 | 0,9 |

Tableau II-4 : Transmission optique à 550 nm, résistance carrée et figure de mérite à 550 nm de la structure Verre/ZnO_i (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO_s pour différentes épaisseurs de ZnO_s.

Au vu des résultats, deux électrodes présentent un intérêt certain pour les dispositifs optoélectroniques : Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45nm) et Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25nm). Ces deux électrodes ont deux fenêtres optiques bien distinctes, avec un maximum de transmission à 600 nm pour l'une et 500 nm pour l'autre. Afin d'affiner l'épaisseur de la couche d'Ag, nous avons fait varier l'épaisseur de cette couche d'Ag entre 12 nm et 16 nm. Sur la Figure II-8, nous présentons les variations de la transmission optique, de la résistance carrée et de la figure de mérite des deux structures optimales, pour différentes épaisseurs d'Ag. Pour les deux électrodes, nous remarquons, d'une part, que la résistance carrée diminue avec l'augmentation de l'épaisseur d'Ag, et d'autre part, que la transmission optique à 550 nm passe par un maximum autour de 80% pour une épaisseur d'Ag de 14 nm. De plus, les courbes de transmission montrent une fenêtre optique qui se rétrécit avec l'augmentation de l'épaisseur d'Ag. Ces résultats prouvent que la position spectrale et l'amplitude de la transmission peuvent être ajustées en modifiant l'épaisseur des films de ZnO mais également celle de l'Ag. De plus, la figure de mérite de ces deux électrodes est maximale pour une épaisseur d'Ag de 14 nm : la résistance carrée des électrodes est de l'ordre de 6,5 Ω/\square et la transmission optique à 550 nm est comprise entre 77% et 80%. Par conséquent, l'optimisation expérimentale des électrodes tri-couches ZAZ a permis de mettre en évidence deux types de structures Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45nm) et Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25nm) susceptibles de répondre à certaines conditions spécifiques dans le remplacement de l'ITO : une transmission dans le visible élevée, une très faible résistance carrée (6,5 Ω/\square), des éléments constituant l'électrode abondants et un procédé de dépôt à température ambiante compatible avec les substrats plastiques.

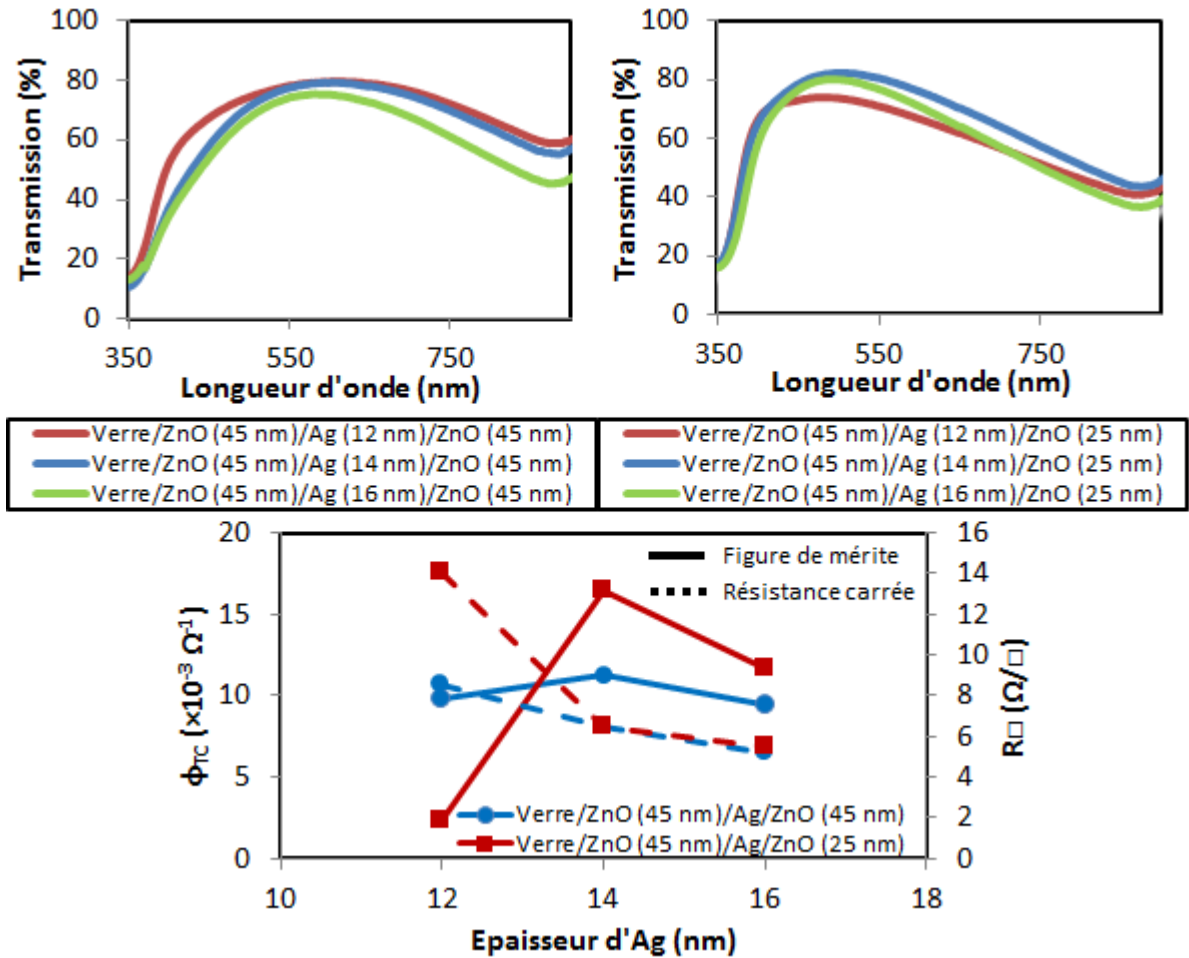


Figure II-8 : Transmission optique pour différentes épaisseurs d'Ag pour les structures (a) Verre/ZnO (45 nm)/Ag/ZnO (45nm) et (b) Verre/ZnO (45 nm)/Ag/ZnO (25nm). (c) Figure de mérite et résistance carrée de ces deux structures en fonction de l'épaisseur d'Ag.

III.3. Elaboration et caractérisations des électrodes tri-couches ZnO/Cu/ZnO (ZCZ)

Dans cette nouvelle étude, nous avons remplacé la couche nanométrique d'argent par une couche de cuivre.

III.3.a. Propriétés optiques et électriques des films minces de Cu

Sur la Figure II-9, nous présentons les spectres de transmission des fines couches de Cu déposées par IBS à température ambiante avec une vitesse de dépôt de 1 nm/min (dépôt à partir d'une cible de Cu de pureté 99,99%). Nous remarquons que le seuil d'absorption optique avec le cuivre est décalé vers l'infrarouge alors que celui de l'Ag était dans l'UV. Par ailleurs, pour obtenir une résistance carrée inférieure à 10 Ω/\square , il faut utiliser une couche de Cu d'une épaisseur supérieure à 14 nm (Tableau II-5),

ce qui a pour conséquence de diminuer fortement la transmission, contrairement à l'Ag où la transmission était moins impactée pour une même épaisseur d'Ag. Ainsi, pour la suite de l'étude, nous avons opté pour une couche de 10 nm de Cu afin de ne pas trop diminuer la transmission de la couche et d'obtenir un bon compromis résistance carrée/transmission pour l'électrode ZCZ.

| Couche | Résistance carrée (Ω/\square) |
|------------|---|
| Cu (6 nm) | 30 |
| Cu (8 nm) | 22 |
| Cu (10 nm) | 12 |
| Cu (12 nm) | 11 |
| Cu (14 nm) | 10 |
| Cu (20 nm) | 6 |

Tableau II-5 : Résistances carrées des fines couches de Cu.

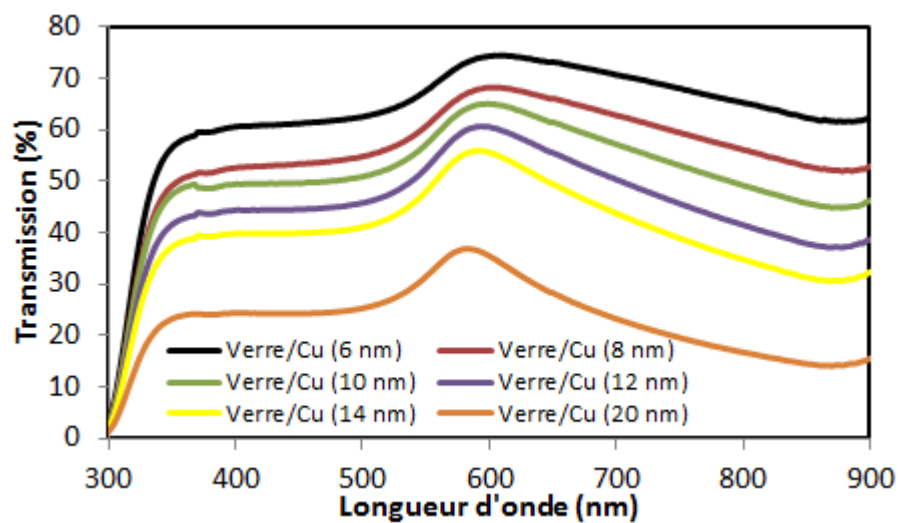


Figure II-9 : Transmission optique des couches de Cu déposées par IBS.

III.3.b. Optimisation de l'électrode ZCZ

Précédemment, nous avons montré que la figure de mérite était optimale lorsque les deux couches externes de ZnO étaient sensiblement identiques. Nous avons donc commencé l'optimisation de l'électrode ZCZ en fixant l'épaisseur de la couche de Cu à 10 nm, et en faisant varier les épaisseurs des deux couches de ZnO de la même épaisseur à chaque fois entre 15 nm et 50 nm. La variation de la transmission optique de ces électrodes en fonction de l'épaisseur des couches de ZnO est présentée sur la Figure II-10. Dans le Tableau II-6, nous avons calculé pour chaque électrode la résistance carrée et la figure de mérite (à 550 nm).

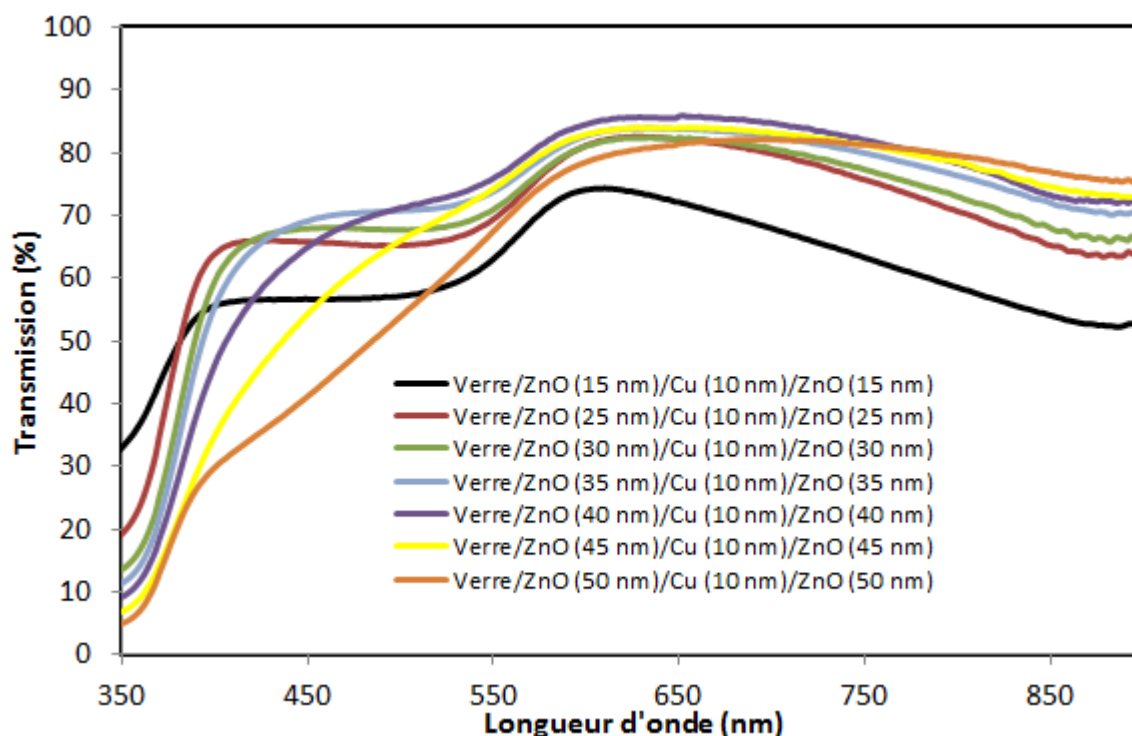


Figure II-10 : Variation du spectre de transmission optique de la structure Verre/ZnO_i/Cu (10 nm)/ZnO_s en fonction de l'épaisseur de ZnO.

La résistance carrée des électrodes est quasi-constante autour de $12 \Omega/\square$ quelle que soit l'épaisseur du ZnO. Par contre, la transmission optique des électrodes augmente avec l'épaisseur des couches de ZnO, pour atteindre un maximum de 85% lorsque l'épaisseur des deux couches de ZnO est de 40 nm. Au-delà de 40 nm, la transmission optique des électrodes diminue. Ainsi, la figure de mérite atteint une valeur maximale de $5,4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour 40 nm de ZnO.

| Electrode | Tr (%) à 550nm | R \square (Ω/\square) | Φ_{TC} ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}$) |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|---|
| Verre/ZnO(15 nm)/Cu(10 nm)/ZnO(15 nm) | 63 | 12,3 | 0,8 |
| Verre/ZnO(25 nm)/Cu(10 nm)/ZnO(25 nm) | 69 | 11,8 | 2 |
| Verre/ZnO(30 nm)/Cu(10 nm)/ZnO(30 nm) | 70 | 11,8 | 2,4 |
| Verre/ZnO(35 nm)/Cu(10 nm)/ZnO(35 nm) | 73 | 11,8 | 3,6 |
| Verre/ZnO(40 nm)/Cu(10 nm)/ZnO(40 nm) | 76 | 12 | 5,4 |
| Verre/ZnO(45 nm)/Cu(10 nm)/ZnO(45 nm) | 74 | 11,3 | 4,3 |
| Verre/ZnO(50 nm)/Cu(10 nm)/ZnO(50 nm) | 67 | 11,8 | 1,5 |

Tableau II-6 : Transmission optique à 550 nm, résistance carrée et figure de mérite à 550 nm de la structure Verre/ZnO_i/Cu (10 nm)/ZnO_s pour différentes épaisseurs de ZnO.

Par la suite, nous avons observé l'effet d'une légère variation de l'épaisseur des deux couches de ZnO (ZnO_i ou ZnO_s). Les résultats de transmission optique de ces électrodes sont présentés sur la Figure II-11. Les calculs de la résistance carrée et de la figure de mérite (à 550 nm) pour chaque électrode sont donnés dans le Tableau II-7.

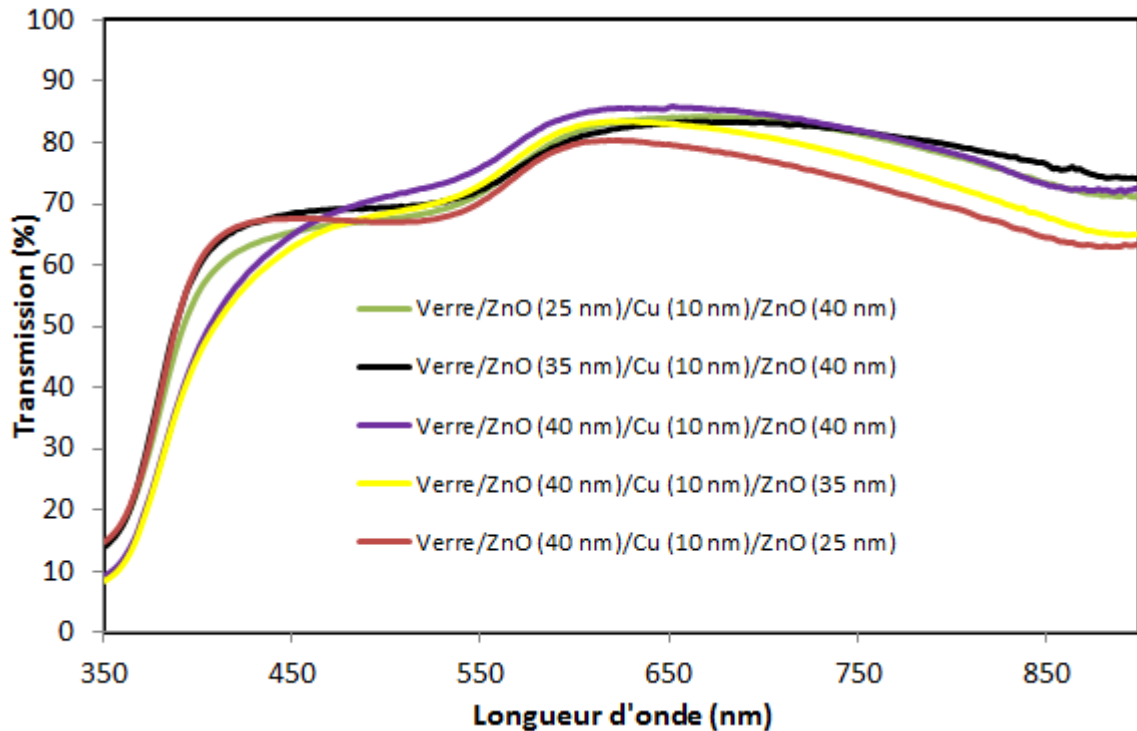


Figure II-11 : Variation du spectre de transmission optique de la structure Verre/ ZnO_i /Cu (10 nm)/ ZnO_s en fonction de l'épaisseur de ZnO_i et ZnO_s .

En maintenant la couche de ZnO_s à 40 nm et en faisant varier la couche de ZnO_i (de 25 à 40 nm), on augmente légèrement en moyenne la transmission (entre 450 et 850 nm) ; ce qui voudrait dire que l'effet miroir de la couche de Cu est légèrement atténué quand on augmente ZnO_i . Par ailleurs, si on diminue l'épaisseur de la couche ZnO_s de 40 à 25 nm (en maintenant la couche ZnO_i à 40 nm), on fait chuter de façon significative la transmission de l'électrode. Par conséquent, une épaisseur de ZnO_s de l'ordre de 40 nm est nécessaire pour maintenir une transmission moyenne de 80% au-delà du seuil de la fréquence plasmon. Dans notre cas, toutes les couches sont déposées à température ambiante, ce qui minimise le risque d'oxyder la couche de Cu. De plus, l'utilisation de la couche ZnO_s sert à encapsuler la fine couche de Cu pour éviter toute interaction avec l'air ou les matériaux utilisés dans la fabrication des dispositifs.

| Electrode | Tr (%) à 550nm | R _□ (Ω/□) | Φ _{TC} (×10 ⁻³ Ω ⁻¹) |
|---|-------------------|-------------------------|---|
| Verre/ZnO(25 nm)/Cu (10 nm)/ZnO(40 nm) | 72 | 12,7 | 3,1 |
| Verre /ZnO(35 nm)/Cu (10 nm)/ZnO(40 nm) | 72 | 13 | 3,3 |
| Verre/ZnO(40 nm)/Cu (10 nm)/ZnO(40 nm) | 76 | 12 | 5,4 |
| Verre/ZnO(40 nm)/Cu (10 nm)/ZnO(35 nm) | 73 | 11,8 | 3,6 |
| Verre/ZnO(40 nm)/Cu (10 nm)/ZnO(25 nm) | 70 | 12,7 | 2,3 |

Tableau II-7 : Transmission optique à 550 nm, résistance carrée et figure de mérite à 550 nm de la structure Verre/ZnO_i/Cu (14 nm)/ZnO_s pour différentes épaisseurs de ZnO_i et ZnO_s.

Finalement, l'électrode Verre/ZnO (40 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (40 nm) semble présenter le meilleur compromis transmission/résistance carrée. Une dernière étude concernant l'électrode ZCZ consiste à faire varier l'épaisseur de la couche de Cu entre 8 nm et 12 nm. La Figure II-12 présente les propriétés optiques et électriques des électrodes ZCZ et montre à nouveau que la résistance carrée diminue de 15 Ω/□ à 9 Ω/□ en augmentant l'épaisseur de Cu de 8 nm à 12 nm, et dans le même temps, la transmission diminue. Cela peut être expliqué par le fait que la concentration de charges libres augmente avec l'épaisseur de la couche de Cu, ce qui diminue la longueur d'onde plasma, et rétrécit la fenêtre optique. Par conséquent, l'électrode Verre/ZnO (40 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (40 nm) présente la figure de mérite la plus élevée (5,4×10⁻³ Ω⁻¹) correspondant au meilleur compromis transmission/ résistance carrée.

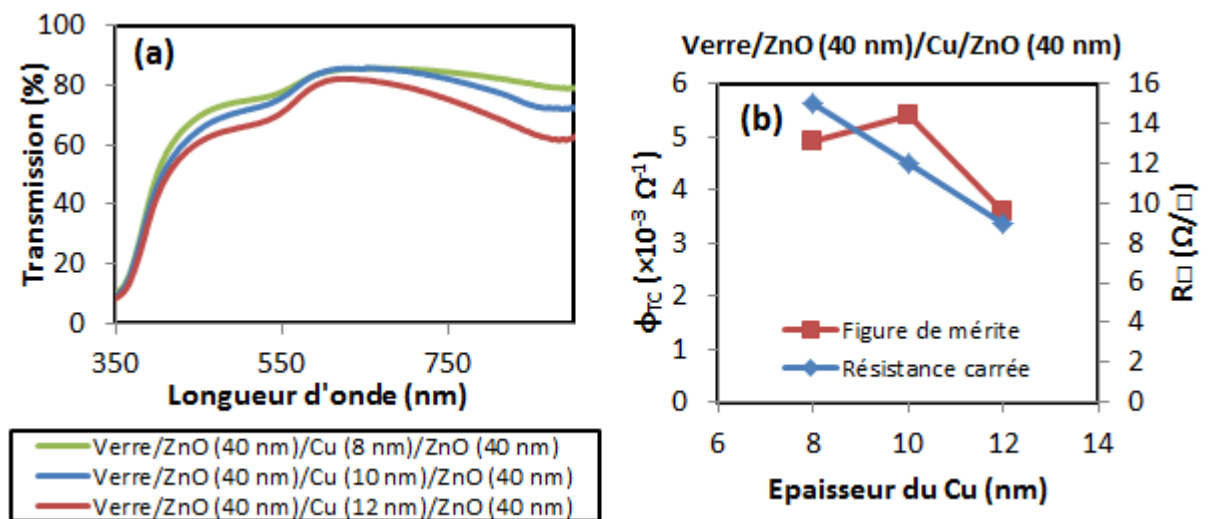


Figure II-12 : (a) Transmission optique pour différentes épaisseurs de Cu pour l'électrode Verre/ZnO (40 nm)/Cu/ZnO (40 nm) ; (b) Figure de mérite et résistance carrée de cette électrode en fonction de l'épaisseur de Cu.

III.4. Elaboration et caractérisations de l'électrode tri-couche MoO₃/Ag/MoO₃ (MAM)

III.4.a. Le trioxyde de molybdène (MoO₃)

Le trioxyde de molybdène (MoO₃) est un oxyde métallique très utilisé comme couche tampon à l'interface anode/donneur dans les cellules solaires organiques pour améliorer la collecte des trous [46]. Par ailleurs, des électrodes tri-couches à base de MoO₃ ont été réalisées et utilisées avec succès dans les cellules solaires organiques ; dans la majorité des cas, les couches de MoO₃ sont déposées par évaporation thermique.

Dans le cadre de cette étude, nous avons déposé des couches minces de MoO₃ par IBS à partir d'une cible de haute densité (pureté 99,9%). Dans certains cas, il est nécessaire d'ajouter un flux gazeux d'oxygène dans la direction du substrat pour compenser la perte d'oxygène de la cible pendant la pulvérisation. Ceci a pour effet premier d'augmenter la transmission optique des couches obtenues. Toutefois, il faut noter que la pression d'oxygène doit rester modérée pour ne pas obtenir des couches très oxydées, ce qui entraînerait une trop forte augmentation de la résistivité. Par ailleurs, un faible taux d'oxygène nous donnerait des couches avec une faible résistivité, mais l'absorption serait trop élevée, d'où la recherche d'un compromis pour obtenir des films présentant simultanément de bonnes propriétés de transparence et de conduction. Comme nous allons le voir ci-après dans le cas de MoO₃, lorsque la sous-stœchiométrie en oxygène devient importante (MoO_{3-x}), les couches produites auront une faible transmission. Sur la Figure II-13, nous avons représenté les variations de la transmission et de la résistance carrée d'une couche d'oxyde de molybdène (de 50 nm d'épaisseur) en fonction du flux d'oxygène utilisé pendant la pulvérisation de la cible. Pour cette étude, nous avons fait varier le débit d'oxygène jusqu'à 0,4 cm³/min (débit maximum qui correspond à une pression dans l'enceinte de l'ordre de 3.10⁻⁴ mbar : pression limite pour faire fonctionner la source d'ions ECR). Sans apport d'oxygène, la transmission moyenne d'une couche d'oxyde de molybdène est très faible (autour de 40%). Nous constatons que pour des débits d'oxygène supérieurs à 0,2 cm³/min, la transmission des couches augmente fortement : on passe de 40% à 60-65% sur le domaine de longueurs d'ondes étudié. En contrepartie, la résistivité des couches augmente de plus de 4 ordres de grandeurs car elles sont très oxydées. Un recuit du substrat à 300°C-500°C, après le dépôt, peut dans certains cas améliorer la conductivité. Dans notre cas, le traitement thermique n'a pas permis d'augmenter de façon significative la conductivité. D'autres paramètres de dépôt jouent des rôles

interdépendants dans l'optimisation des propriétés des couches, comme la vitesse de dépôt que nous avons due d'ajuster pour chaque variation de pression d'oxygène afin d'obtenir des couches d'épaisseurs identiques. Finalement, cette première étude montre qu'en jouant sur des paramètres comme la composition du matériau de dépôt, la pression d'oxygène, la température du substrat et la vitesse de dépôt, il est possible d'augmenter la transmission des couches mais la stœchiométrie demeure peu précise en utilisant la technologie IBS.

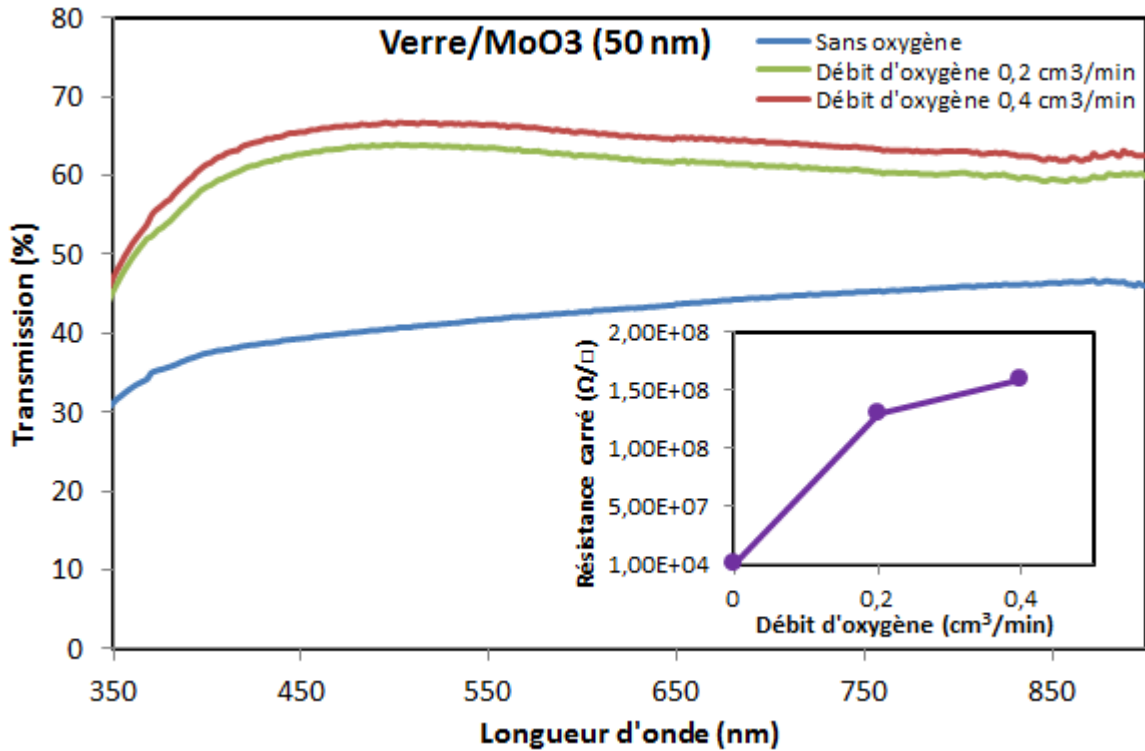


Figure II-13 : Variation de la transmission et de la résistance carrée d'une couche de MoO₃ d'épaisseur 50 nm en fonction du flux d'oxygène utilisé pendant la pulvérisation de la cible.

Néanmoins, les couches de MoO₃ déposées par IBS, avec un apport d'oxygène pendant la croissance du film peuvent être utilisées dans les électrodes tri-couches en raison de la présence de la couche métallique intermédiaire qui dicte la conductivité de l'électrode. Pour cela, nous avons réalisé des électrodes de configuration MoO₃/Ag/MoO₃ en utilisant un débit d'oxygène constant pour les couches d'oxyde de molybdène.

Sur la Figure II-14, nous présentons les spectres de transmission des couches de MoO₃ (entre 10 nm et 50 nm d'épaisseur) déposées par IBS sur des substrats de verre à température ambiante avec un débit d'oxygène de 0,4 cm³/min (vitesse de dépôt : 0,83 nm/min). Dans ces composés non-stœchiométriques, il est possible de produire des couches avec une

transmission supérieure à 80% pour les films les plus minces. Le gap optique de ces couches a été déterminé graphiquement à partir du tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) ; il varie entre 3 et 3,2 eV et est en accord avec les résultats issus de la littérature [47–49].

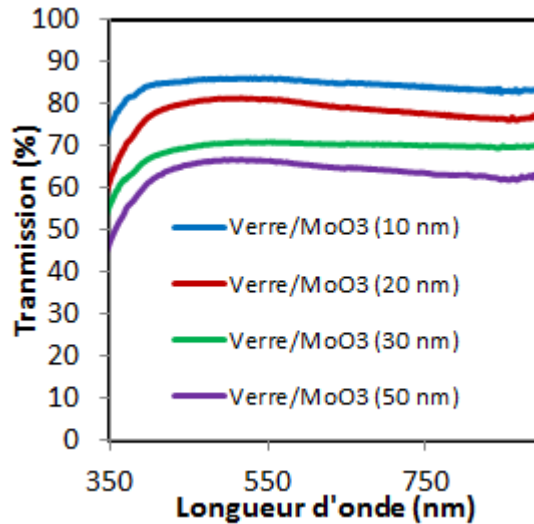


Figure II-14 : Transmission optique des monocouches d'oxyde de molybdène avec apport d'oxygène.

III.4.b. Optimisation de l'électrode MAM

La première phase d'optimisation consiste à insérer une fine couche d'Ag de l'ordre de 10 nm entre le substrat de verre et une monocouche d'oxyde de molybdène. Le premier constat de cette étude est, d'une part, que la transmission est bien inférieure à 70% dans le domaine visible (Figure II-15(a)). La transmission optimale (65% à 550 nm) est obtenue pour une couche d'oxyde d'épaisseur 30 nm ; d'autre part, les valeurs des résistances carrées de l'ensemble de ces bicouches demeurent constantes, autour de 10-11 Ω/\square (Tableau II-8), quelque soit l'épaisseur de MoO₃.

Dans une deuxième étape, nous avons fixé l'épaisseur de la couche supérieure de MoO₃ à 30 nm, puis nous avons fait varier l'épaisseur de la couche inférieure de MoO₃ (côté verre) entre 10 et 30 nm. Nous remarquons que la transmission de l'électrode (Figure II-15(b)) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de cette couche inférieure sans affecter les valeurs des résistances carrées (autour de 11-12 Ω/\square) : par exemple, la transmission à 550 nm est passée de 64,2% à 58% pour une couche de 30 nm d'épaisseur. Il apparaît donc une dépendance inhabituelle comparée à l'étude précédente avec une monocouche de ZnO dont le rôle essentiel était d'assurer le couplage optique de la lumière pour réduire l'effet miroir de la

couche réfléchissante d'argent. Les plus fines couches de MoO₃ sont suffisamment transparentes, mais elles ne sont pas assez épaisses pour jouer le rôle de la couche antireflet, et en même temps, les couches les plus épaisses ne sont pas assez transparentes pour jouer ce rôle.

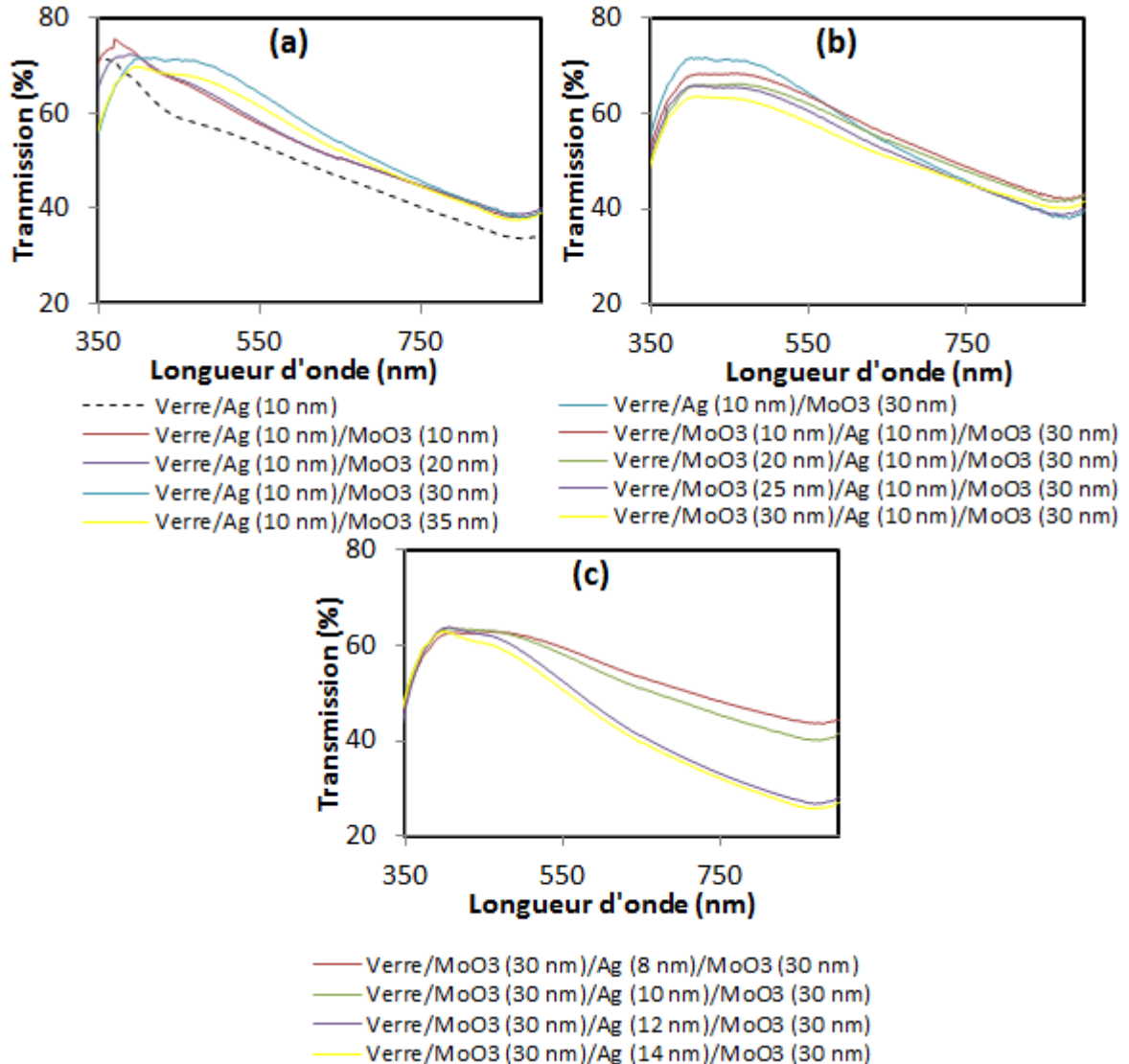


Figure II-15 : Transmission optique des électrodes MoO₃/Ag/MoO₃.

Pour finir, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche d'Ag entre 8 et 14 nm dans une structure Verre/MoO₃ (30 nm)/Ag/MoO₃ (30 nm). Les spectres de transmission de ces électrodes sont présentés sur la Figure II-15(c). Le fait d'augmenter l'épaisseur de la couche d'Ag diminue considérablement la transmission à partir de 450 nm et la résistance carrée qui peut atteindre une valeur de 7 Ω/□. Le meilleur compromis R_□/Tr est obtenu pour une épaisseur d'Ag de 10 nm mais avec un facteur de mérite qui demeure faible ($\Phi_{TC}=3,6 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$).

| Electrode | Tr (%) à 550nm | R _□ (Ω/□) | Φ _{TC} (×10 ⁻³ Ω ⁻¹) |
|--|-------------------|-------------------------|---|
| Verre/Ag (10 nm) | 53 | 10 | 0,17 |
| Verre/Ag (10 nm)/MoO ₃ (10 nm) | 57,6 | 10 | 0,4 |
| Verre/Ag (10 nm)/MoO ₃ (20 nm) | 58,4 | 11 | 0,42 |
| Verre/Ag (10 nm)/MoO ₃ (30 nm) | 64,2 | 11 | 1,1 |
| Verre/Ag (10 nm)/MoO ₃ (35 nm) | 61,4 | 10 | 0,76 |
| Verre/MoO ₃ (10 nm)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (30 nm) | 63,5 | 12 | 0,88 |
| Verre/MoO ₃ (20 nm)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (30 nm) | 62 | 11 | 0,76 |
| Verre/MoO ₃ (25 nm)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (30 nm) | 60,4 | 11 | 0,58 |
| Verre/MoO ₃ (30 nm)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (30 nm) | 58 | 12 | 0,36 |
| Verre/MoO ₃ (30 nm)/Ag (8 nm)/MoO ₃ (30 nm) | 59,5 | 17 | 0,32 |
| Verre/MoO ₃ (30 nm)/Ag (12 nm)/MoO ₃ (30 nm) | 52,4 | 8 | 0,19 |
| Verre/MoO ₃ (30 nm)/Ag (14 nm)/MoO ₃ (30 nm) | 50,6 | 7 | 0,16 |

Tableau II-8 : Transmission optique à 550 nm, résistance carrée et figure de mérite à 550 nm des électrodes MoO₃/Ag/MoO₃.

Comme nous l'avons vu, de meilleurs résultats sont obtenus par d'autres techniques de dépôt que l'IBS. L'une des raisons principales est l'utilisation d'un flux d'oxygène dans la direction du substrat pendant la croissance du film qui rend difficile le contrôle de la composition chimique de la couche. Cette apport d'oxygène ne permet pas d'obtenir de bonnes reproductibilités des propriétés des couches car il faut contrôler avec grand soin la pression partielle d'oxygène pendant le dépôt, la vitesse de dépôt...

III.5. Elaboration et caractérisations de l'électrode tri-couche V₂O₅/Ag/ V₂O₅ (VAV)

III.5.a. Le pentoxyde de vanadium (V₂O₅)

Sur la Figure II-16, nous présentons les spectres de transmission des couches de V₂O₅ (entre 5 nm et 30 nm d'épaisseur) déposées par IBS sur des substrats de verre à température ambiante et sans apport d'oxygène. Durant la croissance des couches, la vitesse de dépôt du V₂O₅ est de 0,43 nm/min. De façon classique, la transmission des couches diminue en augmentant leur épaisseur tout en restant élevée ; pour une couche de 30 nm, la transmission moyenne est encore comprise entre 70% et 80%. A partir des spectres de transmission des monocouches de V₂O₅, nous avons calculé le gap optique qui est compris entre 3 et 3,3 eV.

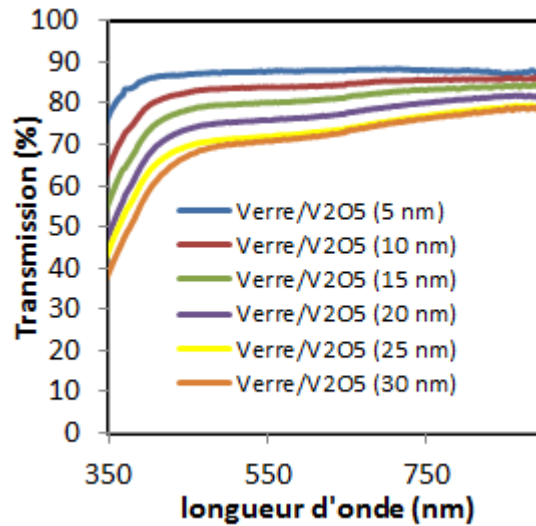


Figure II-16 : Transmission optique des monocouches de V_2O_5 .

III.5.b. Optimisation et étude de l'électrode VAV

Comme nous l'avons vu précédemment, une épaisseur d'Ag de 10 nm est souvent l'optimale dans les structures tri-couches. Nous avons donc fixé l'épaisseur d'Ag à 10 nm et nous avons fait varier les épaisseurs externes de V_2O_5 dans le système tri-couche VAV. Les propriétés optiques et électriques des différentes électrodes VAV sont présentées sur la Figure II-17 et dans le Tableau II-9. En ce qui concerne les valeurs de R_{\square} répertoriées dans le tableau, elles sont toutes du même ordre de grandeur (entre 9 et 12 Ω/\square), donc indépendantes de l'épaisseur des couches de V_2O_5 .

Nous avons débuté l'étude sans couche inférieure de V_2O_5 , et en faisant varier l'épaisseur de la couche supérieure entre 0 et 20 nm (Figure II-17(a)). La fenêtre de transmission de cette électrode augmente avec la croissance de la couche supérieure de V_2O_5 et devient optimale pour une épaisseur de 15 nm. Pour une épaisseur plus importante (20 nm), la transmission de l'électrode chute brusquement et devient inférieure à celle de l'électrode d'Ag seule. Dans un deuxième temps, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche inférieure de V_2O_5 entre 0 et 15 nm tout en fixant l'épaisseur de la couche supérieure à 15 nm. Une faible augmentation de la transmission optique de l'électrode VAV est notée avec une épaisseur de la couche comprise entre 5 et 10 nm (Figure II-17(b)). Considérant ces deux études, le facteur de mérite semble optimal pour la structure V_2O_5 (5 nm)/Ag (10 nm)/ V_2O_5 (15 nm).

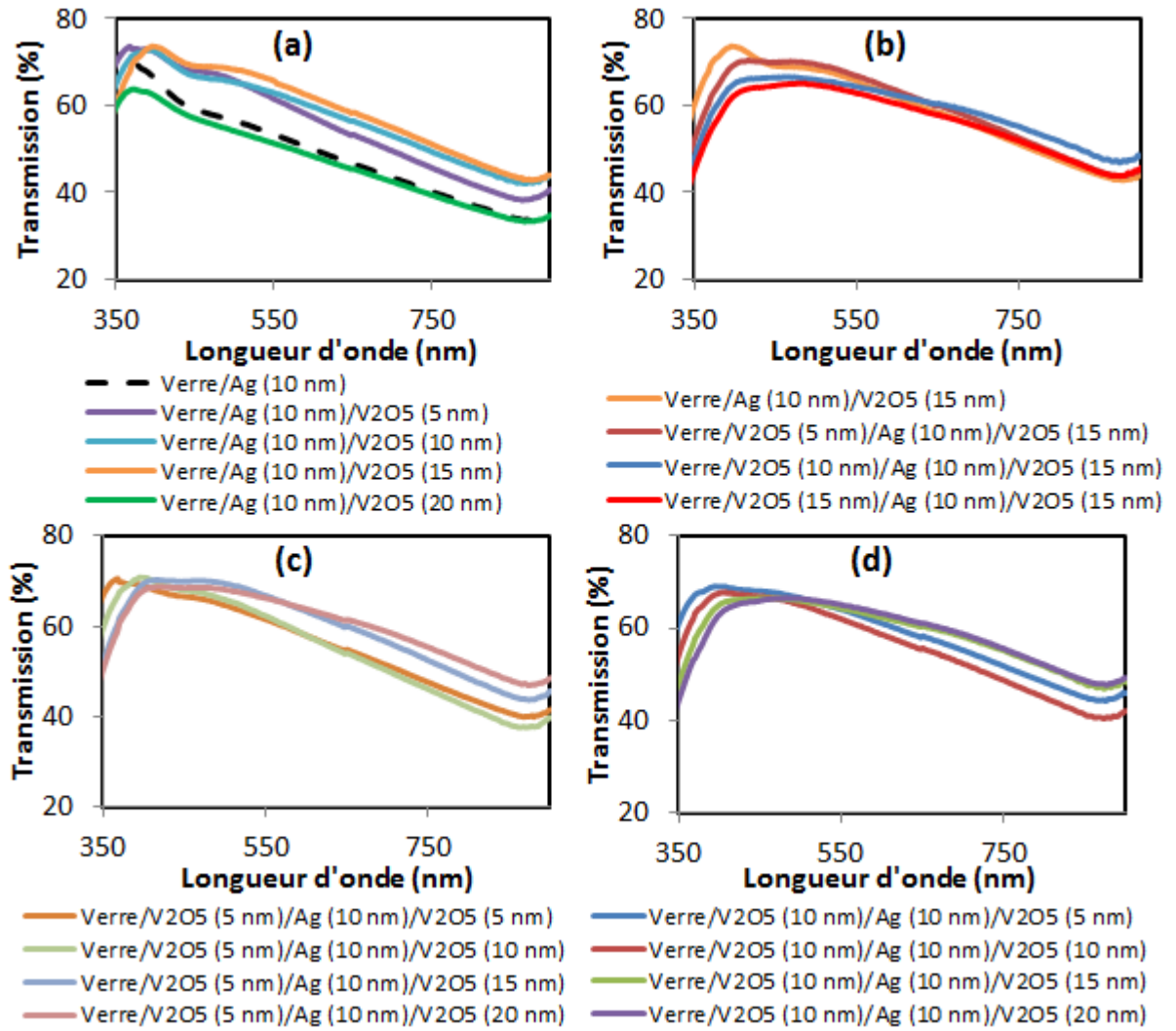


Figure II-17 : Transmission optique des électrodes $V_2O_5/Ag/V_2O_5$.

Pour finir, nous avons fixé l'épaisseur de la couche inférieure de V_2O_5 à 5 nm et nous avons fait varier l'épaisseur de la couche supérieure entre 5 et 20 nm (Figure II-17(c)). Nous constatons que dans ce cas, la transmission optique des électrodes VAV augmente de façon assez nette à partir d'une épaisseur de V_2O_5 de 15 nm. Si l'on remplace l'épaisseur de la couche inférieure de V_2O_5 par une valeur de 10 nm (Figure II-17(d)), nous notons la même variation de la transmission que précédemment avec des figures de mérites plus faibles.

| Electrode | Tr (%) à 550nm | R_{\square} (Ω/\square) | Φ_{TC} ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}$) |
|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|---|
| Verre/Ag (10 nm) | 53 | 10 | 0,17 |
| Verre/Ag (10 nm)/ V_2O_5 (5 nm) | 61,4 | 9 | 0,85 |
| Verre/Ag (10 nm)/ V_2O_5 (10 nm) | 62,8 | 12 | 0,79 |
| Verre/Ag (10 nm)/ V_2O_5 (15 nm) | 65,7 | 11 | 1,3 |

| | | | |
|--|------|----|------|
| Verre/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (20 nm) | 51,3 | 12 | 0,1 |
| Verre/V ₂ O ₅ (5 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (15 nm) | 66,7 | 11 | 1,6 |
| Verre/V ₂ O ₅ (10 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (15 nm) | 64,2 | 10 | 1,19 |
| Verre/V ₂ O ₅ (15 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (15 nm) | 62,7 | 11 | 0,85 |
| Verre/V ₂ O ₅ (5 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (5 nm) | 61,5 | 13 | 0,65 |
| Verre/V ₂ O ₅ (5 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (10 nm) | 62,3 | 10 | 0,88 |
| Verre/V ₂ O ₅ (5 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (15 nm) | 66,7 | 11 | 1,6 |
| Verre/V ₂ O ₅ (5 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (20 nm) | 66,2 | 11 | 1,47 |
| Verre/V ₂ O ₅ (10 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (5 nm) | 64 | 12 | 0,96 |
| Verre/V ₂ O ₅ (10 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (10 nm) | 61,9 | 10 | 0,82 |
| Verre/V ₂ O ₅ (10 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (15 nm) | 64,2 | 10 | 1,19 |
| Verre/V ₂ O ₅ (10 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (20 nm) | 65,1 | 11 | 1,24 |

Tableau II-9 : Transmission optique à 550 nm, résistance carrée et figure de mérite à 550 nm des électrodes V₂O₅/Ag/ V₂O₅.

Au vu de l'ensemble des résultats sur les électrodes tri-couches réalisées par IBS, les meilleures performances de ces systèmes multicouches sont obtenues dans le cas des électrodes ZAZ et ZCZ. Néanmoins, des études plus approfondies sur les électrodes MAM et VAV réalisées par IBS seraient nécessaires pour produire des couches avec une transmission plus élevée. En effet, des techniques de dépôt comme l'évaporation thermique ou la pulvérisation DC offrent des stœchiométries plus précises avec un meilleur contrôle de la transmission. De plus, quelle que soit la technique utilisée, l'optimisation expérimentale des électrodes tri-couches est difficile à cause de l'infinité de combinaisons possibles dans un système multicouches. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris une optimisation numérique avec l'électrode ZAZ présentant les meilleurs résultats en termes de transmission optique et de résistance carrée.

IV. Optimisation numérique des propriétés physiques de l'électrode ZnO/Ag/ZnO

Dans le paragraphe précédent, nous avons optimisé expérimentalement des électrodes multicouches et noté de façon générale qu'il est possible d'optimiser les différentes épaisseurs des couches pour maximiser la transmission d'un système multifeuillets conducteur. Dans ce cas-là, la transition de la couche métallique discontinue à continue joue un rôle fondamental sur la résonance plasmon et, par conséquent, sur les propriétés de transparence. Ainsi, pour

prendre en compte des effets optiques tels que les phénomènes interférentiels et la résonance plasmon et, pour prédire un optimum de transmission pour les électrodes tri-couches, nous avons appliqué un modèle numérique développé à l'institut IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence) de l'Université d'Aix Marseille. Pour cette étude, nous avons choisi l'électrode ZnO/Ag/ZnO (ZAZ) qui présente des performances proches de l'ITO en terme de transmission optique, de résistance carrée et de figure de mérite. Cette dernière est de l'ordre de $2.10^{-2} \Omega^{-1}$, ce qui est tout à fait comparable avec les valeurs obtenues dans la littérature pour l'ITO [50,51].

Pour modéliser la transmission et la réflexion de structures monocouche et tri-couche ZAZ via la méthode FDTD (Finite-Difference Time-Domain), l'équipe IM2NP s'est appuyée sur des études expérimentales et sur des données de la littérature comme par exemple les constantes optiques de l'argent et de l'oxyde de zinc. Des modélisations similaires ont déjà été réalisées pour le calcul des propriétés optiques des couches minces intégrant des nanoparticules d'argent [52] ou d'électrodes multicouches [31]. Cette méthode aux différences finies dans le domaine temporel est une méthode de résolution des dérivées partielles qui est décrite en détail dans la thèse de Sylvain Vedraïne [53]. La zone de simulation est présentée sur la Figure II-18, avec une source de lumière utilisée comme une onde plane polychromatique polarisée le long de l'axe des x. Le maillage spatial est de 0,4 nm à l'intérieur de la couche d'argent, 1 nm aux interfaces ZnO/(air ou verre) et de l'ordre de 11 nm loin de ses interfaces ; le maillage temporel est de $3,1 \times 10^{-18}$ s. Les valeurs des indices optiques utilisées dans le calcul sont issues des références [54] pour l'Ag, et [55] pour le ZnO. Chaque couche est considérée comme une surface plane, c'est à dire sans rugosité.

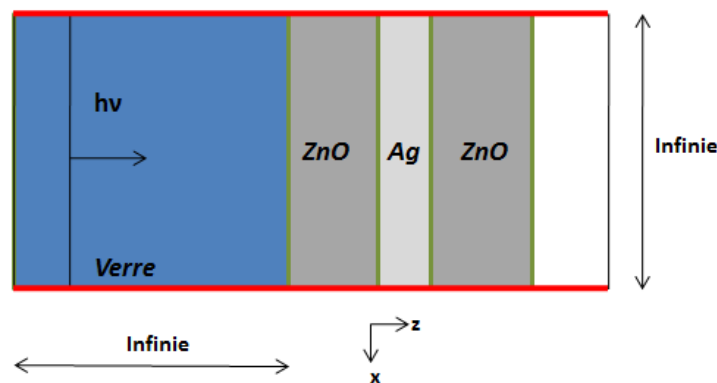


Figure II-18 : Schéma de la structure ZAZ : Verre/ZnO/Ag/ZnO qui a été utilisée pour calculer la transmission par la méthode FDTD.

IV.1. Comparaison entre la transmission optique expérimentale et la transmission optique calculée d'Ag, du ZnO et des électrodes ZAZ

La première étude consiste à valider par la méthode FDTD les épaisseurs des monocouches d'Ag et de ZnO, en comparant les spectres de transmission expérimentaux de ces monocouches avec les spectres calculés (Figure II-19). Les épaisseurs des monocouches de ZnO (25 nm et 45 nm) et d'Ag (14 nm) ont initialement été modélisées sur un substrat de verre. Ces épaisseurs proposées correspondent aux couches optimales pour former la structure ZAZ. De façon globale, on peut noter que les calculs et les mesures pour l'ensemble des épaisseurs sont en assez bon accord, sans avoir pris en compte la structuration des différentes couches dans le calcul et les incertitudes de mesure.

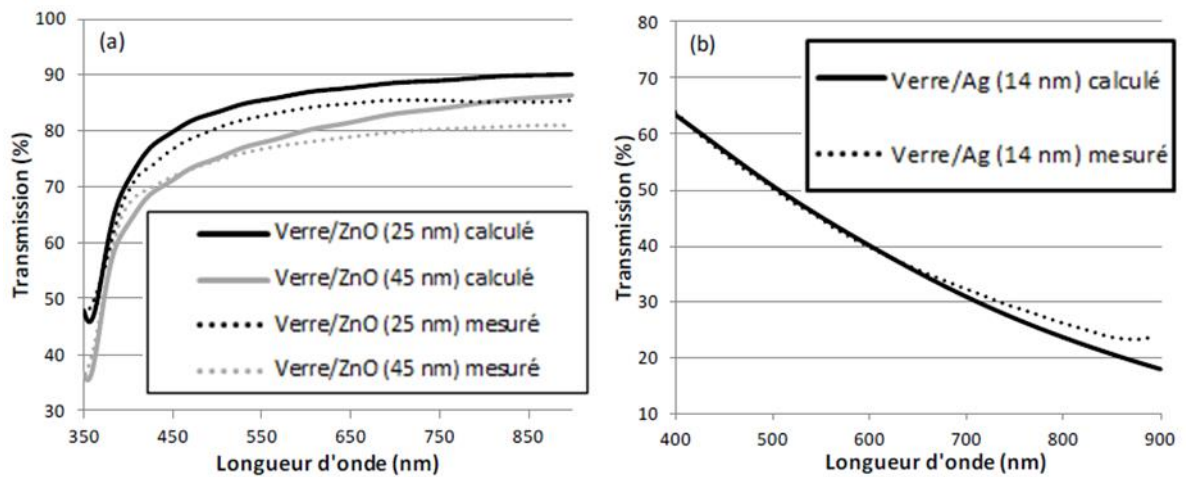


Figure II-19 : Comparaison entre les transmissions calculée et mesurée (a) des monocouches de ZnO (25 nm et 45 nm) ; (b) de la couche de 14 nm d'Ag.

Maintenant, si on tient compte des incertitudes sur les épaisseurs des couches de ZnO et d'Ag mesurées expérimentalement (± 2 nm pour la couche de 14 nm d'Ag, $\pm 1,4$ nm pour la couche de 25 nm de ZnO et ± 3 nm pour la couche de 45 nm de ZnO), on note une bonne corrélation entre les transmissions calculée et mesurée pour la structure Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm) (Figure II-20).

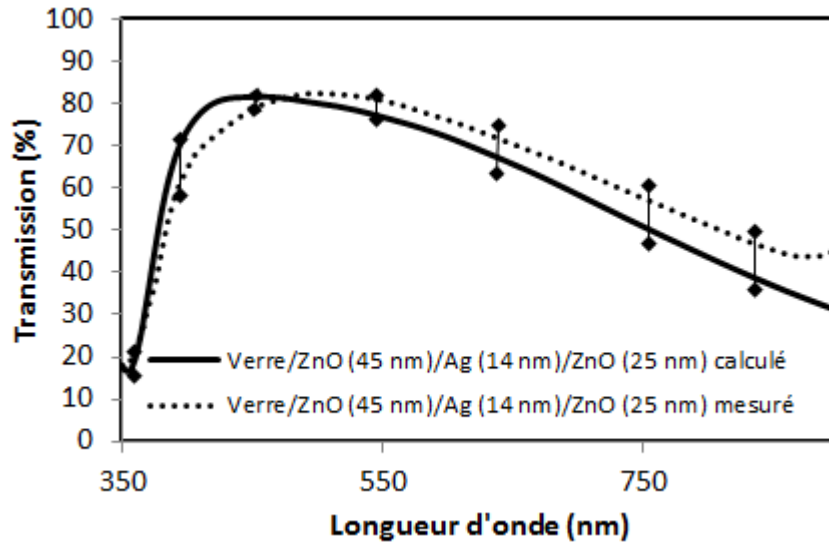


Figure II-20 : Spectres de transmissions calculée et mesurée de l'électrode Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm). Les barres verticales représentent les incertitudes expérimentales sur les épaisseurs.

Dans une deuxième étude, nous comparons les spectres de transmission des électrodes ZAZ obtenues expérimentalement, avec ceux des mêmes structures réalisés par modélisation. La Figure II-21 montre une certaine similarité des spectres de transmission expérimentaux et numériques de la structure Verre/ZnO (X nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) ; l'épaisseur X de la couche inférieure de ZnO (côté verre) varie entre 25 nm et 60 nm. Le rôle «antireflet» de cette couche inférieure de ZnO est ainsi mis en évidence : lorsque l'épaisseur augmente, la transmission augmente jusqu'à une épaisseur autour de 45 nm. Par contre, un compromis est à trouver entre cet effet bénéfique pour l'antireflet et une fenêtre optique optimale dans le visible.

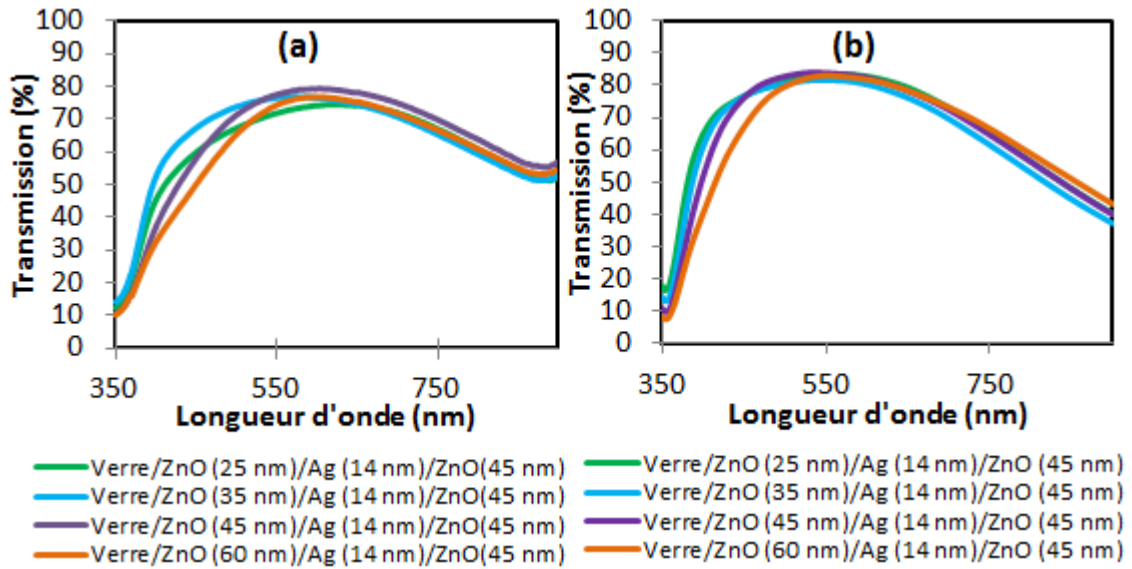


Figure II-21 : Spectres de transmissions de la structure Verre/ZnO (X nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) (a) mesurées ; (b) calculées, avec X variant entre 25 nm et 60 nm.

La Figure II-22 représente les spectres de transmissions mesurées et calculées des électrodes de composition Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (Y nm) ; l'épaisseur Y de la couche supérieure de ZnO (côté air) varie entre 15 nm et 45 nm. On note à nouveau une bonne corrélation entre les transmissions mesurées et calculées. L'épaisseur côté air influe fortement sur la position du maximum de transmission et sur la position de la fenêtre spectrale avec un décalage vers les fortes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur de la couche augmente.

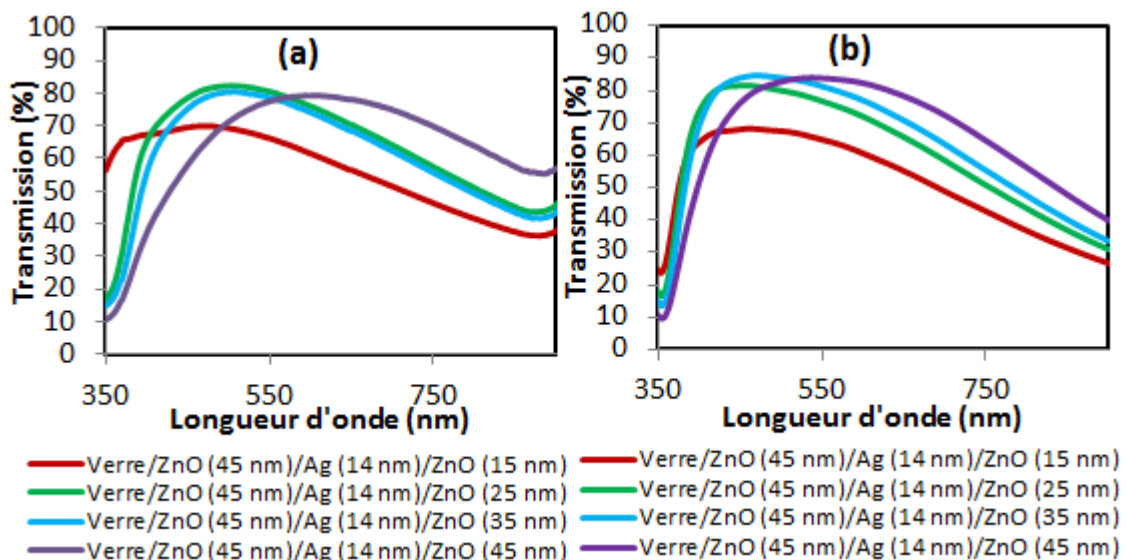


Figure II-22 : Spectres de transmissions de la structure Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (X nm) (a) mesurées ; (b) calculées, avec X variant entre 15 nm et 45 nm.

Pour conclure, les calculs numériques effectués sur des électrodes ZAZ sont tout à fait remarquables au vu des résultats expérimentaux. Ceci nous a incités à affiner l'optimisation expérimentale des électrodes ZAZ par des travaux d'optimisation numérique où les principaux effets optiques des différentes couches peuvent être pris en compte.

IV.2. Optimisation numérique de l'électrode ZAZ et nouvelles électrodes plus performantes

Dans cette partie, nous avons recherché les configurations optimales de l'électrode ZAZ par calcul numérique en faisant varier les différentes épaisseurs des couches. Ensuite, nous avons validé ces résultats par de nouvelles réalisations expérimentales d'électrodes ZAZ.

La structure Verre/ZnO (X nm)/Ag (14 nm)/ZnO (Y nm) a été étudiée numériquement en faisant varier l'épaisseur des couches de ZnO côté verre et côté air entre 0 et 50 nm. Nous présentons sur la Figure II-23 la cartographie de la transmission entre 350 nm et 700 nm (bande d'absorption du P3HT:PCBM) en fonction des épaisseurs des deux couches de ZnO. Cette représentation met en évidence que les épaisseurs des électrodes optimales obtenues par optimisation numérique ne correspondent pas aux électrodes optimisées expérimentalement (croix noires sur la Figure II-23). Ces électrodes ne sont pas trop éloignées de la zone optimale du maximum de transmission, par contre nous notons un écart important avec le calcul de la moyenne de la transmission. La structure **Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm)** semble être un bon compromis. Si on tient compte à la fois des deux cartographies, d'autres structures peuvent convenir comme **Verre/ZnO (35 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (35 nm)**, **Verre/ZnO (35 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (40 nm)** et encore **Verre/ZnO (40 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (35 nm)**.

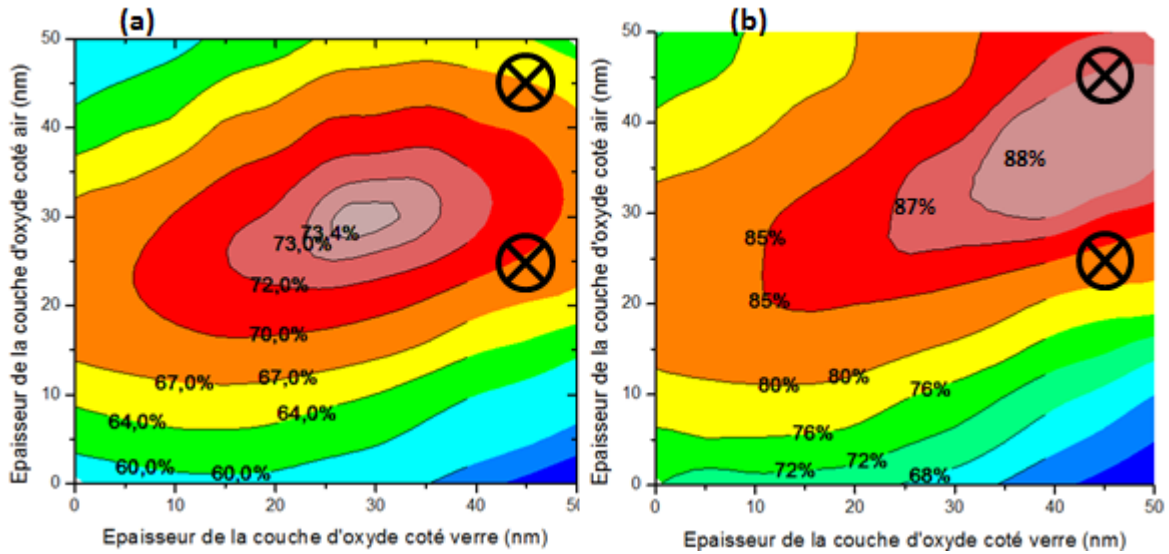


Figure II-23 : Cartographies (a) de la moyenne de la transmission entre 350 et 700 nm et (b) du maximum de la transmission, en fonction des épaisseurs des deux couches d'oxyde de ZnO d'une électrode ZAZ de formule Verre/ZnO (X nm)/Ag (14 nm)/ZnO (Y nm). Les deux croix correspondent aux deux électrodes optimisées expérimentalement : Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm) et Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm).

Ces résultats d'optimisations numériques obtenus à l'IM2NP nous permettent d'envisager la réalisation de nouvelles structures d'électrodes. Sur la Figure II-24, nous présentons les spectres de transmission mesurés des électrodes optimisées numériquement et à titre comparatif les deux électrodes de référence optimisées expérimentalement. La transmission à 550 nm, la résistance carrée et la figure de mérite (calculée à 550 nm) de chaque électrode sont présentées dans le Tableau II-10. La réalisation expérimentale des nouvelles électrodes proposées confirme et valide que la structure Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) possède la transmission la plus élevée avec une fenêtre optique adaptée au domaine d'absorption de la couche active P3HT:PCBM (comme nous l'observerons dans le chapitre III). Ce résultat est d'autant plus intéressant que la valeur de la conductivité de l'électrode ne s'en trouve pas modifiée avec une résistance carrée autour de $7 \Omega/\square$. L'étude numérique réalisée à l'IM2NP a donc permis d'affiner la transmission optique (en proposant une électrode de composition ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm)), ce que notre étude expérimentale n'avait pas prédit car moins précise puisqu'elle est basée sur une optimisation faisant intervenir des approximations successives.

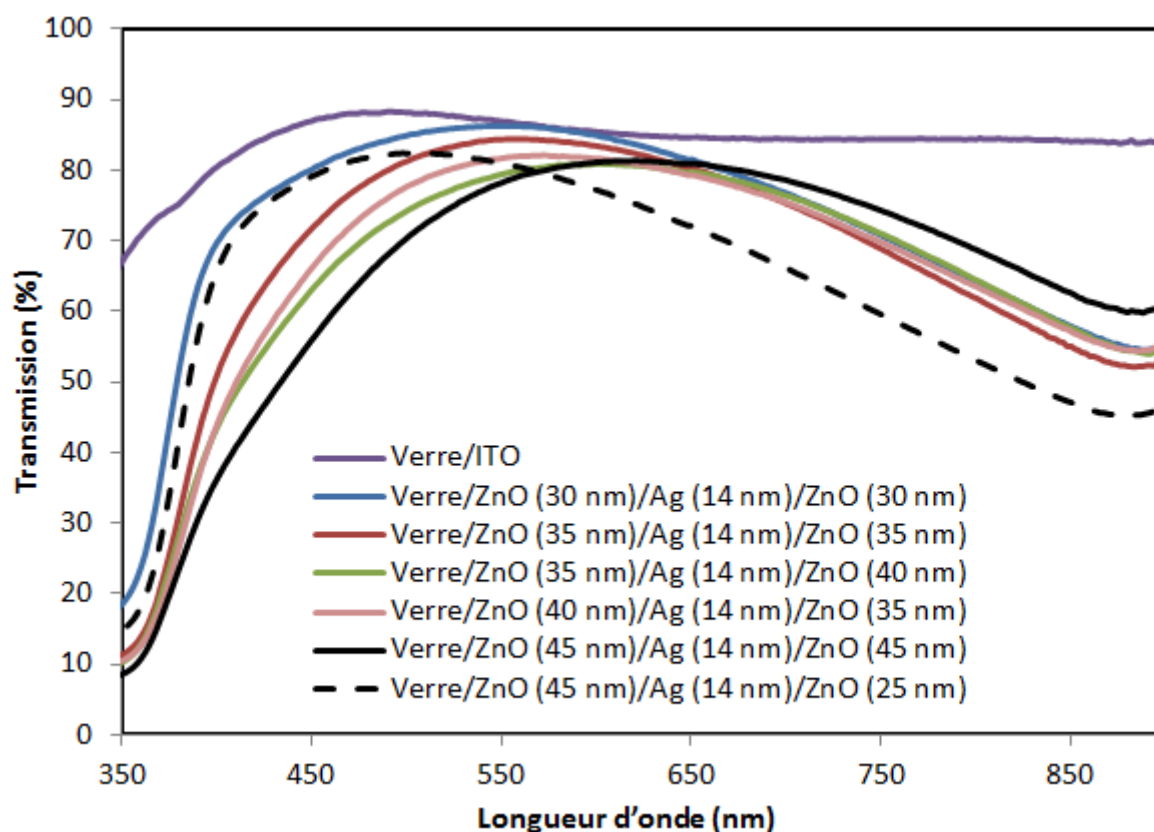


Figure II-24 : Spectres de transmissions mesurés des nouvelles électrodes ZAZ optimisées numériquement, et des deux électrodes de référence optimisées expérimentalement.

Si on compare les performances de l'électrode optimale Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) avec celles de l'ITO, les résultats en terme de résistance carrée, de transmission à 550 nm et de figure de mérite sont assez similaires. La différence entre ces deux électrodes reste au niveau de la fenêtre optique qui est plus large dans le cas de l'ITO. Néanmoins, les pertes au niveau de la transmission de l'électrode ZAZ dans la zone d'absorption du P3HT:PCBM ont été minimisées avec l'électrode Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm), ce qui devrait nous permettre de réaliser des cellules solaires avec des rendements approchant celui d'une cellule photovoltaïque de référence utilisant une électrode en ITO.

| Electrode | Tr (%) à 550nm | R _□ (Ω/□) | Φ _{TC} (×10 ⁻³ Ω ⁻¹) |
|--|-------------------|-------------------------|---|
| Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) | 86,2 | 7 | 32,4 |
| Verre/ZnO (35 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (35 nm) | 84 | 6 | 31,8 |
| Verre/ZnO (35 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (40 nm) | 79 | 6 | 15,7 |
| Verre/ZnO (40 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (35 nm) | 81,6 | 6,5 | 20 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) | 78 | 6,5 | 12,8 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm) | 80 | 6,5 | 16,5 |
| Verre/ITO | 86,9 | 7 | 35 |

Tableau II-10 : Transmission optique à 550 nm, résistance carrée et figure de mérite à 550 nm des électrodes de la Figure II-24.

V. Travaux de sortie des électrodes

Jusqu'à présent, seules les propriétés optiques et électriques des électrodes tri-couches ont été étudiées. Nous avons montré que ces nouvelles électrodes pouvaient apparaître comme une possibilité de substitution à l'ITO. Cependant, le contrôle des propriétés de surface et d'interface de ces électrodes peut aussi permettre d'envisager leur utilisation dans des dispositifs optoélectroniques comme couche d'interface ou comme électrode intermédiaire dans les cellules tandem. Il est donc nécessaire que le travail d'extraction soit modulable afin de pouvoir le contrôler. L'étude des travaux de sortie (W) d'une sélection d'électrodes a été effectuée en collaboration avec le Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride (LEMOH) au CEA Grenoble et avec L'Imperial College à Londres.

Au CEA de Grenoble, nous avons mesuré le travail de sortie de trois électrodes Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (15, 25 et 45 nm). Ces travaux ont été réalisés avant l'optimisation numérique des électrodes et ne prennent pas en compte l'électrode ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm). La technique employée est le SKPM (Scanning Kelvin Probe Microscopy). La calibration du travail de sortie de la pointe a été faite avec un échantillon de référence d'HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*) qui possède un travail de sortie de 4,6 eV. La configuration de mesure impose que l'échantillon soit à la masse et que la pointe soit polarisée. Le travail de sortie de l'échantillon à mesurer (W_{ech}) est déterminé à partir de la connaissance des potentiels de contact suivant la relation :

$$W_{ech} = W_{HOPG} - e(V_{CPD}^{ech} - V_{CPD}^{HOPG})$$

avec

$V_{CPD}^{HOPG} = 511,3 \text{ mV}$, $W_{HOPG} = 4,6 \text{ eV}$ et e la charge électrique élémentaire de l'électron

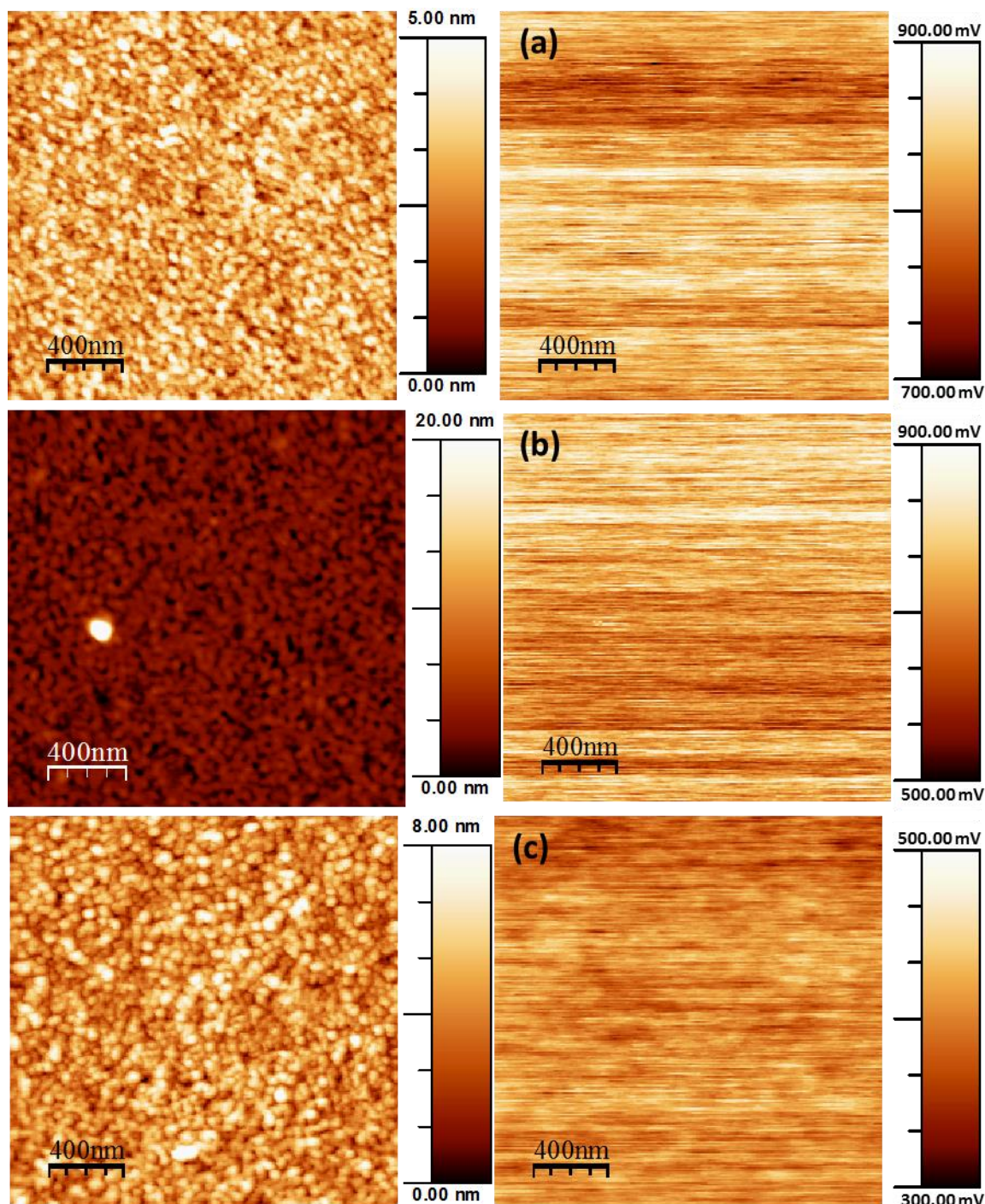


Figure II-25 : Gauche : topographie ; droite : image du potentiel de contact de l'échantillon (a) Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (15 nm), (b) Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm), (c) Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm).

Sur la Figure II-25, nous présentons la topographie et l'image du potentiel de contact ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de trois électrodes Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (15, 25 et 45 nm). La

moyenne du potentiel de contact, le travail de sortie et la rugosité de ces électrodes sont présentés dans le Tableau II-11. Les zones les plus sombres sur l'image du potentiel de contact correspondent aux zones où le travail de sortie est le plus élevé.

| Electrode | $V_{CPD}^{éch}$ (mV) | $W_{éch}$ (eV) | RMS (nm) |
|--|----------------------|----------------|----------|
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (15 nm) | 821,8 | 4,3 | 0,77 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm) | 738,8 | 4,4 | 1,34 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) | 404,3 | 4,7 | 1,22 |

Tableau II-11 : Moyenne du potentiel de contact, travail de sortie et rugosité (RMS) des électrodes.

Ces premiers résultats montrent que le travail d'extraction d'une électrode tri-couches peut être ajusté en jouant sur l'épaisseur de la couche externe d'un système O/M/O. Ceci permet d'utiliser cette dernière comme couche d'interface dans un dispositif photovoltaïque organique pour une meilleure collecte des trous ou des électrons comme nous l'observerons dans le prochain chapitre.

Une seconde étude sur les travaux de sortie a été effectuée à l'Imperial College de Londres pour prendre en compte l'électrode optimale par calcul numérique ainsi que les nouvelles électrodes à base de MoO_3 et de V_2O_5 . Les travaux de sortie ont été mesurés par la méthode de la sonde Kelvin.

Les valeurs des travaux de sortie d'une sélection d'électrodes tri-couches sont répertoriées dans le Tableau II-12. Ces valeurs seront utilisées pour interpréter certains résultats sur les composants photovoltaïques dans le chapitre suivant. Toutefois, il faut se montrer vigilant avec ces valeurs mesurées car la technique employée s'avère délicate. De plus, la série de mesures dans le Tableau II-12 est issue d'expériences menées dans deux laboratoires différents. On peut noter que les électrodes ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) et ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) présentent des travaux de sortie comparables avec celui d'une électrode en ITO (4,7 eV).

| Electrode | Travail de sortie (eV) |
|---|------------------------|
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (15 nm) | 4,3 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm) | 4,4 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) | 4,7 |
| Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) | 4,85 |
| Verre/Ag (10 nm)/MoO ₃ (30 nm) | 4,57 |
| Verre/MoO ₃ (30 nm)/Ag (10 nm)/MoO ₃ (30 nm) | 4,88 |
| Verre/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (15 nm) | 4,42 |
| Verre/V ₂ O ₅ (5 nm)/Ag (10 nm)/V ₂ O ₅ (15 nm) | 4,42 |

Tableau II-12 : Travaux de sortie d'une sélection d'électrodes tri-couches.

VI. Etudes complémentaires

VI.1. Stabilité de l'électrode ZAZ

Les nouvelles électrodes doivent répondre à certaines autres conditions spécifiques comme la stabilité dans le temps, la flexibilité, l'adhérence... Nous avons testé au cours du temps une électrode de configuration Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) et nous avons mesuré à chaque fois sa transmission et sa résistance carrée. Durant cette période, l'électrode a été maintenue à l'air libre. Les variations de ses propriétés optique et électrique sont présentées sur la Figure II-26. Nous notons seulement une diminution de 4% de la transmission au bout d'un an qui permet de justifier de la stabilité de l'électrode. De plus, la résistance carrée demeure constante pour cette même période, ce qui signifie que la couche d'Ag ne s'est pas oxydée et qu'elle est bien protégée par la couche supérieure du ZnO.

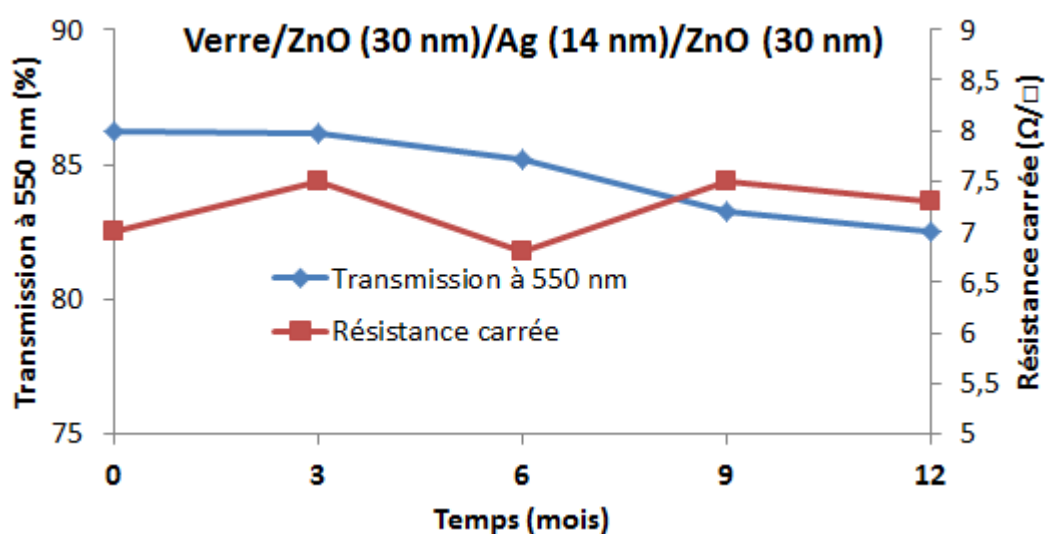


Figure II-26 : Variation de la transmission de la résistance carrée d'une l'électrode Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) entre janvier 2012 et janvier 2013.

VI.2. Etude de la morphologie de l'électrode ZAZ

Dans cette partie, nous avons observé la morphologie, couche par couche, de l'électrode optimale ZAZ : Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) (Figure II-27). La surface de balayage étudiée est de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. La première couche de ZnO (Verre/ZnO (30 nm)) présente une rugosité moyenne quadratique (RMS) de 1,25 nm avec une topographie sous forme de reliefs espacés. En déposant sur la couche de ZnO une couche de 14 nm d'Ag, ces espaces entre les reliefs disparaissent, ce qui peut s'expliquer par leur remplissage par des nanoparticules d'Ag. La rugosité du système Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm) est proche de 1,45 nm. Finalement, en déposant la dernière couche de ZnO, la rugosité de l'électrode finale est de 1,2 nm, ce qui est tout à fait remarquable pour une électrode tri-couche, et comparable avec une électrode en ITO (entre 0,8 nm et 2,5 nm) dans le meilleur des cas [56,57]. Cette faible rugosité des électrodes tri-couches est obtenue grâce à la technique de dépôt utilisée (IBS) qui fait intervenir de faibles vitesses de dépôt (de quelques Å à quelques centaines d'Å par minute), donc une croissance lente et bien contrôlée pour les différentes couches.

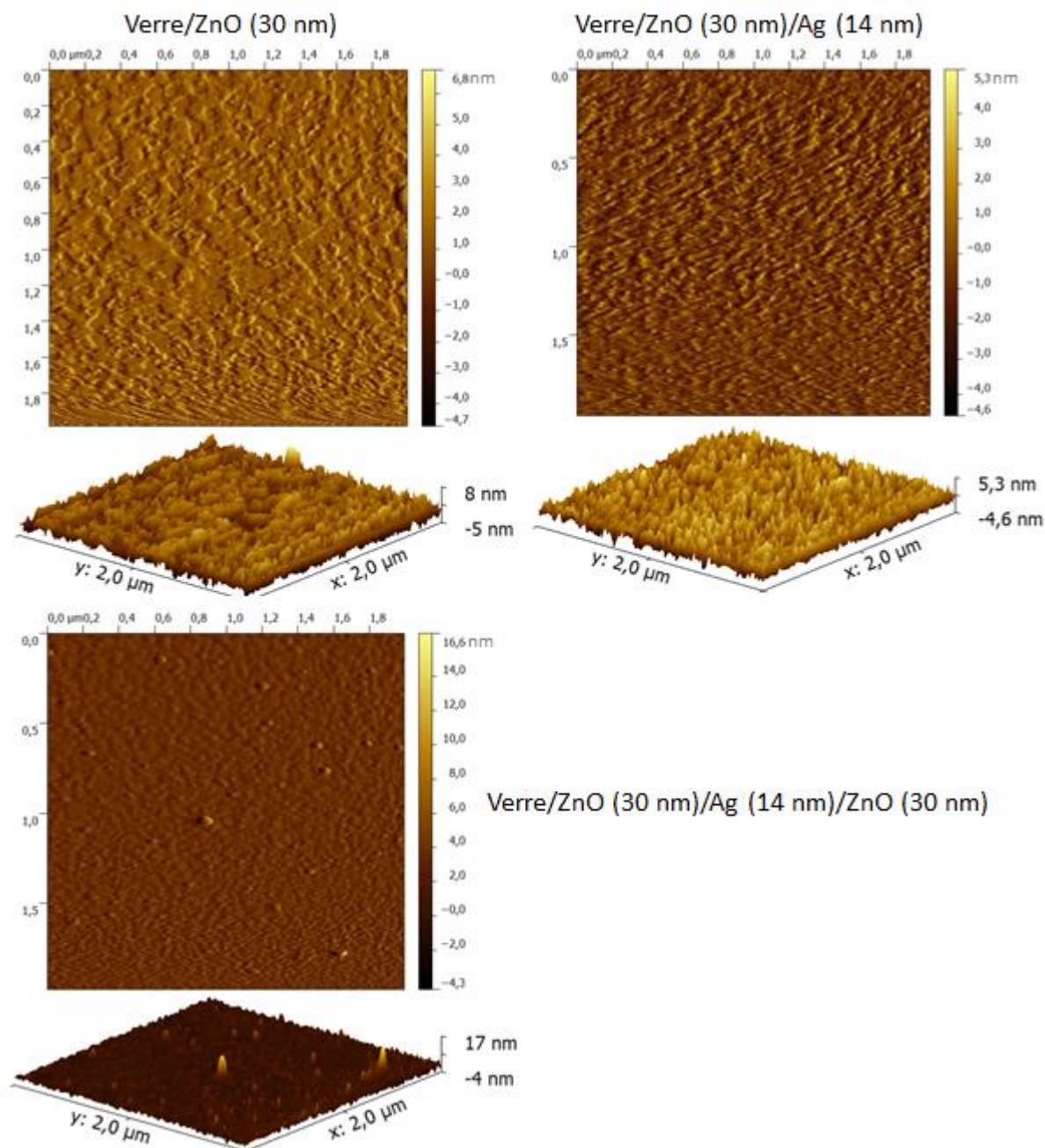


Figure II-27 : Morphologie de l'électrode Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) couche par couche.

VII. Conclusion

L'électrode transparente et conductrice est un élément clé dans les dispositifs optoélectroniques, en particulier dans les cellules photovoltaïques. Dans cette étude, nous avons proposé un système d'électrodes tri-couches sans indium Oxyde/Métal/Oxyde (O/M/O) couplé à un procédé de fabrication à température ambiante (IBS). L'un des objectifs de cette étude consistait à améliorer les propriétés de ces électrodes en jouant sur les différentes

épaisseurs du système afin de déterminer le meilleur compromis transmission optique/résistance carrée.

Dans un premier temps, nous avons utilisé l'Ag et le Cu comme couche intermédiaire entre deux couches de ZnO. Avec une épaisseur d'Ag de 14 nm, nous avons obtenu des électrodes ZnO/Ag/ZnO présentant une transmission autour de 80% et une faible résistance carrée (autour de $7 \Omega/\square$). En utilisant une couche intermédiaire de Cu d'épaisseur 10 nm, l'électrode ZnO/Cu/ZnO optimale présente une transmission optique de 85% et une résistance carrée de $12 \Omega/\square$. Nous avons poursuivi l'optimisation des électrodes tri-couches en utilisant l'Ag comme couche intermédiaire entre deux couches de MoO₃ ou de V₂O₅. Ces électrodes se sont avérées moins performantes que les électrodes à base de ZnO. Le rôle de la fine couche métallique insérée entre les deux couches d'oxyde est de diminuer la résistance carrée de l'électrode, tandis que les couches d'oxyde servent à élargir la fenêtre de transmission optique de l'électrode dans le visible. La couche d'oxyde côté substrat est une couche «antireflet» qui sert à réduire l'effet miroir de la couche métallique réfléchissante et, la couche d'oxyde côté air sert à ajuster la position de la fenêtre de transmission de l'électrode dans le domaine visible.

Dans un deuxième temps, nous avons optimisé numériquement la transmission optique de l'électrode ZnO/Ag/ZnO. Cette étude a permis d'affiner la transmission optique et de trouver de nouvelles électrodes ZnO/Ag/ZnO plus performantes que celles optimisées expérimentalement. Le système **Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm)** semble être un bon candidat dans le remplacement d'une électrode en ITO. Il présente une transmission de 85% à 550 nm, une résistance carrée de $7 \Omega/\square$ et une figure de mérite de $32,4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ qui est très proche de celle de l'ITO.

Enfin, nous avons fait des études complémentaires sur la stabilité, le travail de sortie et la morphologie des électrodes tri-couches. Ces études ont montré que les propriétés optiques et électriques de l'électrode ZAZ sont stables au cours du temps, que les travaux de sortie des électrodes tri-couches peuvent être ajustés en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure du système tri-couches et que l'électrode Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) présente une rugosité comparable à celle d'une électrode en ITO.

Toutes ces données font que l'on peut s'orienter vers des systèmes tri-couches pour remplacer l'ITO dans les cellules photovoltaïques organiques avec le ZnO en couche externe comme candidat possible. Cette étude fera l'objet du chapitre III.

VIII. Références bibliographiques du « Chapitre II »

- [1] M. Chakaroun, B. Lucas, B. Ratier, C. Defranoux, J. P. Piel, and M. Aldissi, *Thin Solid Films* **518**, 1250 (2009).
- [2] Y.-S. Park, H.-K. Park, J.-A. Jeong, H.-K. Kim, K.-H. Choi, S.-I. Na, and D.-Y. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **156**, H588 (2009).
- [3] J.-A. Jeong and H.-K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1801 (2009).
- [4] J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, E. Vick, and D. Temple, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3450 (2004).
- [5] C. Guillén and J. Herrero, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 938 (2008).
- [6] D. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 1774 (2010).
- [7] M. Chakaroun, B. Lucas, B. Ratier, and M. Aldissi, *Energy Procedia* **31**, 102 (2012).
- [8] L. Cattin, J. C. Bernède, and M. Morsli, *Phys. Status Solidi* **210**, 1047 (2013).
- [9] D. R. Sahu, S.-Y. Lin, and J.-L. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 7509 (2006).
- [10] S. H. Mohamed, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2378 (2008).
- [11] H. Han, N. D. Theodore, and T. L. Alford, *J. Appl. Phys.* **103**, 013708 (2008).
- [12] D. R. Sahu and J.-L. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 915 (2006).
- [13] D. R. Sahu and J.-L. Huang, *Thin Solid Films* **516**, 208 (2007).
- [14] K. Sivaramakrishnan and T. L. Alford, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 052104 (2009).
- [15] M. Girtan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100**, 153 (2012).
- [16] D. R. Sahu, S.-Y. Lin, and J.-L. Huang, *Thin Solid Films* **516**, 4728 (2008).
- [17] H.-K. Park, J.-W. Kang, S.-I. Na, D.-Y. Kim, and H.-K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1994 (2009).
- [18] C. Guillén and J. Herrero, *Phys. Status Solidi* **207**, 1563 (2010).
- [19] I. Crupi, S. Boscarino, V. Strano, S. Mirabella, F. Simone, and A. Terrasi, *Thin Solid Films* **520**, 4432 (2012).
- [20] S. Song, T. Yang, M. Lv, Y. Li, Y. Xin, L. Jiang, Z. Wu, and S. Han, *Vacuum* **85**, 39 (2010).

- [21] T. Dimopoulos, G. Z. Radnoczi, B. Pécz, and H. Brückl, *Thin Solid Films* **519**, 1470 (2010).
- [22] S. Song, T. Yang, Y. Xin, L. Jiang, Y. Li, Z. Pang, M. Lv, and S. Han, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 452 (2010).
- [23] S. Y. Ryu, J. H. Noh, B. H. Hwang, C. S. Kim, S. J. Jo, J. T. Kim, H. S. Hwang, H. K. Baik, H. S. Jeong, C. H. Lee, S. Y. Song, S. H. Choi, and S. Y. Park, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 023306 (2008).
- [24] K. Hong, K. Kim, S. Kim, I. Lee, H. Cho, S. Yoo, H. W. Choi, N.-Y. Lee, Y.-H. Tak, and J.-L. Lee, *J. Phys. Chem. C* **115**, 3453 (2011).
- [25] C. Tao, G. Xie, C. Liu, X. Zhang, W. Dong, F. Meng, X. Kong, L. Shen, S. Ruan, and W. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 053303 (2009).
- [26] F. Li, S. Ruan, Y. Xu, F. Meng, J. Wang, W. Chen, and L. Shen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 877 (2011).
- [27] L. Shen, S. Ruan, W. Guo, F. Meng, and W. Chen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **97**, 59 (2012).
- [28] L. Shen, Y. Xu, F. Meng, F. Li, S. Ruan, and W. Chen, *Org. Electron.* **12**, 1223 (2011).
- [29] L. Cattin, M. Morsli, F. Dahou, S. Y. Abe, A. Khelil, and J. C. Bernède, *Thin Solid Films* **518**, 4560 (2010).
- [30] W. Cao, Y. Zheng, Z. Li, E. Wrzesniewski, W. T. Hammond, and J. Xue, *Org. Electron.* **13**, 2221 (2012).
- [31] D.-T. Nguyen, S. Vedraïne, L. Cattin, P. Torchio, M. Morsli, F. Flory, and J. C. Bernède, *J. Appl. Phys.* **112**, 063505 (2012).
- [32] M. Makha, L. Cattin, Y. Lare, L. Barkat, M. Morsli, M. Addou, A. Khelil, and J. C. Bernède, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 233307 (2012).
- [33] X. Liu, X. Cai, J. Mao, and C. Jin, *Appl. Surf. Sci.* **183**, 103 (2001).
- [34] J. Leng, Z. Yu, W. Xue, T. Zhang, Y. Jiang, J. Zhang, and D. Zhang, *J. Appl. Phys.* **108**, 073109 (2010).
- [35] J. H. Jia, P. Zhou, H. Xie, H. Y. You, J. Li, and L. Y. Chen, *J. Korean Phys. Soc.* **44**, 717 (2004).
- [36] D. Kim, *Opt. Commun.* **283**, 1792 (2010).
- [37] Y. S. Kim, Y. J. Lee, S. B. Heo, H. M. Lee, J. H. Kim, S. K. Kim, J. H. Chae, J. I. Choi, and D. Kim, *Opt. Commun.* **284**, 2303 (2011).
- [38] *W. Rammal, Université de LIMOGES, Thèse Numéro 1-2006.*
- [39] *M. Chakaroun, Université de LIMOGES, Thèse Numéro 48-2010.*

- [40] D. P. Norton, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **43**, 139 (2004).
- [41] Z. L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, R829 (2004).
- [42] E. Burnstein, *Phys. Rev.* **B 93**, 632 (1954).
- [43] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc.* **B 67**, 775 (1954).
- [44] J.-A. Jeong and H.-K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1801 (2009).
- [45] A. El Hajj, B. Lucas, M. Chakaroun, R. Antony, B. Ratier, and M. Aldissi, *Thin Solid Films* **520**, 4666 (2012).
- [46] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 073508 (2006).
- [47] Y. Zhao, J. Liu, Y. Zhou, Z. Zhang, Y. Xu, H. Naramoto, and S. Yamamoto, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, L547 (2003).
- [48] K. Gesheva, A. Szekeres, and T. Ivanova, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **76**, 563 (2003).
- [49] T. S. Sian and G. B. Reddy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **82**, 375 (2004).
- [50] F. E. Akkad, A. Punnoose, and G. Prabu, *Appl. Phys.* **71**, 157 (2000).
- [51] M. Nisha, S. Anusha, A. Antony, R. Manoj, and M. K. Jayaraj, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1430 (2005).
- [52] S. Vedraïne, P. Torchio, D. Duché, F. Flory, J.-J. Simon, J. Le Rouzo, and L. Escoubas, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95, Supplement 1**, S57 (2011).
- [53] *Sylvain Vedraïne, Université d'Aix Marseille* (2012).
- [54] *E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Vol. 1, Elsevier*, (1998).
- [55] Q. H. Li, D. Zhu, W. Liu, Y. Liu, and X. C. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2922 (2008).
- [56] Y.-H. Tak, K.-B. Kim, H.-G. Park, K.-H. Lee, and J.-R. Lee, *Thin Solid Films* **411**, 12 (2002).
- [57] Y. Yang, Q. Huang, A. W. Metz, J. Ni, S. Jin, T. J. Marks, M. E. Madsen, A. DiVenere, and S.-T. Ho, *Adv. Mater.* **16**, 321 (2004).

Chapitre III

**Utilisation des électrodes tri-couches exemptes
d'indium dans les cellules solaires organiques**

I. Introduction

Un des objectifs de cette thèse est de réaliser des cellules photovoltaïques organiques avec des électrodes transparentes et conductrices sans indium. La voie retenue dans ce chapitre pour remplacer l'ITO est l'utilisation de systèmes tri-couches déposés par la technique IBS. Tout d'abord, ce produit de substitution à l'ITO doit répondre aux contraintes imposées dans les procédés de fabrication des composants photovoltaïques, à savoir une bonne transparence, une bonne conductivité mais aussi une technique de dépôt la plus « douce » possible. Ainsi, les propriétés optiques, électriques et de surface de ces électrodes ont été étudiées afin d'envisager leur utilisation dans des cellules solaires conduisant à des hauts rendements.

Aujourd'hui encore dans les cellules solaires organiques, l'ITO fait partie des électrodes transparentes et conductrices les plus utilisées et, il représente environ 50% du coût du dispositif en raison de la rareté de l'indium. De plus, son coût est élevé car il est un sous-produit issu de l'extraction du zinc contenant une faible concentration dans les minerais. Ainsi le développement de technologies de dépôts assistés par faisceau d'ions, couplé à une nouvelle architecture tri-couche ITO/métal/ITO, a permis de diminuer significativement la quantité d'ITO nécessaire (par un facteur de 2 à 3). Cependant, comme une pénurie de l'ITO est prévisible à moyen terme, nous avons envisagé un système tri-couche sans ITO : le ZnO en substitution s'est avéré être un bon candidat. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, cette architecture tri-couche possède l'avantage de pouvoir jouer sur les épaisseurs des couches afin de favoriser l'antireflet et d'accorder la résonance plasmonique de la couche métallique au spectre d'absorption de la cellule solaire. Elle permet également de pouvoir augmenter le rendement grâce à une transmission optimale dans le domaine d'absorption de la couche active.

Dans ce chapitre, nous avons élaboré et caractérisé des cellules photovoltaïques organiques avec différentes électrodes tri-couches optimisées. Dans une première partie, nous avons utilisé les électrodes ZnO/Ag/ZnO (ZAZ) et ZnO/Cu/ZnO (ZCZ) comme anode dans les cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction en volume à base de P3HT:PCBM. Ces électrodes ZAZ ont été optimisées expérimentalement dans le chapitre II. Puis, à partir d'une optimisation numérique des électrodes tri-couches, nous avons montré qu'il était

possible d'améliorer le rendement des cellules solaires, ce qui prouve l'intérêt d'une modélisation optique.

Dans une deuxième partie, nous avons utilisé l'électrode ZAZ comme cathode dans les cellules photovoltaïques organiques inversées dont les performances sont très proches de celles d'une cellule de référence avec un substrat ITO.

Pour finir, nous avons élaboré et caractérisé des composants photovoltaïques flexibles utilisant l'électrode tri-couches de structure ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm). Cette électrode a été déposée par IBS à température ambiante sur un substrat flexible (PET). Cette dernière étude permet de valider tout un ensemble de procédés technologiques dans l'élaboration d'une cellule solaire souple sans électrode d'indium.

II. L'électrode ZnO/métal/ZnO (ZMZ) utilisée comme anode dans les cellules solaires organiques

II.1. Structure de la cellule

La structure de la cellule solaire organique à hétérojonction en volume, utilisée dans cette partie est montrée sur la Figure III-1(a): Verre/anode/MoO₃ (8 nm)/P3HT:PCBM (150 nm)/Al (110 nm). La couche active est constituée d'un mélange P3HT (donneur d'électrons, polymère de type p) et PCBM (accepteur d'électrons, petite molécule organique de type n). Notre cellule de référence est une cellule fabriquée sur un substrat d'ITO qui permet de valider les performances des cellules solaires fabriquées à partir d'électrodes tri-couches déposées par IBS.

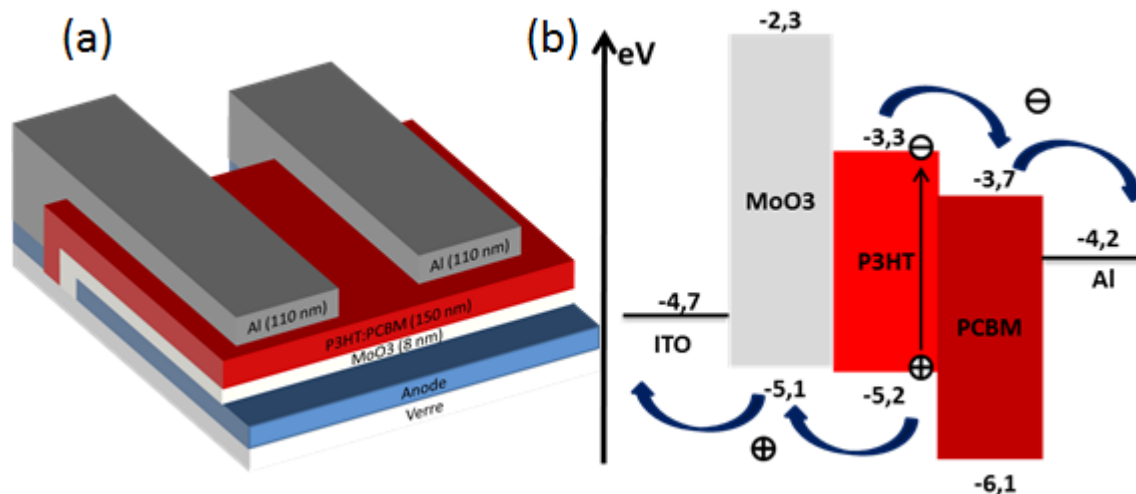


Figure III-1 : (a) Structure de la cellule solaire organique, (b) représentation des niveaux d'énergie des différentes couches de la structure pour la cellule de référence.

L'absorption de la lumière dans la jonction interpénétrée du P3HT:PCBM se traduit par l'apport de l'énergie des photons aux électrons du niveau HOMO du P3HT (donneur). Lors de l'absorption d'un photon, un électron passe de son état initial (HOMO du P3HT) vers son état excité (LUMO du P3HT), ce qui entraîne l'apparition d'un trou dans le niveau HOMO du P3HT, qui reste lié à l'électron par interaction électrostatique. Ce couple électron-trou est appelé « exciton ». La dissociation d'un exciton aura lieu à cause de la présence d'un autre matériau accepteur (PCBM) possédant des niveaux énergétiques différents, ce qui crée un champ électrique local capable de casser l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou. La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges électriques séparées vers les électrodes à travers le réseau interpénétré de la couche active.

Pour obtenir un rendement photovoltaïque élevé, des couches d'interface (ou couches tampons) sont utilisées aux interfaces électrode/couche active ; ces couches contrôlent le transport des charges vers les électrodes. La couche d'interface la plus utilisée à l'interface anode/couche active est le PEDOT:PSS qui assure l'injection des trous [1]. Des oxydes métalliques (MoO₃, WO₃, V₂O₅...) peuvent aussi remplacer le PEDOT:PSS. Pour notre part, nous avons choisi d'utiliser le MoO₃ (HOMO : -5,1 eV ; LUMO : -2,3 eV) comme couche d'injection de trous pour notre cellule solaire, dont l'efficacité a été démontrée par plusieurs auteurs [2–4]. D'autres couches sont utilisées à l'interface couche active/cathode pour augmenter la tension V_{oc} et le facteur de forme FF des cellules en améliorant la collecte d'électrons photo-générés. La couche d'interface la plus utilisée entre la couche active et l'Al est une fine couche de LiF (de l'ordre de quelques nm) [5]. Nous n'avons pas utilisé une telle

couche dans nos cellules solaires car nous ne recherchons pas directement les performances photovoltaïques, mais plutôt à obtenir des électrodes tri-couches sans indium performantes.

II.2. Étapes de fabrication et méthodes de caractérisation des cellules

II.2.a. L'anode

Les électrodes ZMZ sont déposées par IBS à travers un masque sur des substrats de verre de dimension 12x12 mm² (soda-float glass de chez CHEVALLIER Glass & Lux) suivant la configuration de la Figure III-2. Avant le dépôt, les substrats de verre sont nettoyés dans des bains successifs d'éthanol et d'isopropanol sous ultrasons, puis séchés à l'azote. La petite bande de verre de 2 mm sert à séparer l'anode de la cathode pour éviter les court-circuits. Deux bandes de 1 mm (séparées de 1 mm) sont utilisées pour les deux contacts de l'électrode supérieure (Al).

Pour la cellule de référence, on utilise une anode d'ITO d'épaisseur 220 nm (de chez VisionTeck) de même configuration que l'électrode tri-couche. Pour cela, on a recourt à une étape de gravure pour obtenir la structure présentée sur la Figure III-2. La gravure de l'ITO se fait suivant la procédure ci-après :

- On recouvre les échantillons (côté ITO) d'une couche de vernis, excepté la partie que l'on gravera chimiquement,
- après séchage du vernis, on trempe l'échantillon dans un bain d'acide HCL préchauffé à 90°C, pendant 2 minutes,
- une fois l'attaque terminée, on trempe l'échantillon dans un bain d'acétone pour enlever le vernis.

Après la gravure, on nettoie l'échantillon en utilisant quatre bains consécutifs dans une cuve à ultrasons : 10 minutes dans l'acétone, l'éthanol, l'isopropanol et l'eau désionisée. Pour finir, on sèche l'échantillon à l'azote.

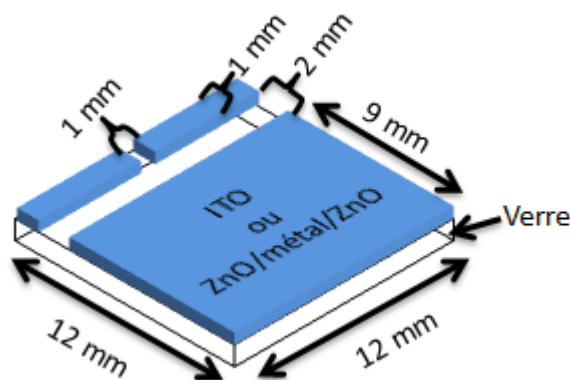


Figure III-2 : Structure de l'électrode utilisée dans les cellules solaires.

II.2.b. La couche de MoO₃

La couche de MoO₃ est déposée sur l'anode (Figure III-3) par évaporation thermique dans une enceinte sous vide à une pression de 10⁻⁶ mbar. On utilise un masque pour éviter de déposer le MoO₃ sur les contacts de l'électrode supérieure. L'épaisseur de la couche et la vitesse de dépôt sont contrôlées par une microbalance à quartz. L'épaisseur de la couche de MoO₃ a été fixée à 8 nm pour un rendement optimal dans le cas d'une cellule conventionnelle utilisant l'ITO comme électrode de référence.

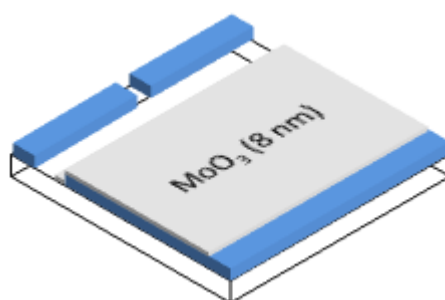


Figure III-3 : Couche d'MoO₃ déposée sur l'anode.

II.2.c. La couche active (P3HT:PCMB)

Pour l'ensemble des études, le mélange P3HT:PCBM est identique avec un rapport massique de 1:0,8. La préparation du mélange s'effectue de la façon suivante :

- Solution 1 : mélange de 50 mg de P3HT (de chez Rieke metals) dans 1 ml de chlorobenzène (de chez SIGMA-ALDRICH), puis agitation magnétique à 80°C pendant 30 min, puis à 50°C pendant 30 min.

- Solution 2 : mélange de 40 mg de PCBM (de chez American Dye Source) dans 1 ml de chlorobenzène, puis agitation dans un bain à ultrasons pendant 1h.

Après 1h, on mélange les deux solutions, puis on met la solution obtenue sous agitation magnétique à 50°C pendant au moins 24h avant l'utilisation. La préparation du mélange et le dépôt de la couche active se font en boîte à gants sous atmosphère d'azote.

La couche active est ensuite déposée sur les substrats Verre/OTC/MoO₃ par centrifugation à la tournette (spin coating). On place l'échantillon sur la tournette. Il est maintenu en place par un dispositif d'aspiration et, avec une pipette, on dépose une petite quantité du mélange P3HT:PCBM (40-50 µl) à la surface de l'échantillon. On lance la tournette programmée avec les paramètres suivants : une accélération de 1000 tour/min/s, une vitesse de 1000 tour/min, pour un temps de 30 s. Avec ces paramètres, on obtient une couche d'épaisseur de l'ordre de 150 nm.

Avant de passer à l'étape finale qui est la métallisation de la cathode, on enlève les deux bandes recouvertes par la couche active qui correspondent aux contacts de l'anode et de la cathode (Figure III-4), à l'aide d'un coton-tige trempé dans le chlorobenzène.

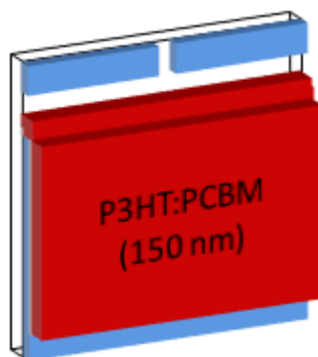


Figure III-4 : Structure Verre/OTC/MoO₃ (8 nm)/P3HT:PCBM (150 nm).

II.2.d. La cathode

La métallisation aluminium de la cathode est effectuée par évaporation thermique sous vide (autour de 10⁻⁶ mbar) à travers un masque déterminant la géométrie de la couche active. Le masque utilisé présente deux électrodes de surface 0,18 cm² chacune. Le porte-échantillon permet de réaliser 5 échantillons à la fois, ce qui rend possible la comparaison de plusieurs dispositifs. La géométrie finale du dispositif est présentée sur la Figure III-5. L'enceinte

utilisée est exclusivement dédiée à la métallisation Al. Elle contient une nacelle de type bateau en tungstène chauffé par un générateur de courant piloté manuellement.

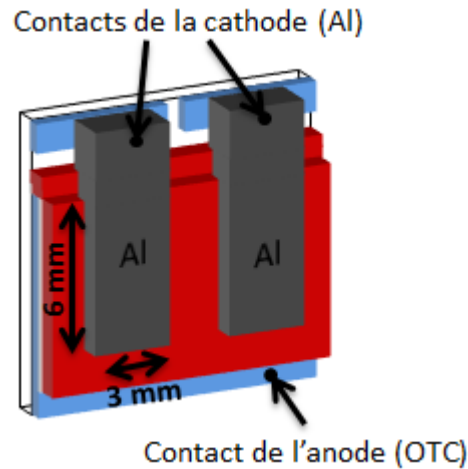


Figure III-5 : Structure finale de la cellule.

II.2.e. Post-traitement des cellules

Après la métallisation de l'Al, et avant la caractérisation des cellules, une étape de traitement thermique (recuit) est toujours nécessaire afin d'améliorer les performances des cellules solaires [6,7]. Nos cellules ont été recuites à 110°C pendant 30 min sur une plaque chauffante régulée en température dans la boîte à gants sous atmosphère d'azote. Ce protocole est applicable aux substrats flexibles qui peuvent supporter une température de 110°C.

II.2.f. Caractérisation des cellules solaires

II.2.f.i Caractérisation J(V)

Les paramètres photovoltaïques des cellules solaires sont mesurés dans la boîte à gants à l'aide du banc de mesure de caractérisation J(V) présenté sur la Figure III-6. La cellule est placée dans un boîtier permettant la prise de contact (anode et deux cathodes) à l'aide de pointes en cuivre. Ce boîtier est relié à un interrupteur qui nous permet de passer d'un pixel à l'autre pour caractériser les deux cellules de chaque échantillon. Le boîtier qui contient la cellule est relié à une unité de source et mesure de type Keithley 2400 piloté par un ordinateur interfacé via le logiciel Labview. Une rampe de tension est programmée par le logiciel, assurant aussi la mesure du courant associé. En règle générale, nous définissons une rampe de tension par pas de 0,01 V dans un encadrement [-1 à 1] V. Ce programme nous permet de tracer la courbe J(V), d'extraire et de calculer les différents paramètres photovoltaïques de la

cellule. L'éclairement se fait à l'aide d'un simulateur solaire SolarCell test 575 KHS avec une puissance lumineuse réglable à l'aide d'une cellule de référence en silicium. L'émission du simulateur solaire est calibrée spectralement afin de prendre en compte le décalage pouvant exister avec le spectre standard AM1.5, ce qui permet de remonter à un facteur de correction « Mismatch factor » [8,9].

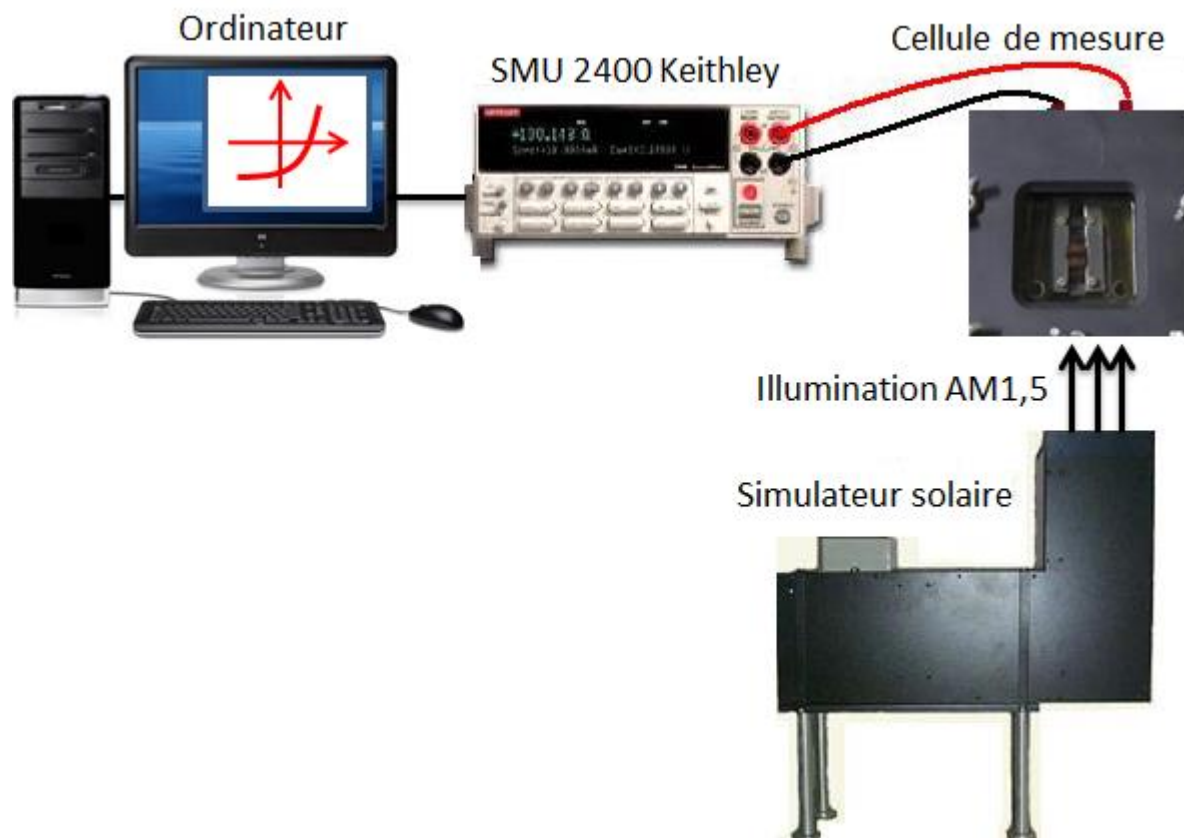


Figure III-6 : Banc de mesure de caractérisation J(V).

II.2.f.ii IPCE (Incident Photon to Current efficiency)

L'IPCE d'une cellule solaire correspond au nombre de charges collectées par photons incidents suivant leur longueur d'onde. Cette mesure correspond au calcul du rendement quantique externe EQE (External Quantum Efficiency). Le banc de mesure d'IPCE est représenté sur la Figure III-7.

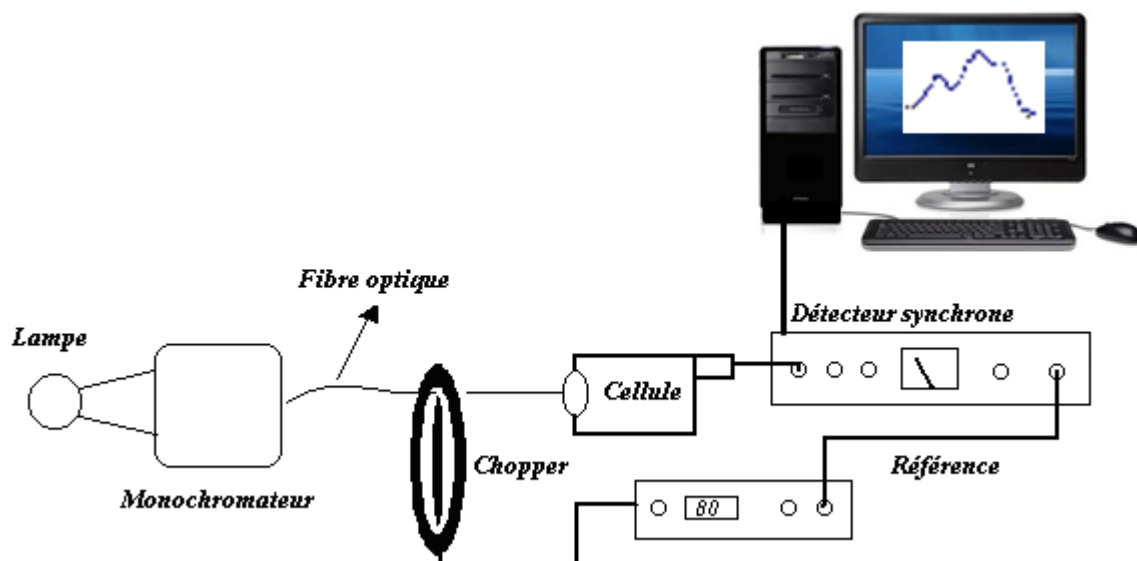


Figure III-7 : Schéma du banc de mesure IPCE ou EQE.

Ce banc de mesure est composé principalement de :

- Une lampe tungstène-halogène de 250 W qui est la source d'excitation lumineuse.
- Un monochromateur SpectraPro 2150i (ACTION) pour décomposer la lumière issue de la lampe en un faisceau quasi monochromatique.
- Un chopper « SR540 Stanford Research System » pour moduler le signal monochromateur.
- Un détecteur synchrone « SR530 » pour détecter le signal de sortie de la cellule.
- Une photodiode « OSRAM BPW21 » qui est utilisée comme référence pour enregistrer l'intensité du faisceau lumineux incident.

II.3. L'électrode ZnO/Ag/ZnO (ZAZ) utilisée comme anode dans les cellules solaires organiques

II.3.a. Facteur « bande d'absorption »

Dans le chapitre II, nous avons évalué la qualité des électrodes tri-couches en nous basant sur l'optimisation du compromis Transmission/résistance carrée et sur le calcul de la figure de mérite définie par G. Haacke [12]. Le critère de choix d'une électrode dans les cellules solaires ne dépend pas uniquement du facteur de qualité comme nous l'avons présenté dans le chapitre II. D'autres paramètres, comme les contraintes de mise en œuvre dans un dispositif

photovoltaïque, la stabilité mécanique, thermique ou encore le travail de sortie qui est fondamental pour l'injection des porteurs, jouent un rôle clé dans le choix des électrodes transparentes et conductrices pour les dispositifs optoélectroniques. Pour tenir compte de la bande d'absorption (ba) de la couche active du mélange P3HT:PCBM utilisée dans nos cellules, nous avons défini un nouveau facteur Φ_{ba} [10,11], où ba du P3HT:PCBM est comprise entre 350 nm et 650 nm (Figure III-8). Il est exprimé sous la forme suivante :

$$\phi_{ba} = \int_{ba} IPCE(\lambda) \times Tr(\lambda) d\lambda$$

Ce facteur met en relation l'IPCE de la couche active avec la transmission de l'électrode. Ainsi, pour maximiser Φ_{ba} , il faut trouver une bonne adéquation entre le spectre de transmission de l'électrode et le spectre d'absorption de la couche active de la cellule. De plus, pour un rendement optimal de la cellule, il faut que l'électrode transparente soit capable de laisser passer un maximum de photons aux longueurs d'ondes où l'absorption est maximale. A titre d'exemple, sur la Figure III-8, nous présentons les spectres de transmission de l'ITO, de l'électrode ZAZ Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) et l'IPCE du P3HT:PCBM. En calculant Φ_{ba} pour ces deux électrodes on obtient 1679 pour l'ITO et 1200 pour l'électrode ZAZ, ce qui est tout à fait cohérent car la fenêtre de transmission couverte par l'ITO dans la bande d'absorption de la couche active est plus large, par conséquent, le nombre de photons absorbés par unité de temps par la couche active sera plus élevé.

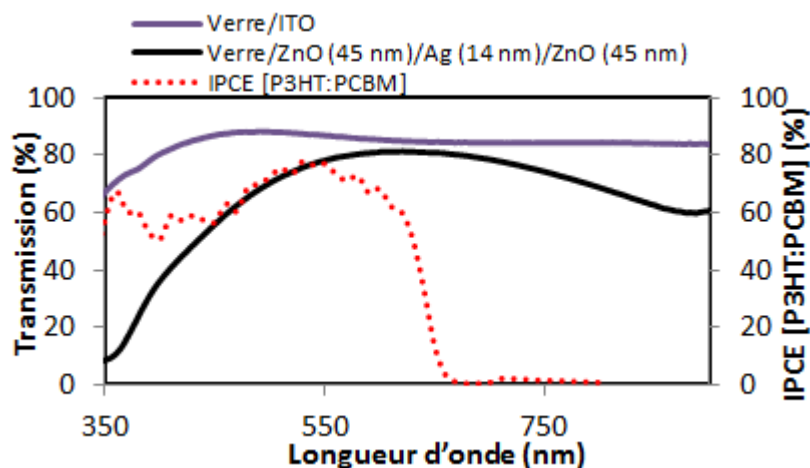


Figure III-8 : Spectre IPCE de la couche active et spectres de transmission de l'ITO et d'une électrode ZAZ.

II.3.b. Electrodes ZAZ optimisées expérimentalement dans les cellules solaires

Parmi les électrodes ZAZ optimisées expérimentalement, nous avons sélectionné deux électrodes : Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) et Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm). Ces deux électrodes présentent un compromis transmission/résistance carrée intéressant comme nous l'avons montré dans le chapitre II et elles sont aussi complémentaires sur le domaine spectral étudié (déplacements du maximum de transmission et de la fenêtre de transmission). Ceci devrait permettre de bien différencier les propriétés photovoltaïques des cellules qui utilisent ces électrodes. Les propriétés physiques de ces deux électrodes et d'une électrode de référence (ITO) sont résumées dans le Tableau III-1.

| Anode | R_{\square} (Ω/\square) | Φ_{TC} ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}$) | Φ_{ba} | W (eV) |
|--|---------------------------------------|---|-------------|-----------|
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) | 6,5 | 12,8 | 1200 | 4,7 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm) | 6,5 | 16,5 | 1392 | 4,4 |
| Verre/ITO | 7 | 35 | 1679 | 4,7 |

Tableau III-1 : Propriétés des anodes utilisées.

Les deux électrodes ZAZ présentent une résistance carrée identique. Les facteurs Φ_{TC} et Φ_{ba} sont en parfait accord, ils sont optimaux pour la même électrode (avec une couche externe de ZnO de l'ordre de 25 nm). Ceci s'explique assez facilement par une meilleure enveloppe du spectre d'IPCE du P3HT:PCBM par la fenêtre de transmission de l'électrode ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm) (Figure III-10). Par ailleurs, le travail de sortie des ZAZ dépend de l'épaisseur de la couche externe du ZnO : W augmente avec l'épaisseur de ZnO. Ce résultat constitue un moyen de modifier le travail de sortie des électrodes pour les adapter au niveau HOMO ou LUMO d'un semi-conducteur organique, mais il est à prendre avec précaution car la mesure du travail de sortie est délicate. Dans le cadre de notre étude, l'électrode ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) serait donc mieux appropriée à nos dispositifs. Sur la Figure III-9, nous avons déterminé graphiquement le gap optique de trois électrodes ZAZ en faisant varier l'épaisseur de la couche supérieure de ZnO entre 15 et 45 nm. L'augmentation de l'épaisseur de cette couche supérieure permet de faire varier le gap optique de l'électrode : le gap passe de 3,1 à 3,35 lorsque l'épaisseur diminue. Une possible corrélation entre travail de sortie et gap optique reste à démontrer.

Ces premières données font apparaître qu'il est difficile de choisir une électrode répondant aux contraintes imposées dans la réalisation des dispositifs photovoltaïques étant

donné que des paramètres comme la fenêtre de transmission de l'électrode et son travail de sortie dépendent de l'épaisseur de la couche externe du ZnO, d'où la recherche d'un compromis.

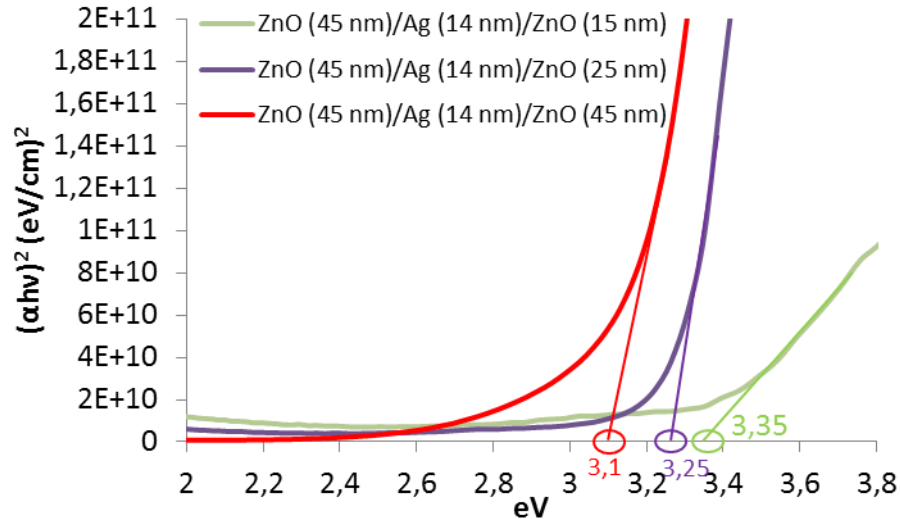


Figure III-9 : Tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv , calculé à partir des spectres de transmission des électrodes ZAZ.

En utilisant les trois électrodes citées dans le Tableau III-1, nous avons réalisé des cellules solaires de configuration Verre/anode/MoO₃ (8 nm)/P3HT:PCBM (150 nm)/Al (110 nm). Les caractéristiques J(V) sous illumination AM1.5 (100mW/cm²) sont représentées sur la Figure III-10 et leurs paramètres photovoltaïques sont donnés dans le Tableau III-2.

La cellule de référence utilisant l'ITO comme anode présente un rendement de 2,98%, soit un facteur multiplicatif d'environ 1,7 par rapport aux ZAZ. Si on peut considérer que le facteur de forme (FF) et la tension de circuit ouvert (V_{oc}) sont du même ordre de grandeur pour les trois composants, la chute du rendement pour les cellules utilisant une électrode ZAZ est expliquée essentiellement par des valeurs de densité de courant de court-circuit (J_{cc}) très faibles : J_{cc} diminue de 10,7 mA.cm⁻² jusqu'à 7,3 mA.cm⁻² pour la cellule qui utilise l'anode Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) et jusqu'à 6,46 mA.cm⁻² pour la cellule qui utilise l'anode Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm), soit des rendements de 1,88% et 1,7% respectivement. Cette diminution globale du rendement est due ainsi à la faible transmission des anodes ZAZ, ce qui a une incidence directe sur le nombre d'électrons collectées par unité de temps et de surface. L'adéquation entre le spectre de transmission de l'électrode et le spectre d'absorption de la couche active est meilleure pour l'électrode Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm), ce qui permet d'obtenir un facteur Φ_{ba} plus

important que celui de l'électrode Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm). Cependant, le courant photo-généré par la cellule utilisant l'électrode Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) est plus élevé, ce qui va à l'encontre du résultat attendu. Ce résultat peut être expliqué par un travail de sortie plus faible (4,4 eV) dans le cas de l'électrode Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm) qui limite ainsi la collection des trous pour fournir une densité de courant photo-généré moins élevée.

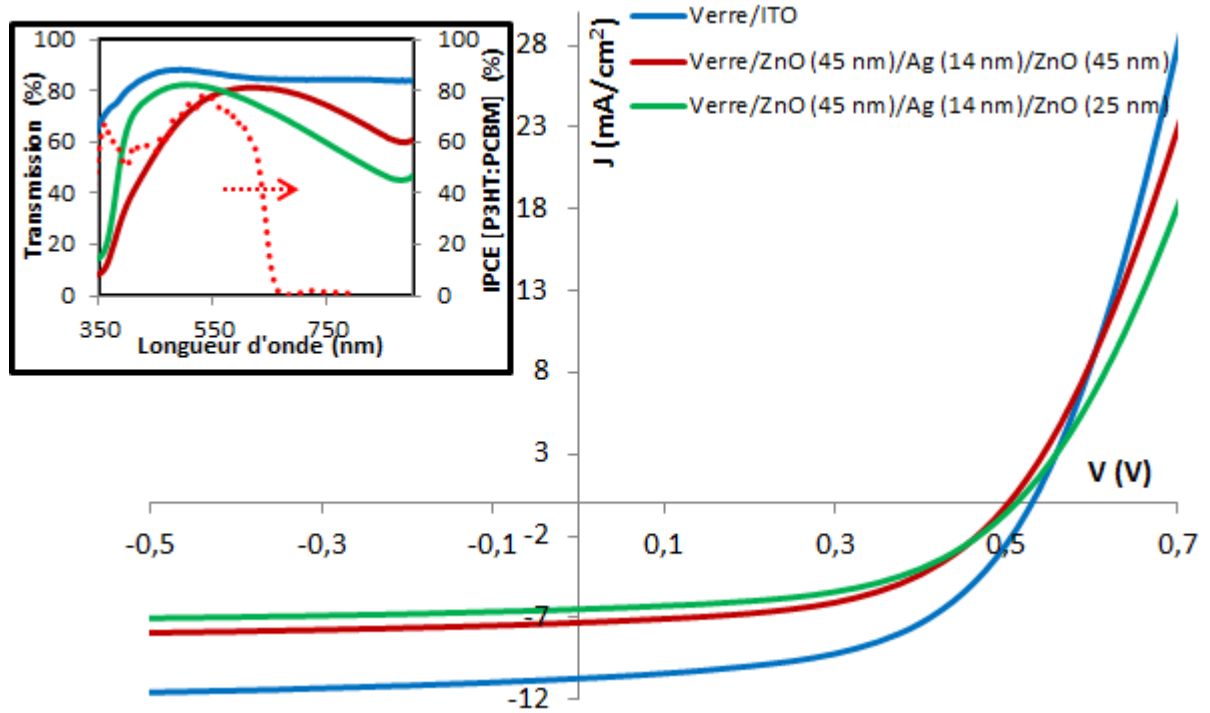


Figure III-10 : Courbes $J(V)$ sous éclairement AM1.5 de la structure Verre/anode/MoO₃ (8 nm)/P3HT:PCBM (150 nm)/Al (110 nm) avec les anodes ZAZ optimisées expérimentalement et l'ITO. La transmission des anodes et le spectre IPCE du P3HT:PCBM sont présentées dans la figure encadrée.

| Anode | V_{oc} (V) | J_{cc} (mA.cm ⁻²) | FF | η (%) | R_s (Ω) | R_{sh} (Ω) |
|--|-----------------|------------------------------------|------|---------------|-----------------------|--------------------------|
| Verre/ITO | 0,52 | 10,7 | 0,53 | 2,98 | 60 | 2067 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) | 0,49 | 7,3 | 0,52 | 1,88 | 88 | 2780 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (25 nm) | 0,5 | 6,46 | 0,51 | 1,7 | 110 | 3100 |

Tableau III-2 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$.

II.3.c. Amélioration du rendement des cellules en utilisant une électrode ZAZ optimisée numériquement [13]

Dans cette partie, nous présentons les performances photovoltaïques de la structure Verre/anode/MoO₃ (8 nm)/P3HT:PCBM (150 nm)/Al (110 nm) avec une électrode ZAZ optimisée numériquement : Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm). Les principaux paramètres de cette électrode avec l'ITO comme référence sont présentés dans le Tableau III-3. Les propriétés physiques de ces deux électrodes sont très proches et, on peut s'attendre à des caractéristiques assez similaires.

| Anode | R_□ (Ω/□) | Φ_{TC} (×10⁻³ Ω⁻¹) | Φ_{ba} | W (eV) |
|--|--------------------------------------|---|-----------------------|-------------------------|
| Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) | 7 | 32,4 | 1488 | 4,85 |
| Verre/ITO | 7 | 35 | 1679 | 4,7 |

Tableau III-3 : Propriétés des anodes utilisées.

Les courbes J(V) des cellules solaires sous illumination AM1.5 (100mW/cm²) sont représentées sur la Figure III-11 et leurs paramètres photovoltaïques sont rapportés dans le Tableau III-4. Si les tensions V_{oc}, les facteurs de forme (FF) et les résistances R_s et R_{sh} des deux cellules sont quasi-identiques, il y a une petite différence au niveau de la valeur de la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) qui est plus faible dans le cas de la structure ZAZ et, qui introduit par conséquent un rendement énergétique plus faible. Ces travaux de modélisation démontrent que l'optimisation numérique des électrodes tri-couches est toujours nécessaire pour obtenir des performances optimales. Ainsi, le rendement des cellules avec une électrode ZAZ a augmenté d'environ 40% après optimisation numérique de cette dernière, ce qui permet de se rapprocher des performances photovoltaïques d'une cellule de référence réalisée avec un substrat ITO.

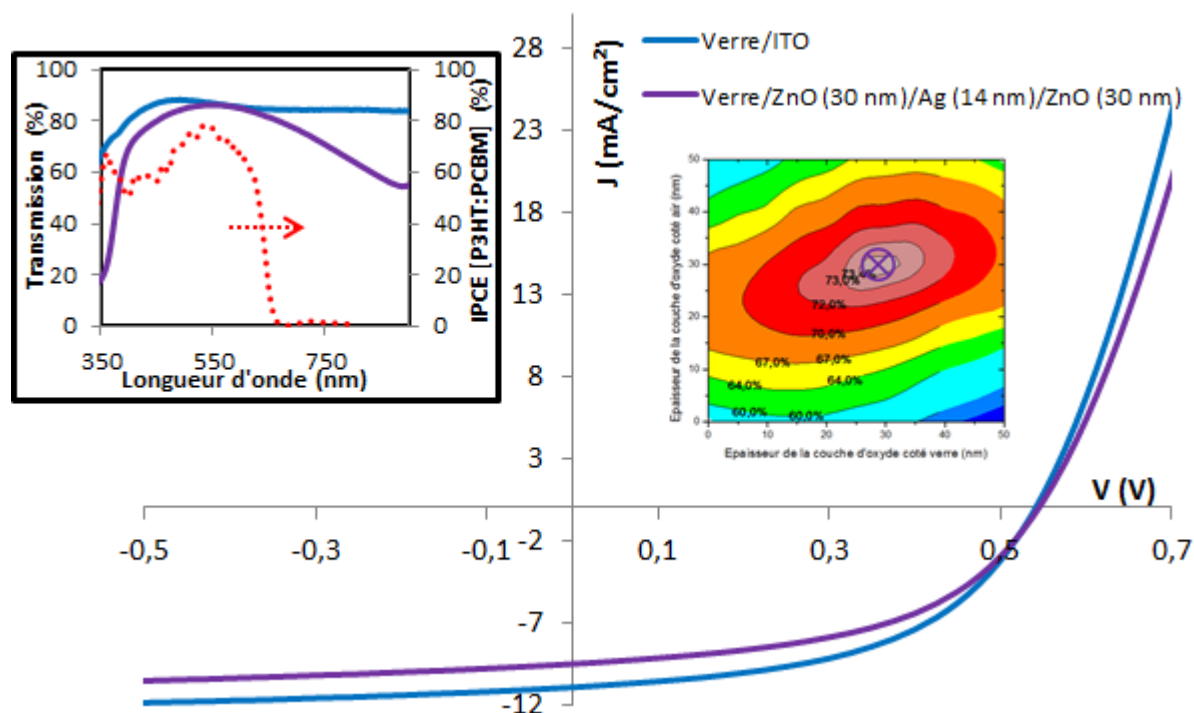


Figure III-11 : Courbes $J(V)$ sous éclairciment AM1.5 des cellules réalisées avec les anodes ZAZ optimisées numériquement et l'ITO. La transmission des anodes et le spectre IPCE du P3HT:PCBM sont présentées dans la figure encadrée.

| Anode | V_{oc} (V) | J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | FF | η (%) | R_s (Ω) | R_{sh} (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 |

Tableau III-4 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$.

II.4. L'électrode ZnO/Cu/ZnO (ZCZ) utilisée comme anode dans les cellules solaires organiques [14]

De nombreux travaux ont rapporté les propriétés de l'électrode ZnO/Cu/ZnO (ZCZ) [15–17]. Par contre, l'utilisation de cette électrode dans les cellules photovoltaïques n'a pas été étudiée à ma connaissance. Dans cette partie, nous montrons la faisabilité de réaliser des cellules photovoltaïques organique performantes en remplaçant l'ITO par des électrodes ZCZ.

Après optimisation des électrodes ZCZ (chapitre II), il a été difficile de sélectionner une électrode parmi d'autres, étant donné que les propriétés électriques et optiques ne présentaient pas de grosses différences dans leur globalité : les facteurs Φ_{TC} et Φ_{ba} sont du même ordre de grandeur pour quatre électrodes ZCZ (Tableau III-5), ce qui rend difficile le choix d'une

électrode. Nous avons donc réalisé une série de quatre cellules solaires utilisant une des électrodes ZCZ sélectionnées dans le Tableau III-5. La transmission des anodes et l'IPCE du P3HT:PCBM sont présentées sur la Figure III-12. La zone de couverture de la transmission des anodes ZCZ dans le visible est quasi-similaire, ce qui explique les faibles variations du facteur Φ_{ba} . De plus, le facteur Φ_{ba} pour les électrodes ZCZ est très inférieur à celui de l'électrode d'ITO, à cause de la mauvaise adaptation de la fenêtre de transmission des ZCZ avec la bande d'absorption du P3HT:PCBM. Ces électrodes ZCZ correspondraient mieux à la bande d'absorption des cellules solaires à base de CuPc-C60 avec un maximum autour de 650 nm [10].

| Anode | R_{\square} (Ω/\square) | Φ_{TC} ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}$) | Φ_{ba} |
|--|---------------------------------------|---|-------------|
| Verre/ITO | 7 | 35 | 1679 |
| Verre/ZnO (30 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (30 nm) | 11,8 | 2,4 | 1273 |
| Verre/ZnO (35 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (35 nm) | 11,8 | 3,6 | 1289 |
| Verre/ZnO (40 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (40 nm) | 12 | 5,4 | 1265 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (45 nm) | 11,3 | 4,3 | 1165 |

Tableau III-5 : Propriétés des anodes utilisées.

Les électrodes du Tableau III-5 ont été utilisées comme anode dans une série de cellules solaires de configuration Verre/anode/MoO₃/P3HT:PCBM/cathode (Al). Les caractéristiques J(V) sous illumination AM1.5 (100mW/cm²) sont représentées sur la Figure III-12 et leurs paramètres photovoltaïques sont rapportés dans le Tableau III-6. Les rendements des cellules solaires fabriquées avec les anodes ZCZ varient entre 1,73% et 2,26%. Comme nous l'avons déjà mentionné, les facteurs Φ_{ba} des électrodes ZCZ sont sensiblement identiques pour au moins trois d'entre elles. Par contre, le maximum de transmission autour de 550 nm (où l'absorption de la couche active est maximale) varie d'une électrode à l'autre, ce qui peut justifier les différences notées au niveau des courants photo-générés (de 6,17 à 7,7 mA.cm⁻²) et, par voie de conséquence, au niveau des rendements des cellules (de 1,73 à 2,26%). D'autres effets sont responsables de la variation du rendement comme par exemple ceux liés à la réflexion à la surface de la cellule et aux variations des résistances série (R_s) et shunt (R_{sh}) du composant. L'augmentation de la résistance R_s augmente les pertes ohmiques aux interfaces électrode/couche active et abaisse la pente de la courbe au point V_{oc} en diminuant la densité de courant J_{cc} de la cellule. De même, la diminution de la résistance R_{sh} entraîne

l'augmentation des phénomènes de recombinaisons des porteurs qui affecte directement le courant photo-généré.

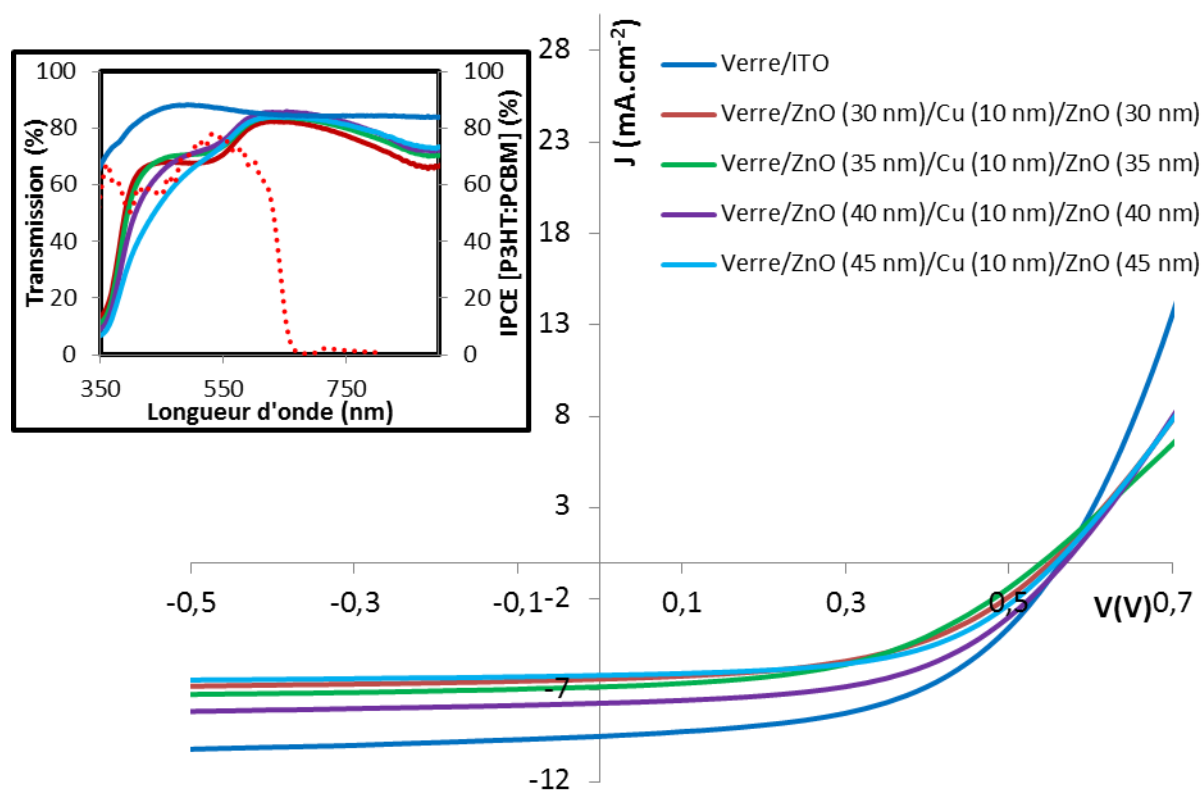


Figure III-12 : Courbes $J(V)$ sous éclaircissement AM1.5 des cellules réalisées avec les anodes ZCZ et l'ITO. La transmission des anodes et le spectre IPCE du P3HT:PCBM sont présentées dans la figure encadrée.

| Anode | V_{oc} (V) | J_{cc} (mA.cm^{-2}) | FF | η (%) | R_s (Ω) | R_{sh} (Ω) |
|--|-----------------|-------------------------------------|------|---------------|-----------------------|--------------------------|
| Verre/ITO | 0,56 | 9,5 | 0,51 | 2,73 | 76 | 2679 |
| Verre/ZnO (30 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (30 nm) | 0,54 | 6,4 | 0,5 | 1,73 | 136 | 4067 |
| Verre/ZnO (35 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (35 nm) | 0,53 | 6,8 | 0,47 | 1,73 | 150 | 3895 |
| Verre/ZnO (40 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (40 nm) | 0,56 | 7,7 | 0,51 | 2,26 | 108 | 4380 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (45 nm) | 0,55 | 6,17 | 0,54 | 1,85 | 128 | 6201 |

Tableau III-6 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$.

De façon globale, les courants de court-circuit enregistrés pour l'ensemble des composants photovoltaïques utilisant des électrodes ZCZ demeurent faibles. Le meilleur rendement (2,26%) a été obtenu avec la structure Verre/ZnO (40 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (40 nm), soit environ une diminution de 20% par rapport à un composant photovoltaïque réalisé

sur un substrat de référence en ITO. Cette chute est due en partie à une fenêtre optique mal adaptée à la couche active en présence. Par ailleurs, nous notons pour cette électrode ZCZ que le facteur de forme (FF) et la tension en circuit ouvert (V_{oc}) sont identiques à l'électrode de référence. On peut donc penser que l'électrode ZCZ ne change pas le fonctionnement interne de la cellule (pas de pertes ohmiques, ni de phénomènes de recombinaisons supplémentaires).

III. L'électrode ZnO/Ag/ZnO utilisée comme cathode dans les cellules solaires organiques inversées-Application aux cellules flexibles.

III.1. Structure de la cellule inversée

La configuration des cellules solaires organiques inversées à hétérojonction en volume est montrée sur la Figure III-13. Dans cette partie, nous étudierons les deux structures suivantes :

- La cellule de référence qui utilise l'ITO comme cathode : Verre/ITO/ZnO (20 nm)/P3HT:PCBM (180 nm)/PEDOT:PSS (20 nm)/Ag (80 nm) (Figure III-13(a)).
- La cellule qui utilise l'électrode ZAZ comme cathode : Verre/ZAZ/P3HT:PCBM (180 nm)/PEDOT:PSS (20 nm)/Ag (80 nm) (Figure III-13(b)).

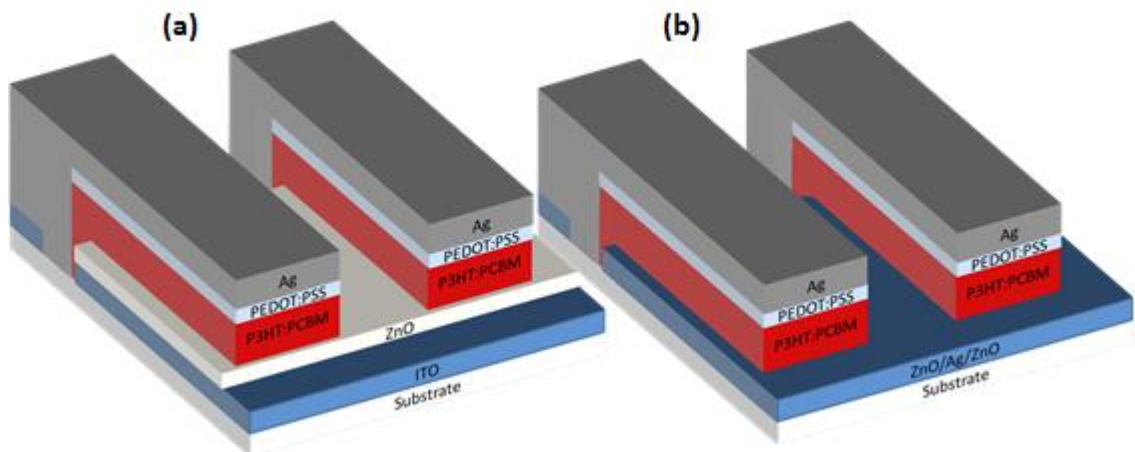


Figure III-13 : Structures des cellules solaires organiques utilisées : (a) avec l'ITO comme cathode, (b) avec l'électrode ZAZ comme cathode.

En ce qui concerne la cellule de référence, deux couches d'interface sont utilisées : une couche de PEDOT:PSS comme couche d'injection de trous et une couche de ZnO pour

l'injection des électrons dans la cathode (Figure III-14). La couche de ZnO, utilisée dans les cellules solaires inversées [18–20], permet également d'éliminer l'effet d'une contre-diode créé par la diffusion des trous dans la cathode. Dans le cas des cellules fabriquées avec les électrodes ZAZ, une seule couche d'interface est nécessaire, le PEDOT:PSS, puisque la couche externe de ZnO de l'électrode fait office de couche d'interface.

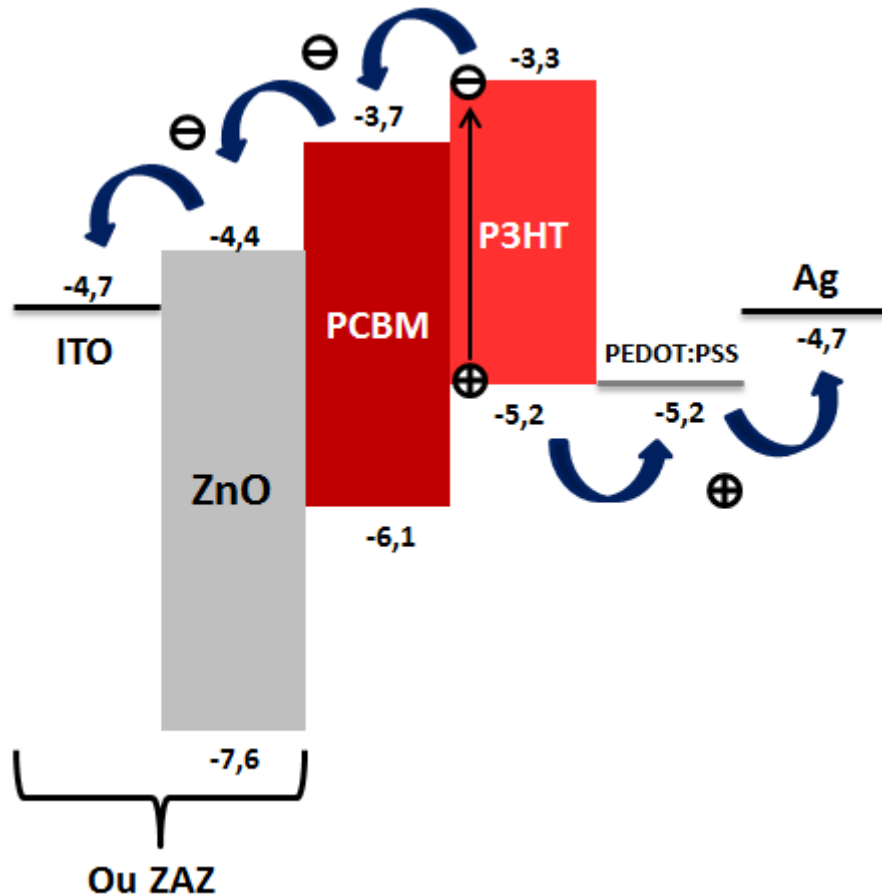


Figure III-14 : Représentation des niveaux d'énergie des différentes couches de la cellule inversée.

III.2. Étapes de fabrication des cellules inversées

III.2.a. La cathode

Les cathodes utilisées dans les cellules solaires inversées sont l'ITO en tant que référence et les électrodes ZAZ. Les électrodes ZAZ sont déposées par IBS à température ambiante et sont de même géométrie que les anodes utilisées dans les cellules conventionnelles.

III.2.b. La couche d'interface ZnO

Dans le cas des cellules de référence, la couche de ZnO est déposée par IBS sur l'ITO, en utilisant un masque afin de ne pas déposer le ZnO sur les parties pour les contacts électriques (anode et cathode).

III.2.c. La couche active (P3HT:PCBM)

Le mélange de P3HT:PCBM utilisé a un rapport massique de 1:0,8. La préparation du mélange est réalisée suivant le protocole énoncé ci-après :

- Solution 1 : mélange de 60 mg de P3HT (de chez Rieke metals) dans 1 ml du dichlorobenzène (de chez CARLO ERBA), puis agitation magnétique à 80°C pendant 30 min puis à 50°C pendant 30 min.
- Solution 2 : mélange de 48 mg de PCBM (de chez American Dye Source) dans 1 ml du dichlorobenzène, puis agitation dans un bain à ultrasons pendant 1h.

Après 1h, on mélange les deux solutions puis on met la solution obtenue sous agitation magnétique à 50°C pendant au moins 24h avant l'utilisation. La préparation du mélange et le dépôt de la couche active se font en boîte à gants sous atmosphère d'azote.

La couche active est ensuite déposée sur les substrats Verre/ITO/ZnO et Verre/ZAZ par centrifugation à la tournette. Les paramètres de la tournette sont les suivants : une accélération de 1000 tour/min/s, une vitesse de 1200 tour/min, pour un temps de 50 s. Avec ces paramètres, on obtient une couche d'épaisseur d'environ 180 nm. Après le dépôt de la couche active, on met les échantillons sur la plaque chauffante à 50°C pour faire sécher la couche active avant de déposer le PEDOT:PSS.

III.2.d. La couche de PEDOT:PSS

Une couche de PEDOT:PSS (Heraeus RD Clevios F 010) de 20 nm est déposée à la tournette en boîte à gants sur la couche active des cellules. Après agitation dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes, on place l'échantillon sur la tournette et, à l'aide d'une pipette, on dépose plusieurs gouttes de PEDOT:PSS sur la couche active avant d'actionner la tournette. On utilise les paramètres suivants : une accélération de 5000 tour/min/s, une vitesse de 5500 tour/min, pour un temps de 50 s. Pour terminer, à l'aide d'un coton tige trempé dans

le chlorobenzène, on enlève avec précision les parties de la couche active qui couvrent encore les contact électriques pour l'anode et la cathode.

III.2.e. L'anode (Ag)

Dans le cas des cellules solaires inversées, les métaux les plus utilisés pour l'anode sont l'Ag et l'Au en raison de leur travail de sortie élevé (respectivement 4,7 eV et 5,2 eV), proche de la bande HOMO du P3HT et proche du travail de sortie du PEDOT:PSS (5,2 eV) pour une bonne collection des trous [3].

La métallisation argent de l'anode est effectuée par évaporation thermique sous vide (autour de 10^{-6} mbar) en utilisant le même masque que celui de la métallisation aluminium des cellules conventionnelles (deux contacts de $0,18 \text{ cm}^2$ chacun). L'épaisseur de la couche d'Ag déposée est d'environ 80 nm, contrôlée par une microbalance à quartz. Après le dépôt de l'Ag, on enlève la partie du film P3HT:PCBM/PEDOT:PSS située en dehors des contacts Ag pour bien délimiter la couche active formée par les électrodes. Cette manipulation sert à éviter tout court-circuit entre les deux cellules (pixels) qui pourrait être dû à la présence de la couche conductrice de PEDOT:PSS (Figure III-13). Pour finir, les cellules sont recuites à 110°C pendant 30 min, sur une plaque chauffante régulée en température dans la boîte à gants sous atmosphère d'azote.

III.3. Les cellules solaires inversées

Quatre électrodes ZAZ ont été choisies pour être utilisées comme cathodes dans les cellules solaires inversées. Les spectres de transmission de ces électrodes et de l'ITO, ainsi que l'IPCE du P3HT:PCBM sont présentés sur la Figure III-15. Les paramètres physiques, optiques et électriques de chaque cathode sont donnés dans le Tableau III-7.

| Cathode | R_{\square} (Ω/\square) | Φ_{TC} ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}$) | Φ_{ba} |
|--|---------------------------------------|---|-------------|
| Verre/ITO | 7 | 35 | 1679 |
| Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) | 7 | 32,4 | 1488 |
| Verre/ZnO (35 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (35 nm) | 6 | 31,8 | 1361 |
| Verre/ZnO (40 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (35 nm) | 6,5 | 20 | 1293 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) | 6,5 | 12,8 | 1200 |

Tableau III-7 : Propriétés des cathodes utilisées.

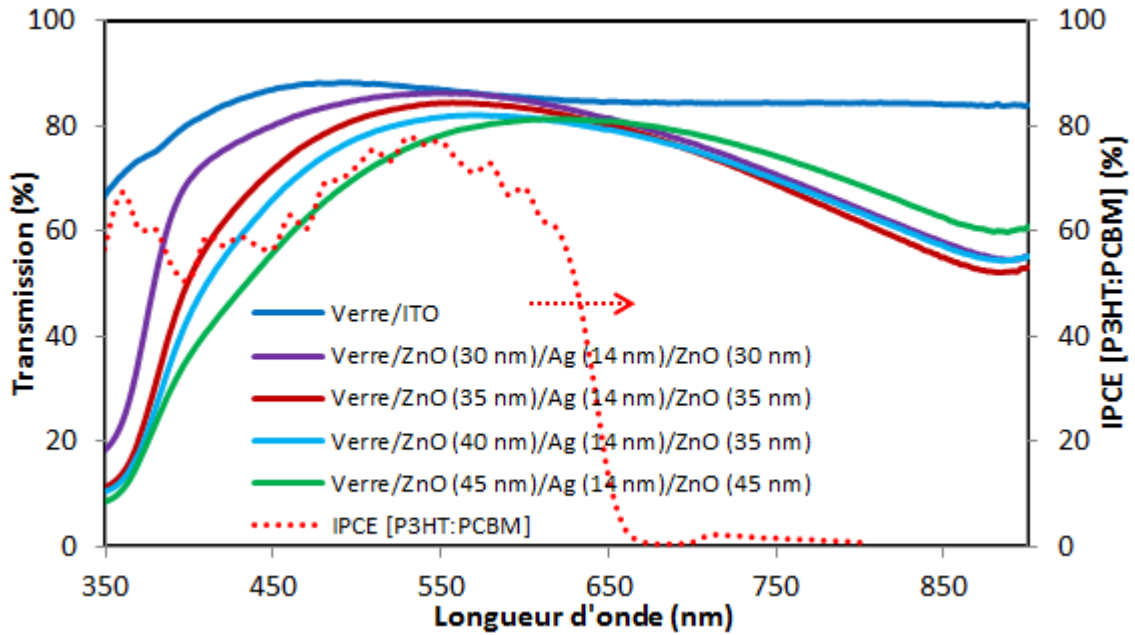


Figure III-15 : Transmission optique des cathodes utilisées et spectre IPCE du P3HT:PCBM.

Pour l'ensemble des cathodes ZAZ, les valeurs des résistances carrées sont quasi-identiques. Lorsque l'épaisseur de ZnO augmente de part et d'autre de la couche d'Ag, on observe un rétrécissement de la fenêtre optique des électrodes avec une diminution de l'amplitude de la transmission, ce qui induit une diminution des facteurs Φ_{TC} et Φ_{ba} .

Les cinq cathodes du Tableau III-7 ont été utilisées dans une série de cellules solaires inversées. Les caractéristiques J(V) des cellules sous illumination AM1.5 sont représentées sur la Figure III-16 et leurs paramètres photovoltaïques sont rapportés dans le Tableau III-8. Pour une même série de fabrication, la cellule de référence présente un rendement de 3,7%, avec une tension V_{oc} de 0,56 V, une densité de courant J_{cc} de $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et un FF de 0,54 alors que pour les autres cellules, leurs rendements énergétiques sont compris entre 1,8 et 2,7% (avec la cathode Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm)). Cette étude montre que la résistance carrée n'est pas le principal paramètre limitant pour les performances photovoltaïques ($R_{\square}=\text{constante}$) et que le facteur Φ_{TC} de l'électrode ne permet pas de prédire l'efficacité de la cellule solaire. Pour un Φ_{TC} de l'ordre de $3\cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$, le rendement de la cellule varie de 2,2% à 3,7% en fonction du type d'électrode utilisée alors que le facteur Φ_{ba} est plus corrélé à l'évolution du rendement : plus Φ_{ba} est élevé, meilleur est le rendement de la cellule.

Dans un premier temps, nous avons comparé les quatre structures utilisant une électrode ZAZ. Les résultats du Tableau III-8 font apparaître, d'une part, que le facteur de forme et le rendement sont respectivement liés à Φ_{TC} et Φ_{ba} , et d'autre part, qu'une augmentation de Φ_{ba} augmente le rendement de façon proportionnelle (avec une résistance carrée identique pour les quatre électrodes) comme montré sur la Figure III-17 : le rendement est optimal à 2,7% pour des valeurs maximales de V_{oc} (0,54 V), de J_{cc} (8,7 mA.cm⁻²) et de FF (0,57). La diminution du rendement de 2,7% à 1,8% peut être la conséquence d'autres effets, tels que ceux associés aux résistances série et shunt du composant (pertes dues aux phénomènes de recombinaisons qui empêchent une partie des charges photo-générées d'atteindre les électrodes, cela peut être justifié par la diminution de la résistance shunt (R_{sh})), et aux pertes par réflexion à la surface de la cellule dues à une mauvaise adaptation de l'épaisseur de la couche de ZnO qui doit jouer le rôle de la couche d'antireflet.

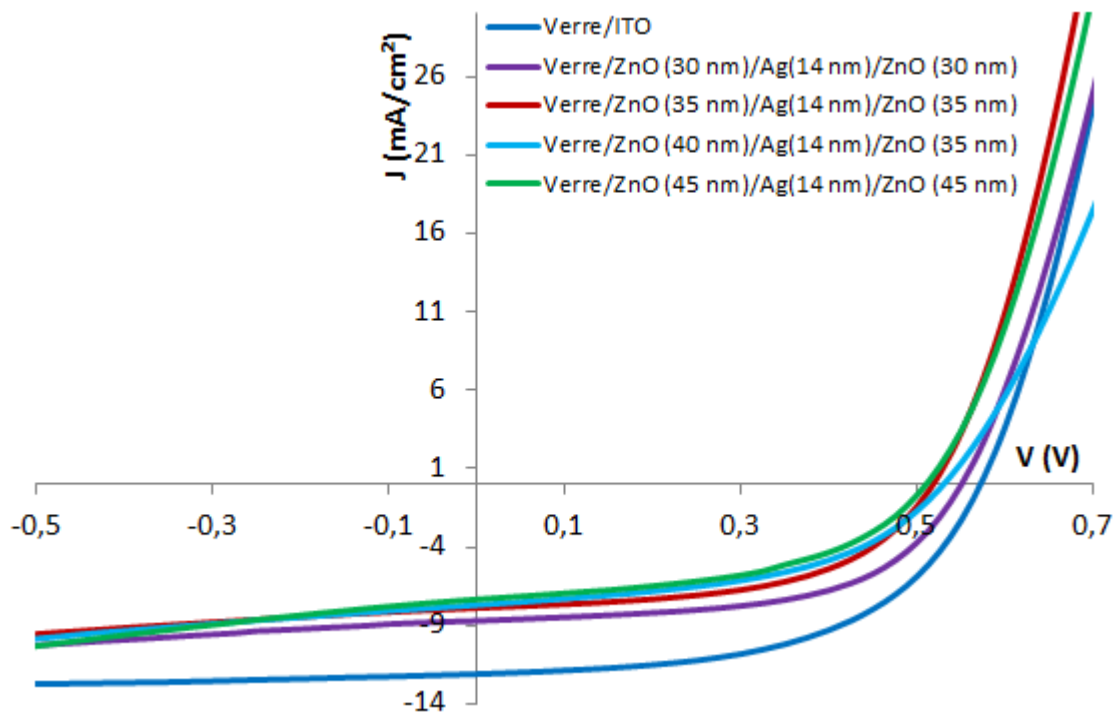


Figure III-16 : Courbes $J(V)$ sous éclairement AM1.5 des cellules solaires inversées.

| Cathode | V_{oc} (V) | J_{cc} (mA.cm^{-2}) | FF | η (%) | R_s (Ω) | R_{sh} (Ω) |
|--|-----------------|-------------------------------------|------|---------------|-----------------------|--------------------------|
| Verre/ITO | 0,56 | 12 | 0,54 | 3,7 | 46 | 3059 |
| Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) | 0,54 | 8,7 | 0,57 | 2,7 | 57 | 2794 |
| Verre/ZnO (35 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (35 nm) | 0,51 | 7,9 | 0,54 | 2,2 | 58 | 2369 |
| Verre/ZnO (40 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (35 nm) | 0,52 | 7,7 | 0,49 | 1,96 | 90 | 1450 |
| Verre/ZnO (45 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (45 nm) | 0,50 | 7,3 | 0,48 | 1,8 | 86 | 1369 |

Tableau III-8 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V).

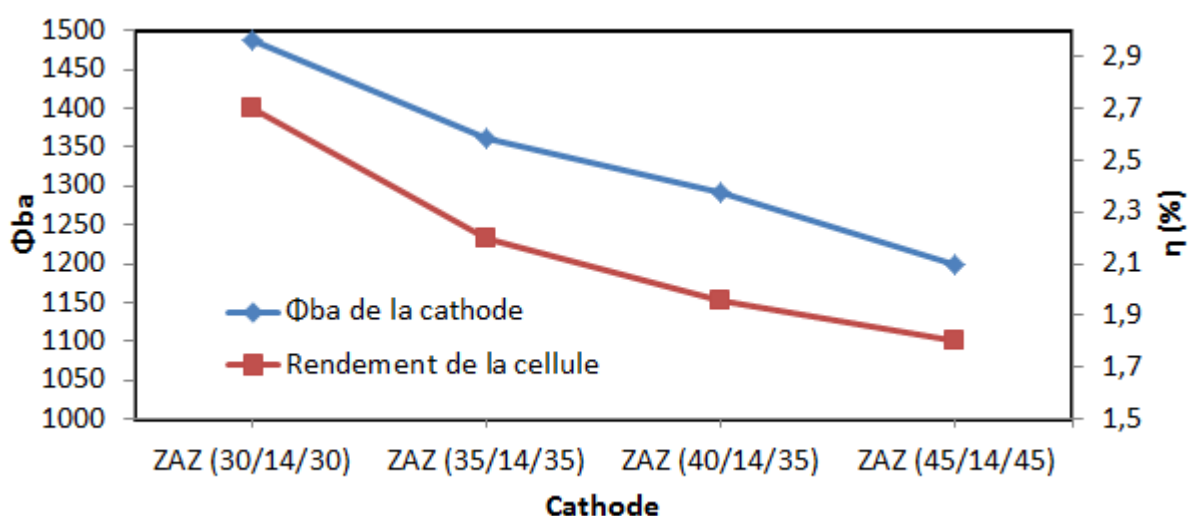


Figure III-17: Variation du facteur Φ_{ba} des électrodes et du rendement des cellules qui les utilisent comme cathode.

De façon générale, la tension de circuit ouvert (V_{oc}) dépend fortement de la différence d'énergie à l'interface donneur-accepteur. Lorsque les contacts aux interfaces couche active/électrodes sont ohmiques, c'est-à-dire lorsque les positions des travaux de sortie de l'anode et de la cathode sont ajustées respectivement à la HOMO du donneur (P3HT) et à la LUMO de l'accepteur (PCBM), il n'existe pratiquement pas de barrières de potentiel pour limiter le passage des porteurs. Dans ce cas, la tension V_{oc} de la cellule est gouvernée par les propriétés de volume du matériau, et la valeur maximale de V_{oc} est donnée par la relation suivante :

$$V_{oc} = \frac{1}{e} [HOMO_{donneur} - LUMO_{accepteur}]$$

Par ailleurs, il a été montré [21] que les courbures de bandes aux contacts ohmiques réduisent la tension V_{oc} d'une valeur ΔV_b dues à l'accumulation des charges aux bornes des électrodes. Une nouvelle relation est donnée sous la forme :

$$V_{oc} = \frac{1}{e} [HOMO_{donneur} - LUMO_{accepteur}] - \Delta V_b$$

avec ΔV_b la tension de décalage due aux courbure de bandes aux bornes des électrodes et e la charge électrique élémentaire de l'électron.

D'après les données du Tableau III-8, il semble que les courbures de bandes à l'interface couche active/cathode réduisent d'autant plus la tension V_{oc} que l'épaisseur de ZnO est élevée. Une autre explication de la chute de V_{oc} avec l'épaisseur de la couche de ZnO peut être la différence des travaux de sortie des électrodes.

Par ailleurs, si on compare la cellule optimale utilisant l'électrode ZAZ avec la cellule de référence (ITO), les performances en terme de FF sont améliorées lorsque l'on utilise une électrode tri-couche. Par contre, le rendement de ces cellules reste inférieur à celui d'une cellule utilisant une électrode d'ITO : la transmission optique des électrodes ZAZ étant plus faible, le nombre de charges collectées est réduit ainsi que le photo-courant mesuré, ce qui abaisse le rendement de conversion avec l'électrode ZAZ.

Finalement, le meilleur rendement obtenu avec une électrode ZAZ (2,7%) est attribué à différents facteurs optimaux, tels que le compromis transmission/résistance carrée, le facteur Φ_{ba} , le travail de sortie (W)... Si on est capable d'élargir la fenêtre optique correspondant à la bande d'absorption du P3HT:PCBM sans trop modifier la résistance carrée, on se rapprochera de l'optimum des cellules de référence.

III.4. Cellule solaire flexible avec une électrode tri-couche sans indium

La pulvérisation par faisceau d'ions couplée à une nouvelle architecture d'électrode tri-couche ZnO/Ag/ZnO nous a permis de réaliser des cellules solaires organiques performantes sans électrode d'indium. Les technologies de dépôts des électrodes (à température ambiante) assistés par faisceaux d'ions sont compatibles avec les substrats souples, car elles suppriment les étapes de recuit à hautes températures. Ici, nous proposons de réaliser une cellule solaire flexible avec une électrode de configuration ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) qui

répond de façon satisfaisante à certaines conditions spécifiques en tant qu'électrode dans un dispositif OPV. Cette électrode a été déposée par IBS à température ambiante sur un substrat flexible de type PET (polyéthylène téréphtalate de chez Visiontek Systems). Sur la Figure III-18, nous présentons les spectres de transmission de l'électrode ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) déposée sur substrats de verre et de PET, ainsi que les spectres de transmission des deux substrats utilisés.

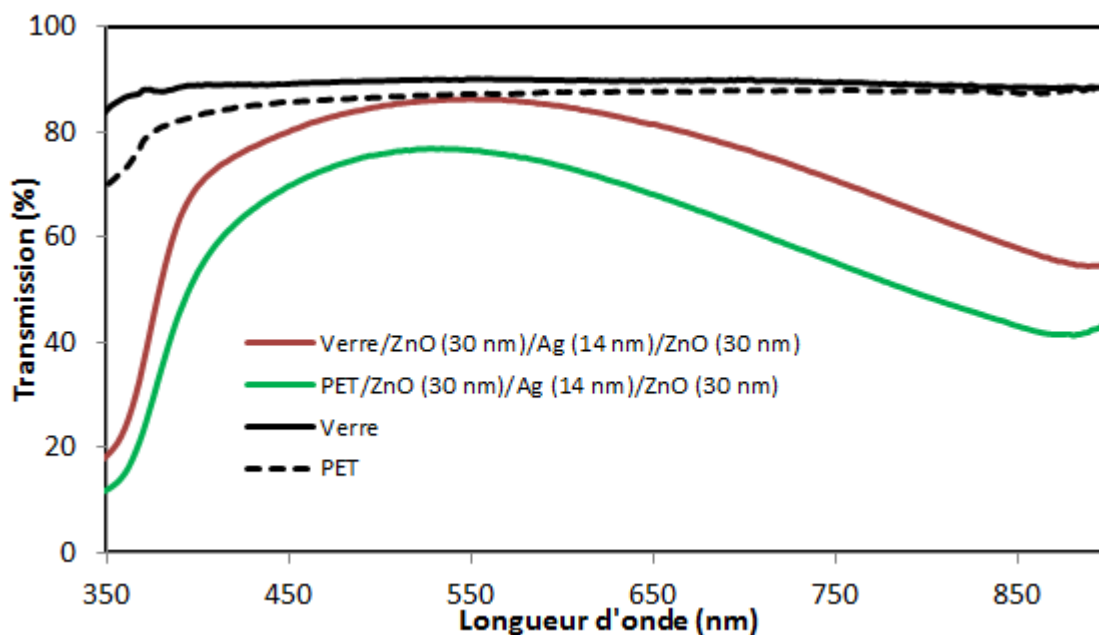


Figure III-18 : Spectres de la transmission de l'électrode ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) déposée sur les deux substrats (verre et PET) et spectres de transmission des substrats utilisés.

La résistance carrée de l'électrode PET/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) est de $8 \Omega/\square$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur qu'une électrode (avec une épaisseur d'Ag de 14 nm) déposée sur un substrat de verre ($7 \Omega/\square$). Par contre, au niveau de la transmission de cette électrode sur un substrat PET, elle chute d'au moins 10% (entre 400 et 850 nm) par rapport à la transmission de cette même électrode sur substrat de verre. Maintenant, si on observe uniquement les spectres de transmission des substrats sur la Figure III-18, on note que le substrat plastique n'est pas la cause principale de la faible transmission de l'électrode déposée sur PET. Une explication plus plausible de la différence de transmission pour une même électrode déposée sur verre et plastique peut être reliée aux différences de morphologie de la première couche de ZnO déposée sur verre et sur PET. Pour cela, nous avons représenté les images AFM montrant la croissance et la morphologie de surface d'une électrode de ZnO/Ag/ZnO déposée sur verre et sur substrat de PET (Figure III-19).

Les images montrent que les couches sont continues et denses avec une texturation plus rugueuse pour l'électrode déposée sur le substrat plastique, de l'ordre de 4,5 nm, soit 4 fois plus élevée que celle de la tri-couche déposée sur verre (1,2 nm). Ceci est conforme à ce que l'on pouvait s'attendre, le PET a plus d'irrégularités de surface que le substrat de verre. Par conséquent, les différences qui apparaissent sur ces deux images sont causées par des nucléations préférentielles sur les inhomogénéités du substrat et des croissances incontrôlées. De ce fait le dépôt sur PET demande une attention particulière, afin que la surface du film soit nette de vapeur d'eau ou de tout autre contaminant.

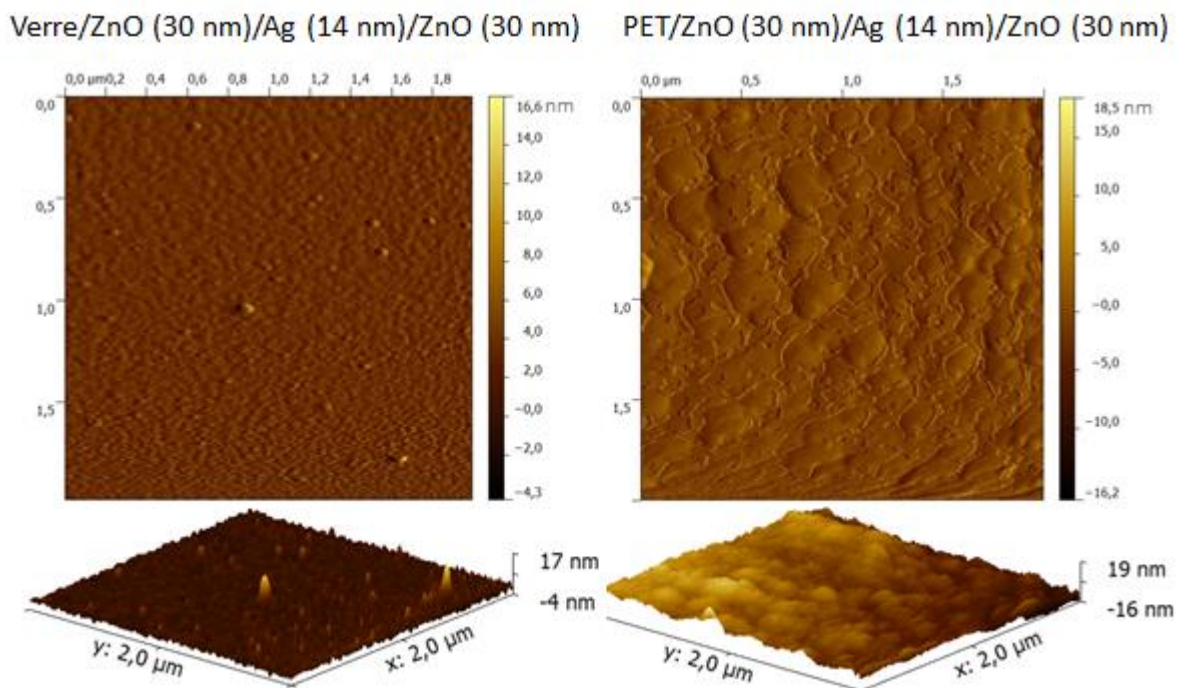


Figure III-19 : Morphologie de l'électrode ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) déposée sur un substrat de verre et un substrat de PET.

Au niveau de la morphologie de la surface, le dépôt sur substrat de verre favorise une forêt dense de petits grains avec peu d'espaces libres alors que sur le PET, la taille des grains est plus importante et peut s'étendre sur toute l'épaisseur de la couche. Une explication possible est liée au fait que le substrat PET se prête mieux à l'expansion des grains à partir d'un site de nucléation, alors que, dans le cas du verre plus rigide, les sites de nucléations voisins grossissent tout en se gênant mutuellement. Toutes ces données laissent penser que la diffusion de la lumière causée par une augmentation de la dimension des grains, influe fortement sur la transmission comme nous l'avons noté sur la Figure III-18 : la transmission sur un substrat PET diminue de 10% dans le visible. Un autre point important à observer est le comportement de ces électrodes souples soumis à des déformations mécaniques avant de les

intégrer dans des dispositifs optoélectroniques. Cette étude a été réalisée au laboratoire Moltech-Anjou de l'Université de Nantes. Sur la Figure III-20, les variations de la résistance électrique en fonction du nombre de cycles de courbure sont données ; le rayon de courbure est d'environ 6 mm. Nous notons principalement une légère augmentation de la résistance à partir de 200 cycles qui correspond à une augmentation d'environ 15% et n'affecte en aucun cas les bonnes propriétés électriques de l'électrode ZAZ, contrairement à l'ITO qui n'a pas une bonne tenue mécanique (augmentation de 200% obtenue dans les mêmes conditions expérimentales) [22].

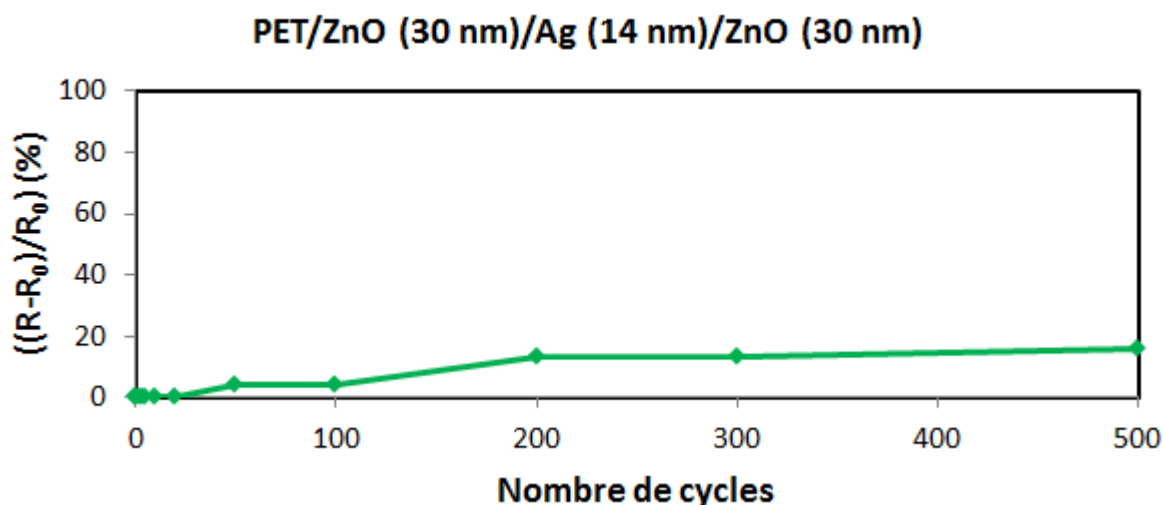


Figure III-20 : Variation de la résistance carrée de l'électrode PET/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) en fonction du nombre de cycles de courbure.

Finalement, l'électrode déposée sur PET possède une résistance carrée de $8 \Omega/\square$ pour une transmission de 75% à 550 nm. Elle se situe dans la bonne moyenne des valeurs mesurées pour différents OTCs [23–26] et conduit à un facteur de mérite tout à fait acceptable ($8,6 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$). Ceci nous a conduit à envisager la réalisation de cellules solaires inversées flexibles avec ce type d'électrode ZAZ. Pour la cellule de référence, nous avons utilisé un substrat PET/ITO commercial qui présente une transmission de 82% à 550 nm et une résistance carrée de $15 \Omega/\square$. Les spectres de transmission des deux cathodes souples utilisées et l'IPCE du P3HT:PCBM sont présentés sur la Figure III-21. Les propriétés physiques de chaque cathode sont présentées dans le Tableau III-9.

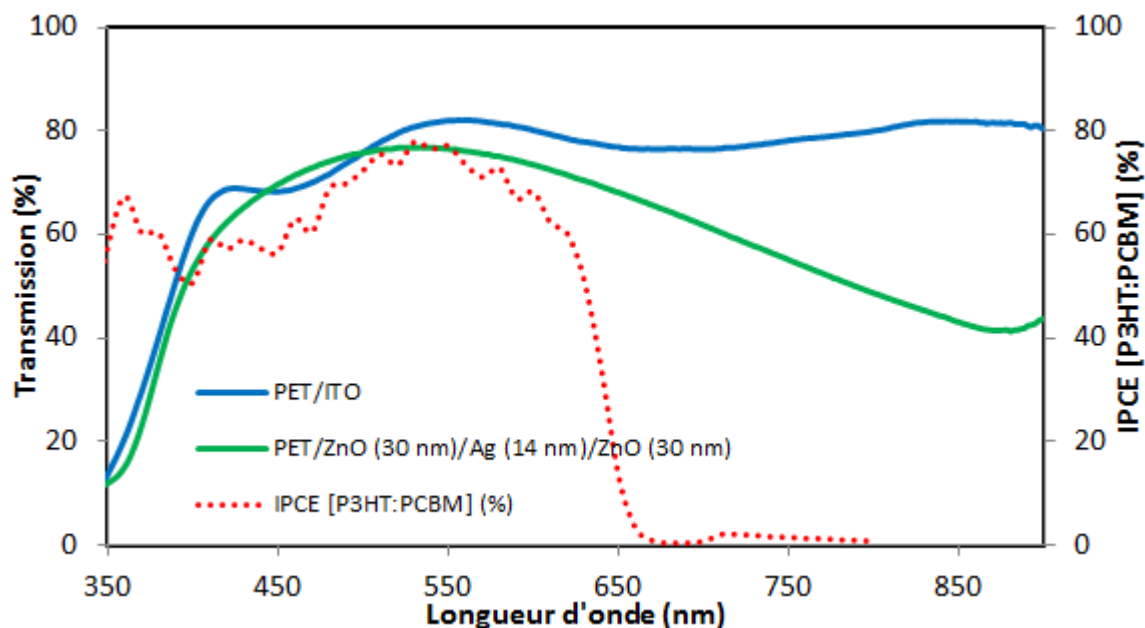


Figure III-21 : Transmission optique des cathodes flexibles utilisées et spectre IPCE du P3HT:PCBM.

Nous notons que l'électrode PET/ITO présente une fenêtre optique plus large que celle de l'électrode PET/ZAZ. Cependant, la largeur de la fenêtre optique n'influe pas fortement sur le facteur Φ_{ba} de l'électrode ZAZ, puisque la plus grande différence au niveau de la transmission se situe à des longueurs d'ondes supérieures à 650 nm (en dehors de la zone d'absorption de la couche active). La diminution du facteur Φ_{ba} de l'électrode ZAZ est liée à l'amplitude de sa transmission entre 500 et 650 nm qui est inférieure à celle de l'électrode PET/ITO. Globalement, les propriétés optiques et électriques de l'électrode PET/ZAZ sont assez proches de celles d'une électrode PET/ITO commercialisée.

| Cathode | Tr (%) à 550nm | R_{\square} (Ω/\square) | Φ_{TC} ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}$) | Φ_{ba} |
|--|-------------------|---------------------------------------|---|-------------|
| PET/ITO | 82 | 15 | 9,16 | 1345 |
| PET/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) | 76,5 | 8 | 8,6 | 1269 |

Tableau III-9 : Propriétés des cathodes flexibles utilisées.

Sur la Figure III-22, nous présentons les caractéristiques J(V) des cellules flexibles sous illumination AM1.5. Les paramètres photovoltaïques de ces deux cellules sont rapportés dans le Tableau III-10.

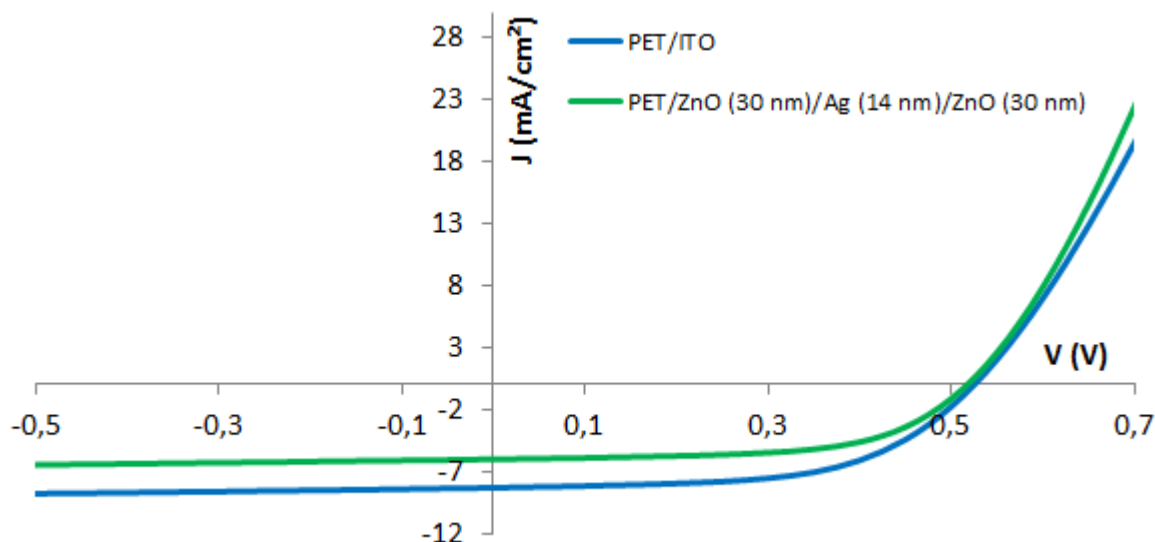


Figure III-22 : Courbes $J(V)$ sous éclairement AM1,5 des cellules solaires flexibles.

Si on compare les paramètres photovoltaïques des deux cellules réalisées, on note très peu de différence au niveau de la résistance série, de la tension en circuit ouvert et du facteur de forme qui semble équivalent pour ces deux cellules. Ceci montre que l'électrode ZAZ ne nuit pas au fonctionnement interne de la cellule et, qu'il n'y a pas de recombinaisons supplémentaires de charges dues à un défaut d'extraction. On note également un rendement plus faible pour l'électrode ZAZ (1,86%) qui est dû principalement à une plus faible densité de courant J_{cc} (6 mA.cm^{-2}). On peut penser que la différence de rendement provient de la différence de transmission autour de 550 nm, là où l'IPCE du P3HT:PCBM est maximal.

| Cathode | V_{oc} (V) | J_{cc} (mA.cm^{-2}) | FF | η (%) | R_s (Ω) | R_{sh} (Ω) |
|--|-----------------|-------------------------------------|------|---------------|-----------------------|--------------------------|
| PET/ITO | 0,52 | 8,3 | 0,58 | 2,5 | 73 | 4648 |
| PET/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) | 0,51 | 6 | 0,60 | 1,86 | 74 | 5398 |

Tableau III-10 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$.



IV. Conclusion

L'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques et la diminution de leur coût de fabrication constituent un véritable défi pour l'industrialisation et l'avenir de l'utilisation de l'énergie photovoltaïque organique à grande échelle. En raison de ses bonnes propriétés électriques et optiques, l'ITO est toujours le premier choix comme électrode transparente et conductrice dans les dispositifs optoélectroniques, et en particulier dans les cellules solaires. Cependant, cette électrode présente plusieurs inconvénients tels que sa tenue mécanique sur les substrats flexibles, la rareté de l'indium et le coût élevé des films d'ITO (environ 50% du coût des dispositifs). De ce fait, la recherche d'un remplaçant de l'ITO dans les dispositifs est une nécessité inévitable. L'un des objectifs de ma thèse consistait à remplacer l'ITO dans les cellules photovoltaïques organiques par des électrodes tri-couches transparentes et conductrices exemptes d'indium, déposées à température ambiante par la technique IBS. Dans cette étude, nous avons utilisé les électrodes ZnO/métal ZnO optimisées dans le chapitre II dans des cellules solaires organiques à hétérojonction en volume à base de P3HT:PCBM.

Dans un premier temps, nous avons utilisé l'électrode ZnO/métal/ZnO comme anode dans des cellules solaires organiques de configuration Verre/anode/MoO₃ (8 nm)/P3HT:PCBM (150 nm)/Al (110 nm). En utilisant l'Ag comme couche métallique intermédiaire, nous avons élaboré des cellules solaires avec un rendement optimal de 1,8%. Ensuite, en utilisant une électrode **ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm)** optimisée numériquement, nous avons réussi à améliorer les performances photovoltaïques de la cellule solaire pour atteindre un rendement de 2,58%, très proche de celui de la cellule de référence avec un substrat en ITO comme anode (2,99%). Dans ce chapitre, nous avons défini un

nouveau facteur Φ_{ba} qui met en relation l'IPCE de la couche active utilisée dans la cellule avec la transmission de l'électrode pour mettre en évidence l'efficacité de la cellule solaire. Par ailleurs, des électrodes ZnO/Cu/ZnO ont été utilisées dans ces cellules solaires. Un rendement de 2,26% a été obtenu pour l'électrode optimale ZnO (40 nm)/Cu (10 nm)/ZnO (40 nm). Ce faible rendement est dû en partie à la fenêtre optique des électrodes ZCZ qui est mal adaptée à la bande d'absorption du P3HT:PCBM, et qui correspond mieux à la bande d'absorption des cellules solaires à base de petites molécules CuPc-C60 (maximum d'absorption autour de 650 nm).

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé des électrodes ZAZ comme cathode dans les cellules solaires inversées, de configuration Verre/ZAZ/P3HT:PCBM (180 nm)/PEDOT:PSS (20 nm)/Ag (80 nm). Dans ce cas, la couche externe de ZnO est utilisée comme couche d'interface. L'électrode **ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm)** intégrée dans une cellule solaire inversée a permis d'obtenir un rendement de 2,7% avec une nette amélioration du facteur de forme par rapport à la cellule de référence, ce qui montre que cette électrode ne nuit pas au bon fonctionnement interne de la cellule.

Enfin, un autre objectif de cette thèse consistait à réaliser une cellule solaire flexible en utilisant l'électrode tri-couches optimale (ZAZ (ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm)) déposée sur un substrat de polyéthylène téréphtalate (PET). Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés physiques de cette électrode. Nous avons noté une diminution d'environ 10% de la transmission de cette électrode comparée à la transmission de cette même électrode sur substrat de verre. Des images AFM ont montré que cette diminution est causée par l'augmentation de la taille des grains sur PET, ce qui augmente la diffusion de la lumière, et par conséquent influe sur la transmission de l'électrode. La résistance carrée de l'électrode sur PET n'a pas changé ($8 \Omega/\square$), et elle varie très peu lorsqu'elle est soumise à des déformations mécaniques. Finalement, en utilisant cette électrode, nous avons élaboré une cellule solaire flexible inversée avec un rendement de 1,86%.

V. Références bibliographiques du « Chapitre III »

- [1] F. L. Zhang, A. Gadisa, O. Inganäs, M. Svensson, and M. R. Andersson, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3906 (2004).
- [2] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 073508 (2006).
- [3] F. Liu, S. Shao, X. Guo, Y. Zhao, and Z. Xie, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 842 (2010).
- [4] M. Gacitua, Y. Boutaleb, L. Cattin, S. Y. Abe, Y. Lare, G. Soto, G. Louarn, M. Morsli, R. Rehamnia, M. A. del Valle, A. Drici, and J. C. Bernède, *Phys. Status Solidi* **207**, 1905 (2010).
- [5] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, and P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1288 (2002).
- [6] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, and J. R. Durrant, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063502 (2005).
- [7] M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, S. Sensfuss, and G. Gobsch, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 201120 (2005).
- [8] J. M. Kroon, M. M. Wienk, W. J. H. Verhees, and J. C. Hummelen, *Thin Solid Films* **403–404**, 223 (2002).
- [9] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2016 (2006).
- [10] M. Chakaroun, B. Lucas, B. Ratier, and M. Aldissi, *Energy Procedia* **31**, 102 (2012).
- [11] *M. Chakaroun, Université de LIMOGES, Thèse Numéro 48-2010 (n.d.)*.
- [12] G. Haacke, *J. Appl. Phys.* **47**, 4086 (1976).
- [13] S. Vedraïne, A. El Hajj, P. Torchio, and B. Lucas, *Org. Electron.* **14**, 1122 (2013).
- [14] A. E. Hajj, B. Lucas, A. Barbot, R. Antony, B. Ratier, and M. Aldissi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13**, 5227 (2013).
- [15] D. R. Sahu and J.-L. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 915 (2006).
- [16] D. R. Sahu and J.-L. Huang, *Thin Solid Films* **516**, 208 (2007).
- [17] K. Sivaramakrishnan and T. L. Alford, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 052104 (2009).
- [18] S.-G. Ihn, K.-S. Shin, M.-J. Jin, X. Bulliard, S. Yun, Y. Suk Choi, Y. Kim, J.-H. Park, M. Sim, M. Kim, K. Cho, T. Sang Kim, D. Choi, J.-Y. Choi, W. Choi, and S.-W. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1610 (2011).

- [19] B. Gholamkhash, N. M. Kiasari, and P. Servati, *Org. Electron.* **13**, 945 (2012).
- [20] M. A. Ibrahim, H.-Y. Wei, M.-H. Tsai, K.-C. Ho, J.-J. Shyue, and C. W. Chu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **108**, 156 (2013).
- [21] V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispens, *J. Appl. Phys.* **94**, 6849 (2003).
- [22] L. Cattin, Y. Lare, M. Makha, M. Fleury, F. Chandezon, T. Abachi, M. Morsli, K. Napo, M. Addou, and J. C. Bernède, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **117**, 103 (2013).
- [23] J. Lee, D. Lee, D. Lim, and K. Yang, *Thin Solid Films* **515**, 6094 (2007).
- [24] S. Fernández, A. Martínez-Steele, J. J. Gandía, and F. B. Naranjo, *Thin Solid Films* **517**, 3152 (2009).
- [25] H. Zhang, C. Lei, H. Liu, and C. Yuan, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6054 (2009).
- [26] L. Gong, J. Lu, and Z. Ye, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24**, 148 (2013).

Conclusions et perspectives

L'objectif de ma thèse était d'optimiser des électrodes transparentes et conductrices tri-couches (Oxyde/Métal/Oxyde) exemptes d'indium, afin de les utiliser dans les dispositifs optoélectroniques. Parmi ces dispositifs, nous avons choisi les cellules photovoltaïques organiques. Notre but ultime était de pouvoir remplacer l'ITO souvent utilisé comme électrode transparente et conductrice dans ces cellules, par une nouvelle électrode tri-couche sans indium qui répond aux contraintes imposées dans le domaine de l'optoélectronique flexible. La sensibilité des substrats flexibles impose de travailler avec des technologies de dépôt à basse température et aussi douces que possible. Dans ce contexte, ce travail de thèse a visé le développement d'une technologie de dépôt d'électrodes assisté par faisceau d'ions (IBS) compatible avec les substrats flexibles, et couplé à une architecture tri-couche (O/M/O) déposée à température ambiante. D'un point de vue commercial, notre technologie peut jouer un rôle important dans la diminution du prix des électrodes, d'une part par l'absence de l'indium qui fait partie des éléments rares et chers, et d'autre part par la réalisation de la structure tri-couche qui diminue la quantité de matériaux utilisés dans l'électrode.

Le rapport de ce travail, soutenu par les études bibliographiques et les approches théoriques nécessaires à une compréhension globale des phénomènes physiques liés aux propriétés des électrodes et aux performances des cellules photovoltaïques organiques, s'achève donc sur divers constats :

- Nous avons pu développer une technologie de dépôt d'électrodes (IBS) compatible avec les substrats flexibles.
- En utilisant l'IBS, nous avons pu élaborer des électrodes tri-couches à température ambiante, avec des propriétés physiques proches de celles des électrodes en ITO. Les propriétés optiques et électriques des électrodes tri-couches, optimisées en jouant sur les épaisseurs des différentes couches, ont permis de mettre en évidence le rôle de chaque couche du système O/M/O. La conductivité électrique de l'électrode est contrôlée par l'épaisseur de la couche métallique intermédiaire, cependant sa transmission optique est améliorée par les deux couches d'oxyde. La couche d'oxyde coté substrat (ou la couche d'antireflet) permet d'assurer le couplage optique de la lumière pour réduire l'effet miroir de la couche métallique réfléchissante, tandis que l'autre couche d'oxyde sert à ajuster la position de la fenêtre de transmission de l'électrode et à protéger la fine couche métallique. Après les optimisations expérimentales et numériques des différentes épaisseurs du

système Oxyde/Métal/Oxyde, nous avons réussi à élaborer plusieurs électrodes performantes, dont la meilleure (Verre/ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm)) présente une transmission autour de 85% à 550 nm, avec une large fenêtre optique dans le visible et une faible résistance carrée ($7 \Omega/\square$).

- Dans le chapitre III nous avons utilisé nos électrodes tri-couches transparentes et conductrices dans des cellules photovoltaïques organiques à base d'un mélange de P3HT:PCBM. Nous avons ainsi été amenés à utiliser un nouveau facteur de mérite (Φ_{ba}) prenant en compte l'accord entre la transmission de l'électrode et la bande d'absorption de la cellule. A partir des paramètres photovoltaïques des cellules solaires utilisant différentes structures d'électrodes tri-couches, nous avons pu montrer que la maximisation du facteur Φ_{ba} de l'électrode est important pour améliorer la photo-génération du courant par la cellule, et donc pour améliorer le rendement. En utilisant l'électrode ZnO (30 nm)/Ag (14 nm)/ZnO (30 nm) comme anode dans les cellules, nous avons pu afficher un rendement (2,58%) très proche de celui d'une cellule fabriqué avec une électrode en ITO. De plus, un rendement de 2,26% a été obtenu pour une cellule utilisant l'anode ZnO/Cu/ZnO. Dans le cas des cellules inversées nous avons utilisé la couche de ZnO, coté air de la cathode ZnO/Ag/ZnO, comme couche d'injection d'électrons à l'interface couche active/cathode. L'étude des paramètres photovoltaïques des cellules inversées nous a permis de constater que le facteur Φ_{ba} peut jouer un rôle plus important que la figure de mérite Φ_{TC} dans le choix des électrodes dans les cellules solaires.
- Finalement, les travaux que nous avons effectués ont permis de fabriquer une cellule photovoltaïque organique flexible sans indium, avec un rendement de 1,86%, en utilisant l'électrode ZnO/Ag/ZnO déposée sur un substrat flexible de PET. L'étude de la flexibilité de l'électrode tri-couche a montré une bonne stabilité électrique après 500 cycles de courbure, ce qui confirme la compatibilité de la technique IBS avec les substrats flexibles.

De façon générale, les perspectives de ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, les propriétés optiques et électriques et le travail de sortie modulable ouvrent la voie à de nouvelles études de ce type d'électrodes dans différents dispositifs optoélectroniques et dans plusieurs types de cellules solaires. De plus, en optimisant la bonne stœchiométrie en oxygène, nous pouvons améliorer les performances des électrodes MoO₃/Ag/MoO₃ (MAM) et V₂O₅/Ag/V₂O₅ (VAV). Comme dans le cas de l'électrode ZnO/Ag/ZnO, les couches d'oxyde

coté air des électrodes MAM et VAV peuvent être utilisées comme des couches d'interfaces en remplacement de la couche de PEDOT:PSS dans les cellules solaires organiques. Enfin, l'industrialisation des électrodes tri-couches peut être atteinte en utilisant la technique IBS à grande échelle, ce qui va permettre de fabriquer des électrodes transparentes et conductrices à bas coût et, de fabriquer des cellules photovoltaïques semi-transparentes avec des anodes et cathodes tri-couches. Ceci peut ouvrir la voie à de nouvelles applications comme l'utilisation des cellules semi-transparentes dans les vitrages.

Bibliographie personnelle :

- [1] A. El Hajj, B. Lucas, M. Chakaroun, R. Antony, B. Ratier, and M. Aldissi, "Optimization of ZnO/Ag/ZnO multilayer electrodes obtained by Ion Beam Sputtering for optoelectronic devices", *Thin Solid Films* 520, 4666 (2012).
- [2] B. Lucas, A. El Amrani, A. Moliton, A. Skaiky, A. El Hajj, and M. Aldissi, "Charge transport properties in pentacene films: Evaluation of carrier mobility by different techniques", *Solid-State Electron.* 69, 99 (2012).
- [3] S. Vedraïne, A. El Hajj, P. Torchio, and B. Lucas, "Optimized ITO-free Tri-layer Electrode for Organic Solar Cells", *Organic Electronics.* 14, 1122 (2013).
- [4] A. El Hajj, B. Lucas, A. Barbot, R. Antony, B. Ratier, and M. Aldissi, "Organic Solar Cells Using a ZnO/Cu/ZnO Anode Deposited by Ion Beam Sputtering at Room Temperature for Flexible Devices", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 5227 (2013).
- [5] Ahmad El Hajj, Thomas M. Kraft, Martin Schirr-Bonnans, Bruno Lucas, Bernard Ratier, Philippe Torchio. "Flexible inverted polymer solar cell with an indium-free tri-layer cathode". **Accepté** à *Journal of Applied Physics*.

Liste des congrès internationaux:

- Présentation Oral : ISFOE12-5th International Symposium on Flexible Organic Electronics. 2-5 July 2012, Thessaloniki, Greece.
"Numerical and experimental optimization of ZnO/Ag/ZnO multilayer electrodes for optoelectronic devices"
A. El Hajj, S. Vedraïne, Ph. Torchio, B. Lucas, F. Flory
- Poster : E-MRS 2011 SPRING MEETING. 9-13 Mai 2011, Nice, France.
"Optimization of ZnO/Ag/ZnO multilayer electrodes obtained by Ion Beam Sputtering at room temperature for optoelectronic devices"
A. El Hajj, B. Lucas, R. Antony, B. Ratier
- Poster : E-MRS 2012 SPRING MEETING. 14-18 Mai 2012, Strasbourg, France.
"Elaboration and characterization of flexible organic solar cells"
A. El Hajj, B. Lucas, R. Antony, B. Ratier

Liste des congress nationaux:

Poster : 5ème congrès sur les Dispositifs de l'Electronique ORganique (DIELOR), 14-16 novembre 2012.

“Electrodes sans indium performantes avec une couche nanométrique de métal pour cellules solaires flexibles”

A. El Hajj, Bruno Lucas, Rémi Antony, Bernard Ratier

Résumé

Ce travail décrit l'élaboration et l'optimisation de nouvelles électrodes transparentes et conductrices exemptes d'indium pour application dans des dispositifs optoélectroniques et en particulier des cellules photovoltaïques organiques. Dans ce contexte, une nouvelle architecture d'électrode tri-couche (Oxyde/Métal/Oxyde) déposée par pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) a été développée. L'utilisation de cette technologie, permettant des dépôts à température ambiante, rendent ces électrodes compatibles avec des substrats flexibles. De plus, l'absence de l'indium, élément rare et cher, ainsi que la réalisation d'une structure tri-couche diminuant la quantité de matériau utilisée, permettent une diminution considérable du coût de l'électrode.

Dans ce travail, différents oxydes métalliques (ZnO , MoO_3 et V_2O_5) et métaux (Ag et Cu) ont été étudiés. Les épaisseurs des différentes couches du système Oxyde/Métal/Oxyde ont tout d'abord été optimisées afin de déterminer le compromis optimal transmission optique/conductivité électrique des électrodes et d'expliquer le rôle de chaque couche. Ces électrodes optimisées ont ensuite été utilisées avec succès dans des cellules photovoltaïques organiques. Finalement, en déposant une de nos meilleures électrodes optimisées sur un substrat flexible, une cellule photovoltaïque organique flexible sans indium a été fabriquée.

Mots clés : Electrodes transparentes et conductrices, Oxydes transparentes et conductrices (OTC), Pulvérisation par faisceau d'ions (IBS), Cellules photovoltaïques organiques, Hétérojonction en volume.

Abstract

This work describes the development and optimization of new indium-free transparent and conductive electrodes for optoelectronic devices, especially for organic solar cells. In this context, a new architecture of tri-layer electrode (Oxide/Metal/Oxide) deposited by ion beam sputtering (IBS) has been developed. The use of this technology, which allows the deposition of electrodes at room temperature, makes these electrodes compatible with flexible substrates. In addition, the absence of indium, which is one of the rare and expensive materials, and the realization of the tri-layer structure which reduces the amount of used materials, allow a significant cost reduction of the electrode.

In this work, different oxides (ZnO , MoO_3 and V_2O_5) and metals (Ag and Cu) were studied. First of all, the thicknesses of various layers in the Oxide/Metal/Oxide system have been optimized to determine the optimal optical transmission/electrical conductivity compromise of the electrodes and to explain the role of each layer. Then, the optimized electrodes have been successfully used in organic solar cells. Finally, by using one of our best electrodes deposited on a flexible substrate, an indium-free flexible solar cell was fabricated.

Keywords: Transparent and conductive electrodes, Transparent and conductive oxides (TCO), Ion beam sputtering (IBS), Organic solar cells, *bulk heterojunction*.