

**République Algérienne Démocratique Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou**

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



***MEMOIRE DE MAGISTER***

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

Présenté par :

**Mr MESROUK MEHDI**

**Thème**

***Etude d'une électrode tri-couches à base de  
TCO/Métal/TCO pour une cellule solaire  
organique***

Devant le jury composé de :

Mr LAGHROUCHE Mourad	Professeur	UMMTO	Président
Mr BELKAID M <sup>ed</sup> Said	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr HADJ ARAB Amar	Directeur de Recherche	CDER ALGER	Examineur
Mr LAHDIR Mourad	Maitre de Conférence A	UMMTO	Examineur

Soutenu le 20 / 10 /2013

# Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE), département d'Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je tiens à exprime mes remerciements les plus chaleureux à mon directeur de thèse, **M<sup>r</sup> BELKAID Mohammed Saïd**, Professeur et Doyen de notre faculté, qu'il trouve ici ma profonde gratitude pour son encouragement et son soutien, aussi pour m'avoir aider à mener à bien ce travail. .

Je voudrais aussi remercier **M<sup>elle</sup> HATEM Djedjiga**, pour ses conseillers qui mon été précieux.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail malgré leurs lourdes responsabilités : Le président de jury, **M<sup>r</sup>: LAGHROUCHE Mourad** professeur à l'UMMTO, ainsi que **M<sup>r</sup> : HADJ ARAB Amar**, Directeur de Recherche au Centre de Recherche des Energies Renouvelables (CDER) et **M<sup>r</sup>: LAHDIR Mourad**, Maître de Conférences (A) à l'UMMTO en tant que examinateurs.

Mes remerciements vont également à mes collègues du laboratoire LATAGE particulièrement à ceux de ma promotion.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ce travail.

# Dédicaces

*A mes parents*

*A mon frère Hamid*

*A ma femme Hayat*

*A tous ceux et celles qui me sont  
chère(s)*

# Sommaire

---

Introduction générale.....1

<h2>Chapitre I : cellule solaire organique</h2>
---

I. Introduction.....	3
I.1.Energie et spectre solaire.....	4
I.2.Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	7
I.3.Cellules solaires à base de polymères conjugués ou PC.....	9
I.4. Structure des dispositifs.....	9

<b>I.4.1. De deux semi-conducteurs de type différents.....</b>	<b>9</b>
<b>I.4.2. De deux semi-conducteurs de type différents .....</b>	<b>10</b>
4.2.a. système bicouche.....	10
4.2.b. système à réseau interpénétré.....	11
4.2.c . Structure unique.....	12
<b>I.5. Effet photovoltaïque.....</b>	<b>12</b>
<b>I.5.1. Le transfert d'énergie radiatif.....</b>	<b>14</b>
<b>I.5.2. Le transfert d'énergie non radiatif.....</b>	<b>14</b>
5.2.a.le transfert de Forster.....	14
5.2.b.le transfert de Dexter.....	16
<b>I.6. Estimation du rendement limite des cellules solaires organiques.....</b>	<b>18</b>
<b>I.7. Choix de la structure et choix de l'électrode transparente.....</b>	<b>19</b>
<b>Bibliographie chapitre I.....</b>	<b>21</b>

## Chapitre II : oxydes conducteurs transparents

<b>II. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs) .....</b>	<b>22</b>
<b>II.1.Introduction.....</b>	<b>22</b>
II.1.1.Enjeu économique.....	24
<b>II.2.Définition d'un TCO .....</b>	<b>25</b>
<b>II.3.Les propriétés optiques des TCOs.....</b>	<b>25</b>
<b>II.3.1. Les propriétés électriques.....</b>	<b>25</b>
3.1.a. résistivité.....	26
3.1.b. La résistance surfacique.....	26

3.1.c. mobilité.....	26
II.4. Choix d'un TCO.....	27
II.4.1.Facteur de mérite.....	30
II.5. Mesure de la résistivité électrique et de la résistance carrée.....	34
II.5.1. Resistance carrée de la couche intermédiaire Ag.....	36
II.5.2. Resistance carrée dans une électrode multicouche.....	37
II.6. L'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub> .....	41
II.6.1. Structure cristallin.....	41
II.6.2. Le gap de SnO <sub>2</sub> .....	42
II.6.3 .Propriétés électriques.....	43
II.6.4. propriétés optiques du SnO <sub>2</sub> .....	43
II.7.Oxyde de Zinc (ZnO).....	44
II.7.1. Structure cristalline .....	45
II.7.2. Propriétés électriques du ZnO .....	46
II.7.3. Propriétés optiques.....	47
II.8. Mesure des propriétés optiques.....	49
II.8.1. Détermination du coefficient d'absorption.....	51
II.8.2. Mesure de la réflexion et de la transmittance.....	52
II.8.2.a. Mesure de la référence.....	52
II.8.2.b. Mesure du noir(dark).....	53
II.8.2.c. Mesure de la réflexion de l'échantillon.....	53
II.8.2.d. Mesure de la Transmission.....	54
II.8.3.Détermination de la largeur de la bande interdite.....	55
II.9. Optimisation de l'épaisseur d'un TCO (ZnO).....	57
Bibliographie chapitre II.....	59

# Simulation d'une électrode tri-couches

<b>Introduction.....</b>	<b>61</b>
<b>Description.....</b>	<b>61</b>
<b>III.I. Module.....</b>	<b>61</b>
<b>III.1.1. AC/DC Module.....</b>	<b>62</b>
<b>III.1.2.Acoustique Module.....</b>	<b>62</b>
<b>III.1.3. CAD import Module.....</b>	<b>63</b>
<b>III.1.4.Module de génie chimique.....</b>	<b>63</b>
<b>III.1.4.Module des sciences de la Terre.....</b>	<b>63</b>
<b>III.1.5.Module transfert de chaleur.....</b>	<b>63</b>
<b>III.1.6.Matériel Bibliothèque.....</b>	<b>63</b>
<b>III.1.7.Module MEMS.....</b>	<b>64</b>
<b>III.1.8.Module RF.....</b>	<b>64</b>
<b>III.1.9.Module Mécanique des structures.....</b>	<b>64</b>
<b>III.2.Procédure de la simulation.....</b>	<b>64</b>
<b>III.2.1.Chargement du logiciel.....</b>	<b>65</b>
<b>III.2.2.Choix du mode d'application.....</b>	<b>66</b>
<b>III.2.3.Définition de la géométrie.....</b>	<b>66</b>
<b>III.2.4. Matériaux.....</b>	<b>68</b>
<b>III.2.5. Propriété des matériaux.....</b>	<b>69</b>
<b>III.2.6. Maillage.....</b>	<b>69</b>
<b>III.3.Modélisation numérique.....</b>	<b>71</b>
<b>III.3.1.simulation des surfaces planes.....</b>	<b>73</b>

III.3.2. Paramètres introduits pour la simulation.....	76
III.4.Simulation de l'électrode à base ZnO/Ag/ZnO.....	77
III.5.Simulation de l'électrode à base SnO <sub>2</sub> /Ag/SnO <sub>2</sub> .....	84
III.6.Approximation d'un bon conducteur.....	93
III.6.1. Simulation de l'effet de peau pour la couche intermédiaire (Ag).....	96
III.7. Influence de l'angle d'incidence sur l'électrode.....	97
III.8. estimation des pertes en réflexion pour les électrodes .....	99
III.8.1. coefficient de réflexion S.....	101
8.1.a.Perte de retour d'entrée (RL in).....	102
8.1.b .Perte d'insertion.....	103
Bibliographie chapitre III.....	105
Conclusion général .....	106

---

# Introduction générale

---

## **Introduction générale**

De tous temps, les matériaux organiques ont été considérés comme étant de mise en œuvre facile, et faisant appel à des éléments constitutifs qui ne posent pas de problème d'approvisionnement. A l'heure actuelle, les composants électroniques organiques sont de plus en plus développés aussi bien en recherche par de nombreux groupes industriels et des start-up car le silicium (le semi-conducteur inorganique le plus utilisé) est limité pour une production de masse (notamment pour la réalisation de panneaux solaires, avec une énergie nécessaire aux procédés et un coût de production élevés).

De plus ces dispositifs plastiques présentent de nombreux avantages en termes de prix de revient, de facilité d'élaboration sur de grandes surfaces par des techniques d'impression, de rendement et de souplesse. Parmi les composants électroniques organiques, on trouve les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules photovoltaïques (OPVs) et les transistors organiques (OTFTs).

Toutefois leur insertion sur le marché est limitée par une courte durée de vie en présence d'oxygène, d'eau, et sous illumination. Pour que la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques devienne rationnelle pour une utilisation concurrentielle avec les dispositifs inorganiques il faut dépasser le cap des 10000 heures de fonctionnement sans détérioration.

Le but de ce travail est essentiellement de trouver une épaisseur idéale pour améliorer les paramètres photovoltaïques en dimensionnant ces électrodes d'une manière optimale afin d'augmenter la transmittance de l'onde électromagnétique à travers cette dernière, pour mener à bien cet objectif nous avons développé de nouvelles structures d'anode tri-couches insérant une fine couche de métal entre deux couches d'oxyde transparent conducteur, afin de diminuer substantiellement les résistances de contact au niveau de cette anode.

Ce mémoire est ainsi divisé en trois chapitres :

## **Chapitre I : Généralité sur les cellules photovoltaïques organiques**

Dans ce chapitre, nous rappelons les différentes bases bibliographiques nécessaires à la compréhension des travaux présentés. Nous commençons d'abord par l'étude de la Cellules solaires à base de polymères conjugués ou PC en se basant sur la structure des dispositifs de sa couche active, et les mécanismes mis en jeu lors de la conversation photovoltaïque, et l'estimation du rendement limite de la cellule solaire organique ensuite, le choix de la structures chimiques de ces polymères des polymères utilisés.

## **Chapitre II : les conducteurs transparents (TCOs)**

Le deuxième chapitre décrit l'optimisation des caractéristiques optiques et électriques de l'électrode tri-couches (oxyde-métal-oxyde). Au début nous présentons l'étude individualisé des conducteurs transparents comme le, ZnO, SnO<sub>2</sub>, en décrivant leurs propriétés optique et électrique et aussi on s'intéressera aux facteur de mérite et aux résistances carrées de ces derniers, qui est considéré comme un critère important pour le choix d'un TCO, en mettant en évidence l'une des techniques pour la mesure de cette résistance carrées, la technique des quatre pointes, en s'intéressant aussi à l'étude analytique de l'absorption et de la transmittance optique, enfin, le calcul théorique pour l'optimisation de l'épaisseur d'une couche de TCO par la méthode des minimas.

## **Chapitre III : simulation d'une électrode tri-couches**

Dans ce dernier chapitre, on a procédé à la simulation de l'électrode tris-couches en utilisant deux types de conducteurs transparents, ZnO, SnO<sub>2</sub>, en commun avec l'argent (Ag), comme couche intermédiaire, ainsi l'électrode à base d'un TCO/Métal /TCO, est soumise à une onde électromagnétique d'une longueur de 500 nm de la même manière pour les trois matériaux, on procède à la variation de l'épaisseur de la couche métallique toute en gardant celle du TCO constant, jusqu'à trouve l'épaisseur optimal pour cette dernière, la même opération sera reproduite pour les TCOs.

# Chapitre I

Cellule solaire organique

---

## I. Introduction

Les semi-conducteurs organiques constituent une famille particulière parmi les matériaux organiques (formés de molécules à base de carbone). Il s'agit de molécules  $\pi$ -conjuguées, dont l'ossature de carbone est constituée d'une alternance de double et simple liaisons carbone-carbone. Cette propriété est explicable du fait que chaque atome de carbone ne possède que trois voisins au lieu de quatre nécessaires pour satisfaire la valence du carbone (de quatre).

De ce fait il en résulte un état d'hybridation  $sp^2$  des 4 orbitales électroniques p du carbone, où trois électrons forment les liaisons covalentes avec les 3 carbones voisins et le quatrième électron est délocalisé dans une liaison  $\pi$ . Le recouvrement des orbitales électroniques dans cette liaison est faible et perpendiculaire au plan des carbones, ce qui fait que la différence d'énergie entre les états liants ( $\pi$ ) et anti-liants ( $\pi^*$ ) est relativement faible et détermine ainsi la valeur du gap électronique de ces molécules.

Ces matériaux possèdent ainsi des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques: la présence d'une bande interdite, ainsi que la conduction par des charges positives et négatives. Une propriété remarquable de ces matériaux est que cette bande interdite est comprise entre 1 et 3 eV, l'absorption et l'émission de ces matériaux recouvrant une grande partie du spectre visible. Il en résulte de nombreuses possibilités d'applications en optoélectronique, dans le domaine des émetteurs (diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), Lasers...) et des capteurs (cellules solaires, photodiodes...). Les molécules conjuguées sont de petites tailles (quelques dizaines à une centaine d'atomes) et peuvent être juxtaposées sous forme d'un matériau solide (matériau moléculaire) ou reliées entre elles par des liaisons covalentes pour former un polymère.

Les matériaux ainsi formés peuvent être déposés en couches minces et sur de grandes surfaces par des procédés bas coût et possèdent d'intéressantes

propriétés mécaniques (légèreté, flexibilité). Les champs d'application les plus aboutis concernent l'affichage par écrans OLEDs, les revêtements antistatiques. De forts espoirs sont misés pour l'utilisation à grande échelle des semi-conducteurs organiques dans le domaine des cellules photovoltaïques et des transistors [1].

Les cellules solaires photovoltaïques organiques ont un potentiel de développement important dans la réalisation de modules bas coût pour la production d'électricité domestique. Ces cellules présentent de grands avantages: faible coût prévisible en cas de fabrication à grande échelle, matière première illimitée, facilité de mise en œuvre, technologies basse température, grandes surfaces, dispositifs souples...

## **I.1. Energie et spectre solaire**

Le soleil est l'étoile la plus proche étoile de la terre, à une distance de 150.000.000 km, d'un diamètre de 1.392.000 km (109 fois le diamètre de terre). Le soleil est la principale source d'énergie, de lumière et de chaleur dans le système solaire, ce qui permet la vie sur terre. Ainsi la densité thermique à la surface de la Terre est en moyenne à 99,97 % jusqu'à 99,98 % d'origine solaire. Dans le noyau du soleil, où l'énergie solaire est créée, la pression est 220 millions de fois plus élevée que la pression terrestre au niveau de la mer qui est de 1033 hecto-Pascal, entraînant une température de 15 millions K, et plusieurs millions de degrés dans les couches de son atmosphère [2]. L'énergie solaire nous est transmise sous la forme d'ondes électromagnétiques bien que ce soit sous son aspect corpusculaire (les photons) que la lumière intervient dans la conversion photovoltaïque. Le spectre solaire (figure I-1) est très

étendu, depuis les rayonnements radio jusqu'au rayon X. Seulement une petite partie de ce spectre sera converti par les cellules solaires (du domaine visible jusqu'au proche infrarouge selon le type de cellule solaire).

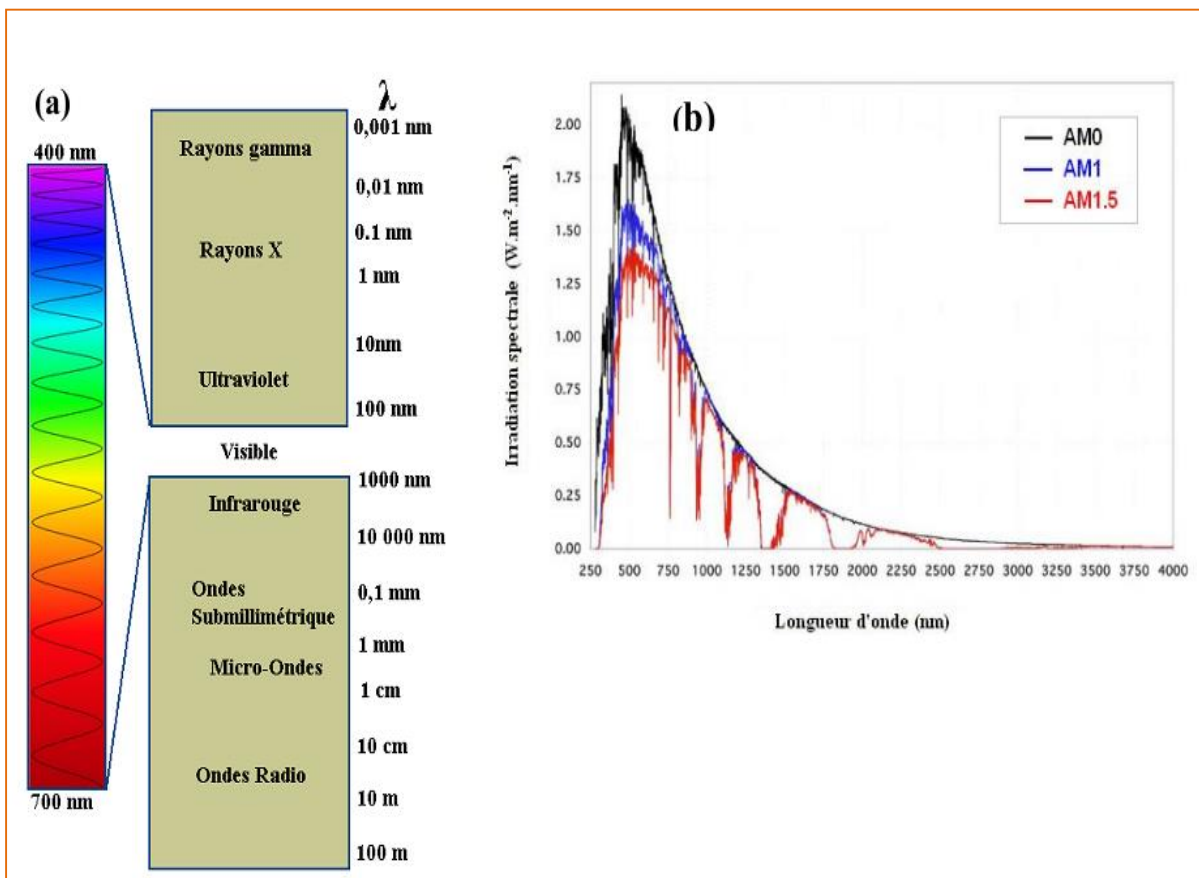
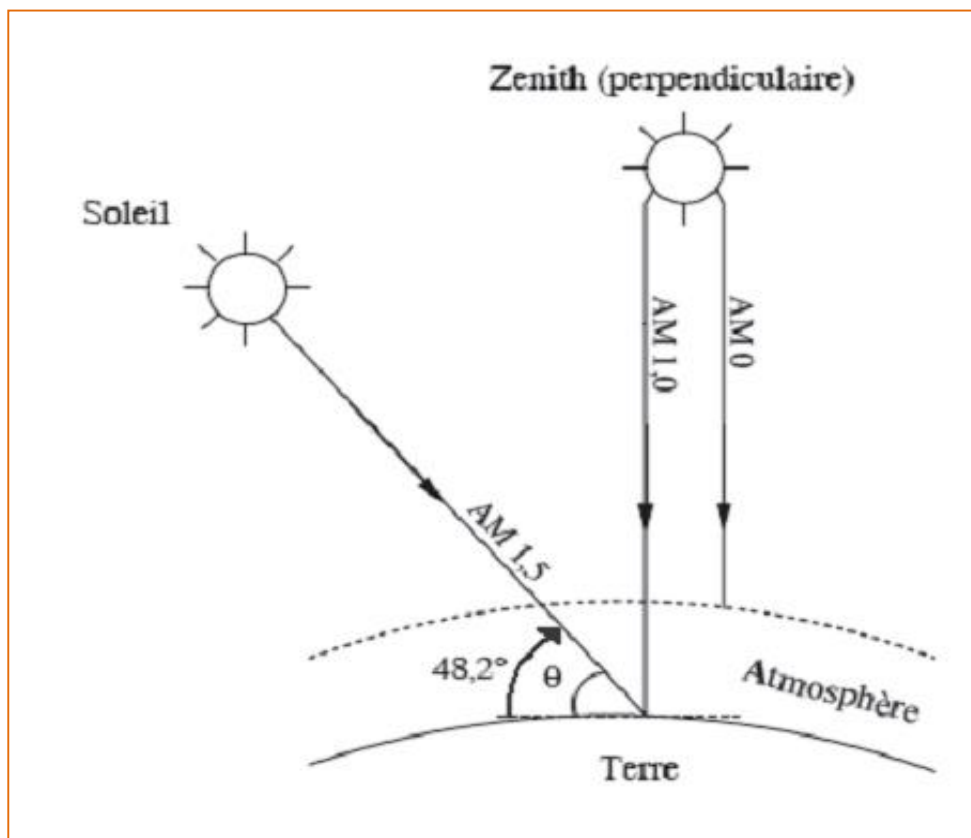


Figure I-1 : (a) Spectre solaire, (b) Rayonnements AM0, AM1 et AM1.5 [3].

On appelle constante solaire la puissance reçue du soleil, hors atmosphère, par une surface de 1 m<sup>2</sup>, placée perpendiculairement au

rayonnement du soleil. Cette constante est approximativement d'une valeur de 1,4 kW/m<sup>2</sup> au-dessus de la couche atmosphérique.

Lorsque le rayonnement solaire traverse l'atmosphère, il est affaibli par l'absorption et la diffusion par les molécules gazeuses et les particules atmosphériques. Ce rayonnement est réduit à la surface de la Terre à 1kW/m<sup>2</sup>. Pour caractériser cet affaiblissement dans le domaine de l'énergie solaire, l'acronyme **AMx** est utilisé (AM pour Air Mass ou masse d'air optique), x étant défini par :  $x = 1/\sin\theta$ ,  $\theta$  étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre (figure I-2)



*Figure I-2: Description du nombre de masse d'air [3].*

La désignation AM0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, AM1 lorsque cette lumière arrive à la surface de la terre. Le terme AM1.5 désigne la masse d'airs rencontrés par la lumière arrivant obliquement ( $48,2^\circ$ ) sur la surface de la terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande. Les modules photovoltaïques sont caractérisés sous une irradiation  $1000 \text{ W.m}^{-2}$ , avec un spectre solaire AM1.5. Au cours des dix dernières années les spectres rattachés à ce standard (figure I-1-b-) ont été homologués par l'Organisation Internationale de Standardisation (ISO 9845-1 :1992) et la Société Américaine de Test et Matériaux (ASTM E892-87 : 1992).

## **I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique**

La conversion photovoltaïque est un processus photo électronique qui fait intervenir interaction entre un photon (quantum d'énergie lumineuse) et un électron. On peut donc dire que le processus générique à cette conversion est l'effet photoélectrique décrit par Einstein en 1905 dans les Annales de Physique. En réponse, les solides peuvent réagir de différentes façons, en produisant par exemple une photoconduction (conduction du matériau sous irradiation) ou un effet photovoltaïque, génération d'une tension sous illumination, ce dernier phénomène ayant été initialement présenté à l'Académie des Sciences par Antoine Becquerel en 1839. C'est l'effet photovoltaïque que l'on utilise aujourd'hui dans le cas des semi-conducteurs pour la conversion de l'énergie solaire en électricité. Nous allons décrire cet effet dans le cas particulier des cellules solaires organiques.

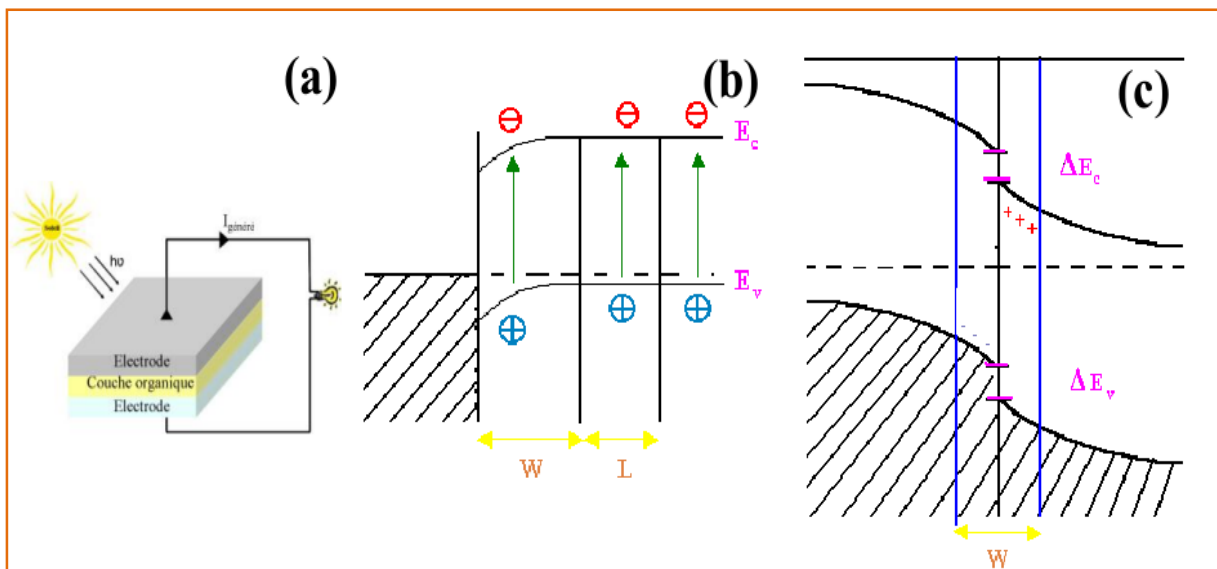
De façon générale, suite à l'exposition d'un semi-conducteur à un rayonnement optique, les porteurs de charge peuvent être générés par :

- Les transitions bande à bande (bande de valence – bande de conduction) des électrons ;
- Les transitions d'électrons depuis des états localisés dans la bande interdite Jusqu'à la bande de conduction, ou de la bande de valence à des états localisés vide du gap ;
- La création des excitons, suivie de leur dissociation ou de leur ionisation. On précisera que les excitons sont des paires électron-trou, excitée par rapport à leur états de séparation : électron dans la bande conduction et trou dans la bande de valence ; cet états de séparation peut êtres obtenue sous l'effet d'un champs électrique (interne) qui attire (et sépare) dans des directions opposées les charges (électron et trou) constituant l'exciton ; dans cet état excitonique , l'électron et le trou sont liés par une force électrostatique (inversement proportionnelle à la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$ ) importante dans les milieux organiques (où  $\epsilon_r$  est petit et de l'ordre de 2) et bien inférieur à celle des semi-conducteur inorganiques ( $\epsilon_r \approx 10$ ).

Majoritairement, le premier processus est rencontré dans les solides inorganiques cristallins ; le deuxième processus se rencontre dans les inorganiques amorphes, alors que le troisième est essentiel dans les solides organiques

Quoi qu'il en soit, l'effet photovoltaïque requiert en fait 3 étapes :

- La photo-génération des charges (par l'un des trois mécanismes précédents) ;
- La séparation des charges photo-générées et leur transport (et éventuellement leur multiplication) aux bornes du composant ;
- La réalisation de contacts électriques aux électrodes où soit la tension  $V_{CO}$  est photo générée en circuit ouvert, soit le courant  $I_{CC}$  est collecté en court circuit.



**Figure I-3 :** (a) Cellule solaire organiques en structure sandwich, (b) Contact Schottky sous éclaïrement (c) contact Jonction p-n entre SC-p et SC-n [3].

Une cellule solaire organique est une structure sandwich, représentée figure I-3-a, constituée d'une couche active organique qui absorbe la lumière et de deux électrodes. La lumière pénètre par l'anode qui est un oxyde conducteur transparent (l'ITO est le plus utilisé) sur un substrat transparent (verre ou couche barrière

plastique souple), puis est absorbée par la couche active. Quand un photon est absorbé par la couche active, une paire électron-trou (qui constitue un exciton) est créée par

l'excitation bande à bande d'un électron (de la bande de valence vers la bande de conduction). Il convient alors de séparer les deux charges de cette paire et de les acheminer vers leur électrode respective, le trou vers l'anode et l'électron vers la cathode. Pour assurer cette séparation il est donc nécessaire d'avoir recours à un champ électrique interne au dispositif, qui puisse compenser l'interaction coulombienne de la paire électron-trou. Ce champ électrique interne est disponible à la zone de charge d'espace créée soit à l'interface d'un contact métal semi-conducteur, et l'effet photovoltaïque est limité à la surface du semi-conducteur (il s'agit alors d'une diode Schottky, figure I-3-b-), soit à l'interface d'une jonction pn, et l'on obtient un effet photovoltaïque dans le volume du semi-conducteur, figure I-3-c Nous nous intéresserons plus particulièrement à cette deuxième option.

### **I.3. Cellules solaires à base de polymères conjugués ou PC**

La cellule solaire à base de polymères est constituée d'un substrat, verre d'une anode généralement en ITO (Oxyde d'Indium et d'Etain), d'une couche active (polymère) et d'une cathode métallique (Al ou Au).

### **I.4. Structure des dispositifs**

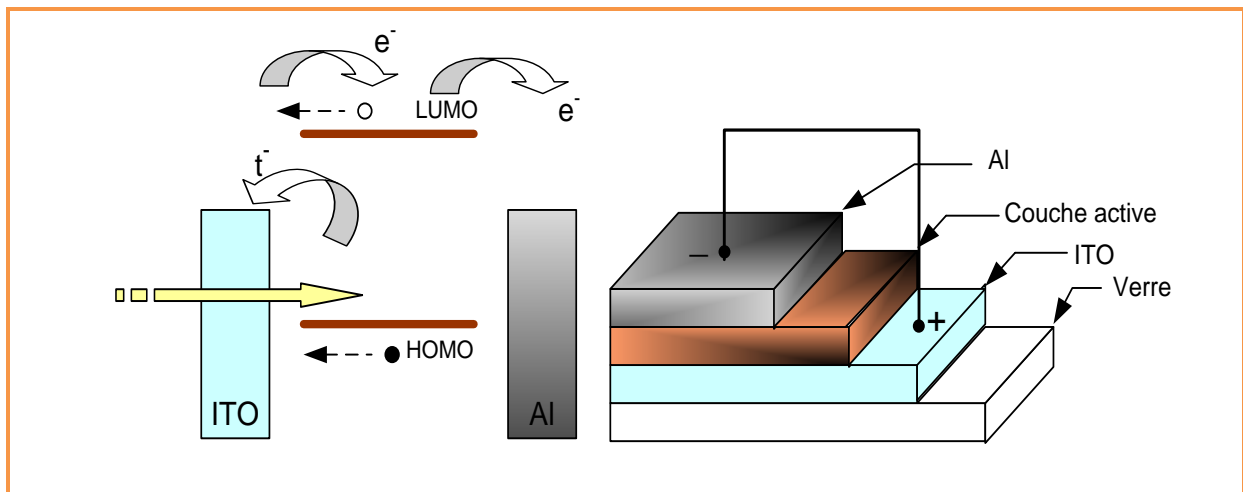
La couche active peut être constituée :

#### **I.4.1. D'un seul type de semi-conducteur (type n ou p)**

Ce type des cellules à été décrit comme étant de type de Schottky, car une couche de matériau organique est prise en sandwich entre deux électrodes asymétriques, une seule présentant un contact ohmique et l'autre un contact redresseur. En générale, les cellules de type Schottky se présentent sous la forme de ITO/semi-conducteur organique/métal. La dissociation des porteurs photo-générés s'effectue à l'interface du semi conducteur et de l'électrode métallique.

(figure I-4). Dans ce type de structures, les propriétés de la cellule sont fortement liées aux électrodes. La différence entre les travaux de sortie des deux électrodes et/ou la barrière de Schottky formée à l'un des deux contacts métal/organique sont à l'origine de la

création d'une barrière de potentiel. Le choix des métaux est déterminant pour réaliser un contact ohmique d'un côté et un contact non-ohmique de l'autre [4].



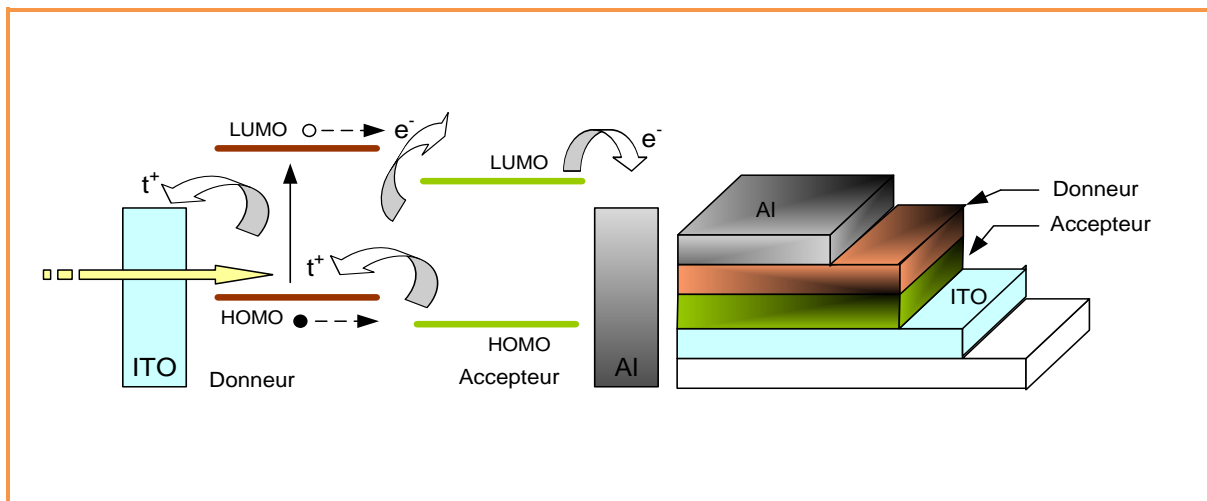
**Figure I-4 :** Structure d'une cellule de type Schottky (à droite). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al (à gauche) [5].

Les inconvénients de ce type de structure sont les faibles épaisseurs de la région phot-active et la migration de charge dans le même matériau, ce qui implique une importante recombinaison des charges [6]. La partie active est également proche de l'interface métal-semi-conducteur où de nombreux pièges peuvent exister.

### I.4.2. De deux semi-conducteurs de type différents

La structure ainsi constituée est dite de type hétérojonction. La dissociation des porteurs photo générés s'effectue alors à l'interface des deux semi-conducteurs. Cette même structure peut être réalisée par :

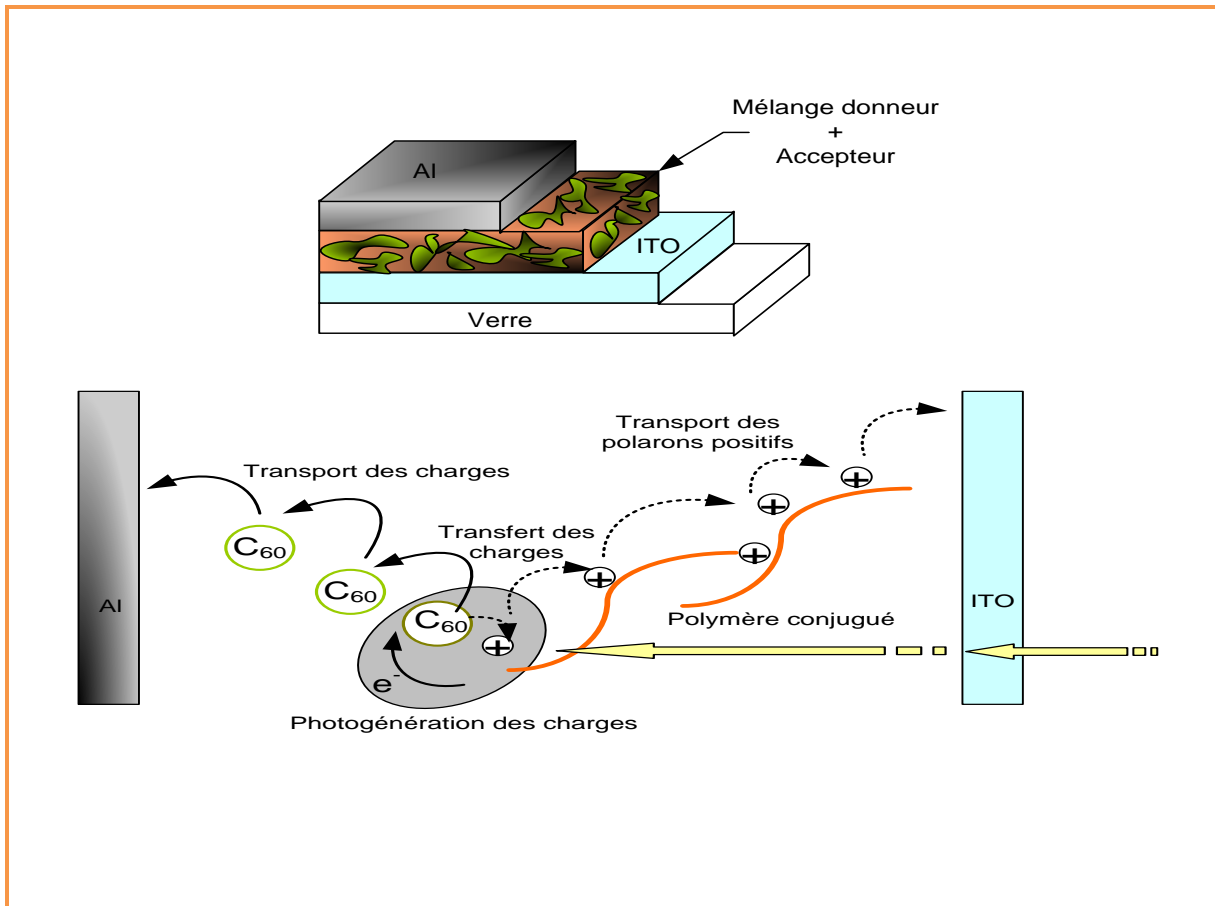
- **4.2. a.** Un système bicouche (deux couches superposées) figure I-5, dans le quel le matériau donneur (ou de type p) est en contact avec l'ITO, ce dernier est souvent utilisé comme électrode transparente car il présente un contact ohmique avec certains matériaux transporteur de trou [7]. L'autre électrode est constituée des métaux comme Al, Ag, Au, etc... qui permettent d'obtenir un contact ohmique avec les matériaux de type n [8].



**Figure I-5 :** Structure d'une cellule hétérojonction (à droite). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à gauche) [5].

- **4.2.b.** Système à réseau interpénétré : Ce réseau est constitué d'une couche qui est un mélange de deux matériaux organiques, l'un donneur (D) et

l'autre accepteur (A), déposée entre deux électrodes : l'une est l'anode (ITO) et l'autre cathode (aluminium) (figure I.6)



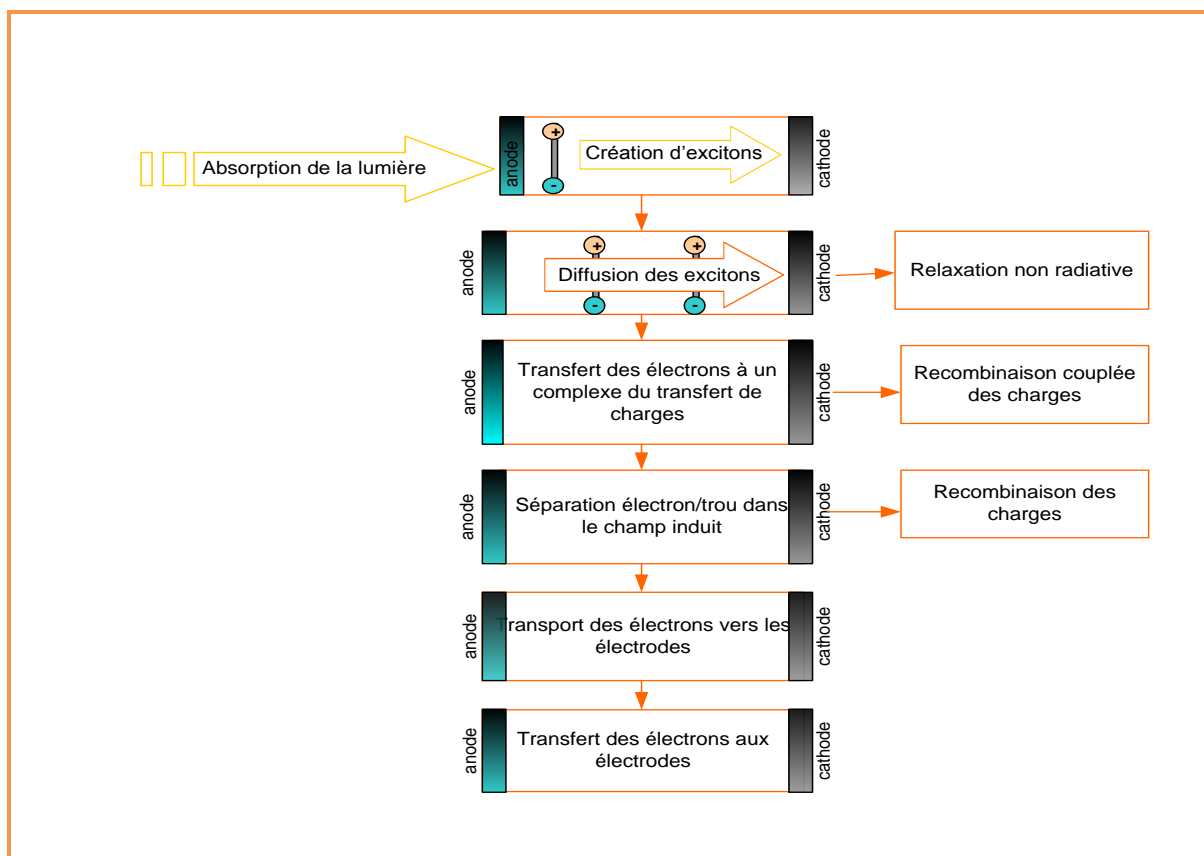
**Figure I-6 :** Structure d'une cellule à réseau interpénétré et mécanisme de transfert de charge [5].

A cause de la faible longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques (de l'ordre de la dizaine de nm), la zone active des jonctions pn planaires précédentes est limitée à une faible épaisseur de part et d'autre de l'interface DA, qui limite le rendement de ces jonctions. On utilise le réseau interpénétré pour distribuer l'interface entre le donneur et l'accepteur sur tout le volume de la couche active et avec un contrôle rigoureux de la morphologie du mélange, il est possible d'augmenter le taux de dissociation des excitons [9, 10, 11].

- **4.2. c.** Une structure unique constituée d'un matériau  $D-\sigma-A$  donneur et accepteur qui sont liés entre eux par une liaison  $\sigma$ .

## I.5. Effet photovoltaïque

L'organigramme suivant représente les principaux mécanismes mis en jeu lors de la conversion photovoltaïque dans une cellule solaire organique (figure I.7).



**Figure I-7 :** Les principaux mis en jeu lors de la conversion photovoltaïque dans une cellule solaire organique [5].

Les matériaux donneur et accepteur présentent une interface susceptible de séparer les charges (constituant l'exciton). Le processus de conversion photovoltaïque commence par l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap

du semi-conducteur. Un gap de 1,1 eV permet l'absorption de 70% de radiation solaire alors que la plupart des semi-conducteurs organiques possèdent un gap supérieur à 2 eV (<600 nm) limitant alors l'absorption à 30%. Par contre, grâce à leur coefficient d'absorption élevé des épaisseurs de 100 nm sont suffisantes pour absorber près de 60% de la lumière à 90 % si un contact arrière réfléchissant est utilisé.

L'absorption de la lumière par le semi-conducteur ne conduit pas directement à la création des porteurs de charges électroniques libres mais il se forme un intermédiaire appelé **exciton**. L'exciton défini comme **un électron et un trou liés** par attraction électrostatique. Dans les matériaux organiques, les excitons sont plus souvent considérés de type Frenkel c'est-à-dire un électron et un trou en forte interaction ; leur énergie varie entre 0,1 à 0,5 eV ce qui ne permet pas une dissociation thermique.

Idéalement les excitons générés atteignent un site de dissociation et comme un tel site peut se trouver à l'autre bout de la couche active ou à l'interface semi-conducteur de type n/semi-conducteur de type p ( $SC_n/SC_p$ ), il faut que la longueur de diffusion des excitons soit au moins égale à l'épaisseur de la couche active. Notons que la longueur de diffusion dans les matériaux organiques est de l'ordre 10 nm [12] d'où des efficacités de diffusion électroniques faibles et limite.

Lors de la génération des excitons dans la couche organique la recombinaison *gémée* (du porteur avec sa contre charge) est un facteur limitant et très rapide (de l'ordre du femto seconde).

L'exciton est électriquement neutre et par conséquent il ne transporte pas de courant. La production du courant nécessite la dissociation de celui-ci. Cette séparation nécessite une énergie supérieure à l'énergie de liaison de l'exciton qui est de type Fränkel. La dissociation de l'exciton peut être effectuée à l'aide d'un champ électrique interne.

Le problème qui se pose est la faible valeur du champ électrique moyen dans un matériau organique qui est typiquement de  $10^5$  V/cm [13]. Un exciton

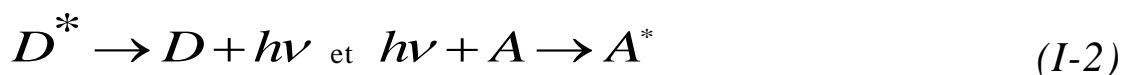
d'énergie de liaison de type Fränkel ne peut être dissocié ; la solution est d'assurer la dissociation par un transfert de charges entre des molécules A et D (accepteur et donneur). Une molécule excitée peut transférer son énergie à une autre molécule par des processus de transfert d'énergie. Le processus général de transfert d'énergie entre une molécule excitée (D) et molécule (A) différente de la première peut s'écrire de la manière suivante :



Ce processus nécessite le recouvrement partiel du spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. On distingue deux types de transfert :

### **I.5.1. Le transfert d'énergie radiatif**

Il nécessite l'absorption par une molécule A d'un photon émis par une molécule D. Ce transfert implique le recouvrement du spectre d'émission de D et d'absorption de A. Le processus peut se décrire comme suit :



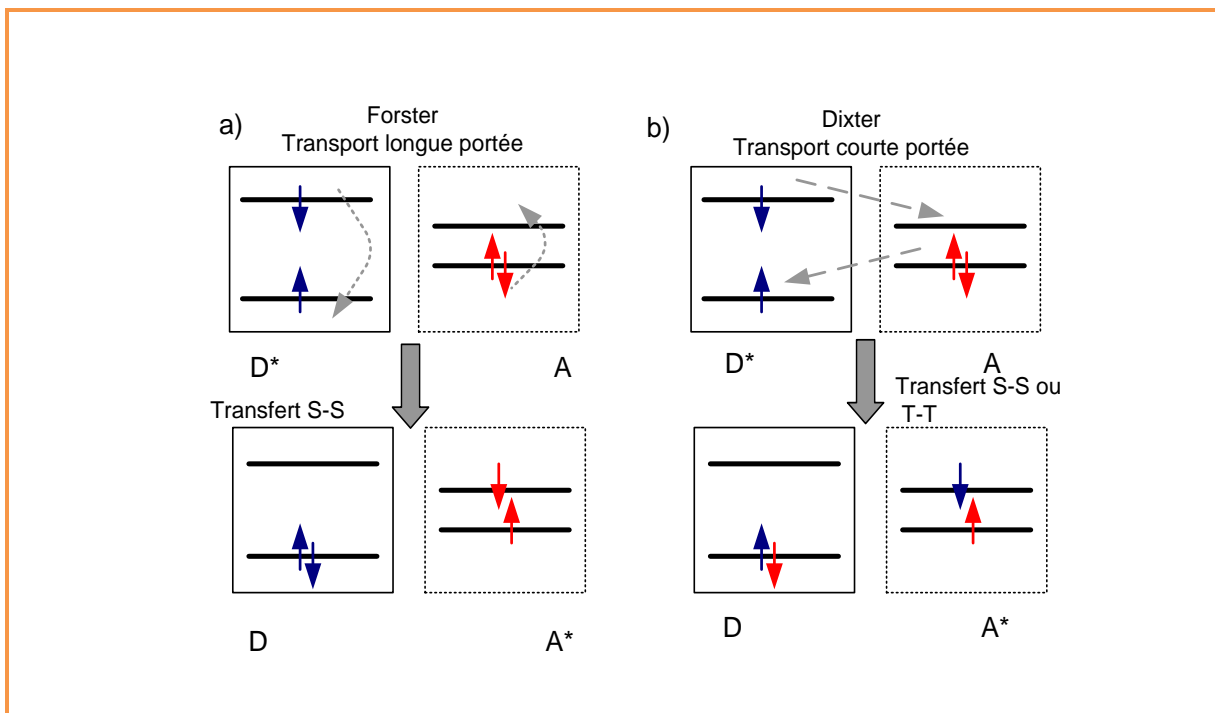
### **I.5.2. Le transfert d'énergie non radiatif**

Ce type de transfert se fait sans émission de photons et à des distances inférieures à la longueur d'onde. Il nécessite aussi un recouvrement des spectres d'émission de D et d'absorption de A. Le transfert d'énergie résulte de différents mécanismes d'interaction :

- **5.2. a. Le transfert de Forster** : ce mécanisme implique l'existence d'une molécule donnatrice D et d'une molécule acceptrice A. Le

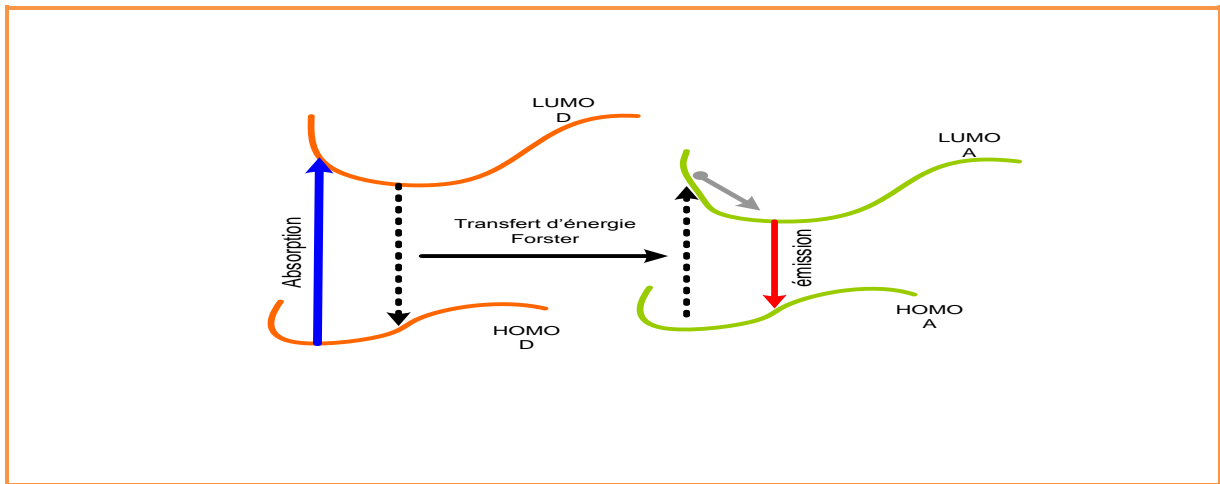
processus est très rapide ( $<1$  ns) et de longue portée (10nm). Une fois que l'excitation

est transmise à la molécule A,  $A^*$  peut se désexciter de manière radiative ou opérer un transfert de charges. La figure I-8 donne un exemple de transfert de Förster efficace d'une façon non radiative figure (I-8- a).



**Figure I-8 :** Mécanisme de transfert de charges non radiatif [5].

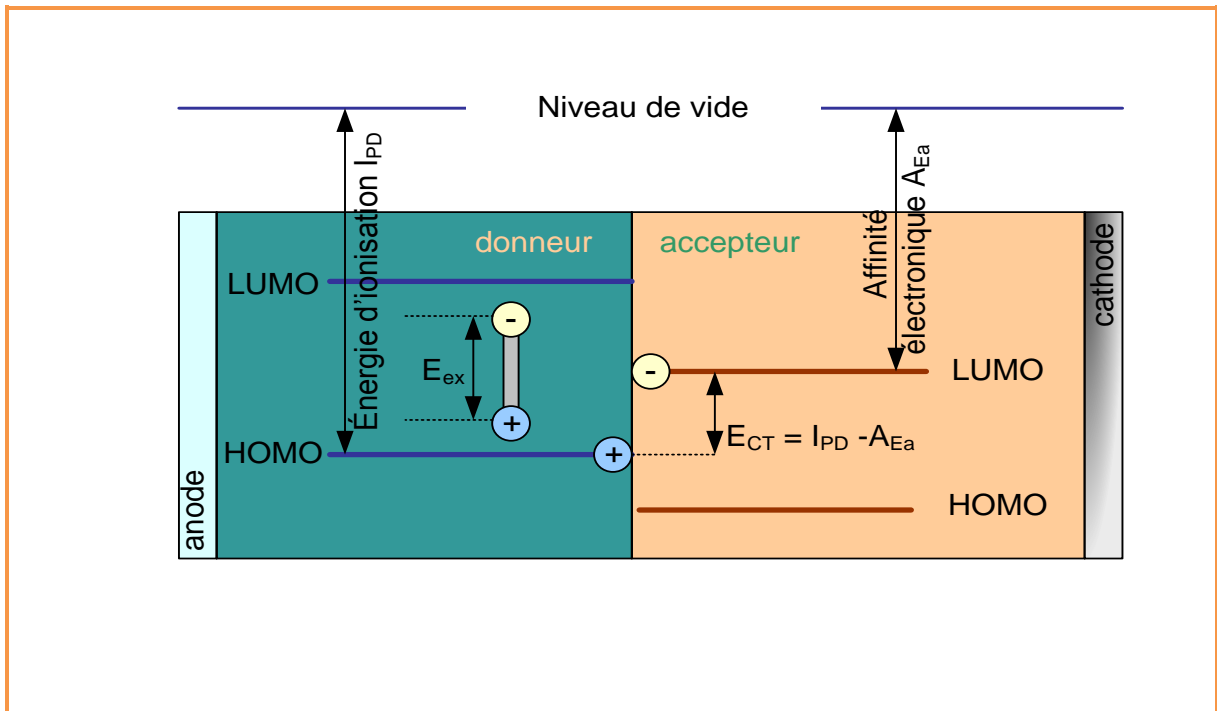
La figure I-9 montre un exemple de transfert de Förster où par suite l'accepteur se désexcite d'une façon radiative en émettant dans le rouge



*Figure I-9 : Figure montrant le transfert Forster [5].*

- **5.2.b. Le transfert de Dexter :** C'est un échange direct d'exciton entre molécules donneuse et acceptrice qui peut s'opérer par saut (ou diffusion) de l'excitation entre les nuages électroniques des molécules voisins. Ce transfert ne s'opère qu'à faible distance (<2 nm) ; l'exciton transféré doit garder sa configuration de façon que le spin total du système soit conservé ( $D^*A$  puis  $DA^*$ ). Ce transfert d'énergie non radiatif existant entre molécules est résumé la représentation schématique de la figure I.8 (b)

Le schéma de la (figure I-10) représente les alignements nécessaires pour un transfert de charges dans le cas d'une structure A/D.



**Figure I-10 :** Transfert de charge dans le cas d'une structure D/A [5].

L'exciton dans le matériau D à une énergie  $E_{ex}$  plus faible que la différence d'énergie HOMO-LUMO du fait de la forte liaison de l'exciton. La différence d'énergie est égale à :

$$I_{pd} - A_{Ea} \tag{I-3}$$

Le transfert de charges est défavorable si

$$E_{ex} < I_{pd} - A_{Ea} \quad (I-4)$$

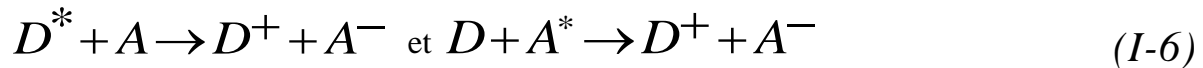
Si par contre

$$E_{ex} > I_{pd} - A_{Ea} \quad (I-5)$$

$I_{pd}$  : Potentiel d'ionisation du donneur ;

$A_{Ea}$  : Affinité électronique de l'accepteur ;

Les réactions de transfert de charges ont lieu suivant le mécanisme (I-6)



D et A sont les états fondamentaux du donneur et de l'accepteur,  $D^*$  et  $A^*$  sont les états excités du donneur et de l'accepteur et  $D^+$  et  $A^-$  sont les polarons positifs et négatifs du donneur et de l'accepteur.

Le transfert de charges montre l'importance jouée non pas par les gaps des matériaux mis en contact mais par la position relative de la HOMO de D et la LUMO de A c'est-à-dire la différence  $I_{pd} - A_{Ea}$ .

Le processus de transfert de charges est le plus rapide de tous les processus en composition  $t \sim 10^{-15}$  ns [14]. Les charges générées par la dissociation des excitons peuvent subir une recombinaison géminée. Si un exciton se dissocie sur un piège situé dans le volume du matériau ce dernier gardera l'un des porteurs piégé dans son puits de potentiel et libérera l'autre porteur. Enfin, même si les conditions de transfert de charges sont respectées.

L'exciton peut effectuer une conduction par saut vers le matériau à faible gap sans se dissocier ; il se recombinera finalement sans donner sa contribution au photo-courant.

Le transport de charges est affecté par les recombinaisons sur le trajet vers les électrodes. C'est plus particulièrement le cas des diodes Schottky où le transport de charge est assuré par le même matériau aussi bien pour les électrons et les trous. De plus des interactions avec des atomes ou d'autres charges peuvent ralentir les charges et donc limiter le courant.

Dans le cas des hétérojonctions D-A Une fois les excitons sont dissociés l'efficacité de collectes des charges libres au niveau de l'électrode, théoriquement est élevée ( $\eta_{cc} \sim 100\%$ ) car les contacts SC/Métal sont de type ohmique. Cependant les charges peuvent rencontrer une dernière barrière créée par l'oxydation de l'électrode métallique à bas travail de sortie.

## **I.6. Estimation du rendement limite des cellules solaires organiques**

Le rendement de conversion énergétique ( $\eta$ ) est donné par l'expression suivante [12] :

$$\eta_{\text{global}} = \eta_A \cdot \eta_{\text{TC}} \cdot \text{FF} \cdot eV_{\text{max}}/h\nu \quad (I-7)$$

Où :

$\eta_A$  : est l'efficacité d'absorption du matériau ;

$\eta_{\text{TC}}$  : est l'efficacité de transfert de charges, elle dépend du champ interne ;

FF : le facteur de forme, qu'on peut définir par.

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{CO} \cdot J_{SC}} = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{V_{CO} \cdot J_{SC}} \quad (I-8)$$

$eV_{\max}/h\nu$ , étant le rapport entre l'énergie électrique extraite et l'énergie de photons absorbés.

## I.7. Choix de la structure et choix de l'électrode transparente

Les performances des cellules solaires organiques dépendent de nombreux paramètres tels que l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion excitonique, les états d'interfaces, etc...

Un choix adéquat des matériaux photo-actifs et des électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un bon rendement de conversion; ce dernier peut être amélioré en utilisant des polymères conjugués ayant un coefficient d'absorption élevé, une bonne conductivité électrique et une structuration adéquate de la couche photo-active ainsi que l'utilisation du concept de réseau interpénétré dans la formation de la cellule.

Le choix de l'électrode transparente peut contribuer aussi à l'amélioration du rendement de la cellule solaire. L'objectif du choix est de contribuer à l'amélioration de la conversion photovoltaïque en maximisant l'absorption dans la couche photo-active, et cela peut se faire, en minimisant les pertes en réflexion et en absorption au niveau de l'électrode transparente impliquant l'augmentation de l'efficacité d'absorption dans la couche active donc l'augmentant la densité du photo-courant . Ce que nous pouvons réaliser en l'utilisant des TCOs ayants une très bonne conductivité électrique et une très bonne transmission au même temps cela est très difficile à avoir avec une électrode simple. On a souvent un facteur de mérite non important dans le cas d'une électrode transparente simple

Sachant que l'absorption A, la transmission T et la réflexion R sont reliées comme suit:

$$A+T+R=1 \quad (I-9)$$

La détermination des indices de réfraction des différentes couches qui constituent la structure de la cellule solaire ainsi le coefficient d'extinction de la couche photo-active nous permet d'effectuer un bon choix de l'électrode transparente afin de réduire les pertes en réflexion au niveau des interfaces et d'avoir une absorption nulle au niveau d'électrode.

L'expression de photo-courant pour une cellule solaire ( $I_{ph}$ ) est donnée par l'équation suivante:

$$I_{ph} = \int [1 - \exp(-\alpha d_p)] \exp(-\alpha d) \cdot F(\lambda) (1 - R) \cdot d\lambda \quad (I-10)$$

$d_p$ : l'épaisseur de la ZCE ;

$d$ : l'épaisseur de la couche active .

L'absorption de la couche active est donné par:

$$A = 1 - e^{-\alpha d} \quad (I-11)$$

$$\alpha = 4\pi k_1 / \lambda \quad (I-12)$$

$\alpha$ : coefficient d'absorption.

Nous voyons à travers cette équation l'influence du choix de l'électrode transparente dans l'amélioration du photo-courant ce qui engendre une amélioration dans le rendement.

La structure tri-couches TCO/Métal/TCO permet une amélioration significative de facteur de mérite mais il reste toujours à choisir les matériaux constituant cette électrode et optimiser l'épaisseur des différentes couches ce qui est le sujet de notre travail.

# Référence bibliographiques

## Chapitre I

---

- [1] A. MOLITON, *Springer-Verlag, Paris, P 69-8, (2003).*
- [2] *Jcboulay.free.fr/astro/sommaire/astronomie/univers/galaxie/etoile/systeme\_solaire/soleil/page\_soleil.htm*
- [3] M. CHAKAROUN, *thèse de doctorat, université de Limoge, (2010).*
- [4] M. OUKACHMIH, *thèse doctorat; Université de Paul Sabatier, (2003).*
- [5] D. HATEM, *thèse de magister, université MAMMERI MOULOUD, Tizi-Ouzou, (2010).*
- [6] D. HATEM, F. NEMMAR, M.S. BELKAID, *Revue des Energies Renouvelables, Vol 12, N°1, p 77-86, (2009).*
- [7] C.W. TANG, *Two-Layer Organic Photovoltaic Cell, Applied Physics Letters, Vol. 48, N°2, p. 183 - 185, (1986).*
- [8] K. SEKI, N. HAYASHI, H. OJI, E. Ito, Y. OUCHI and H. ISHII, *Thin Solid Films, Vol. 393, N°1-2, pp. 298 – 303, (2001).*
- [9] A. MOLITON, *propriété électrique et Optique des Polymères, JIREC , Strasbourg, (2006).*
- [10] P. DESTRUEL, I. SEGUY, *les cellules photovoltaïques organiques, Technique de l'ingénieur, RE25-1, 11, (2004).*
- [11] P.F. VAN HUTTEN, G. HADZIIOANNOU, *The role of interfaces in photovoltaic devices, in Molecular Materials and functional polymers , Ed. W. J. BLAU, P. LIANOS, U. SCHUBERT, SPRINGER , p. 129 ,(2001).*
- [12] J.M. NUNZI, *Organic photovoltaic materials and devices , C.R. Physique, (2002)*

[13] *R. Bettignies, thèse de doctorat, Université d'Angers, (2003).*

[14] *C.J. BRABEC, N. SERDAR , SARICIFTCI and J C.HUMMELEN, (2001).*

# Chapitre II

Oxydes conducteurs transparents (TCOs)

---

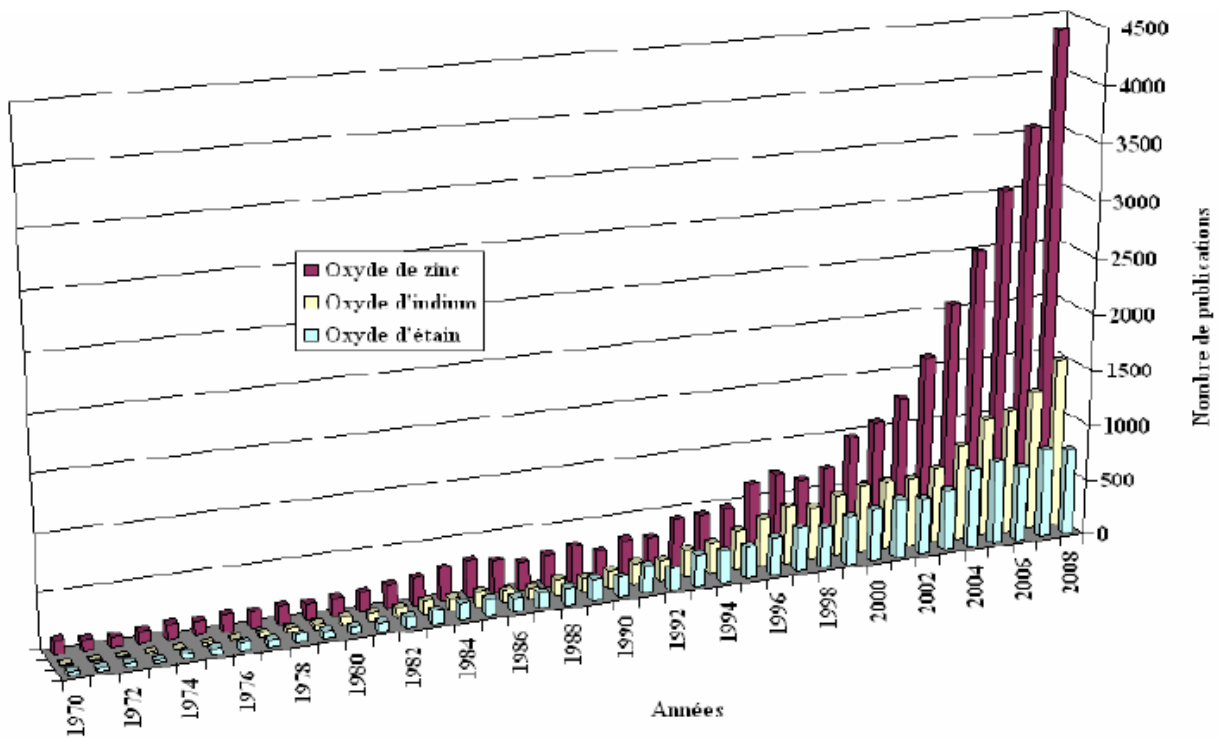


## II. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs)

### II.1.Introduction

La découverte des TCOs remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [1,2] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en Particulier  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO),  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{CdInO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ ...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [2].

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure-II-1 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 Jusqu'en 2008 [3]. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié ces dernier temps . L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.



*Figure II-1 : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> depuis 1970 à 2008 [3].*

Ces TCO sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique. Quelques-unes de ces applications sont listées ci-dessous:

- Ecrans plats ;
- Fenêtres anti-gel ;
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...) ;
- Miroirs et fenêtres électrochromiques ;
- Ecrans de contrôle tactile ;
- Protection électro-magnétique ;

- Dissipation des charges électro-statiques ;
- Cellules solaires : comme contact avant à travers lequel la lumière doit passer afin d'entrer dans la cellule solaire.

### **II.1.1. Enjeu économique**

Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents conducteurs dans un futur proche selon NanoMarkets [3], une firme d'analyse industrielle, Les revenus de la part de ces industries devraient passer de 3.2 milliards de dollars en 2009 à plus de 8.3 milliards de dollars en 2014.

Le revenu des entreprises du photovoltaïques sont également englobés dans ces chiffres. L'utilisation de l'ITO peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat, en conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaliser ou surpasser les performances de l'ITO. Cependant les analyses de NanoMarkets ne prévoient pas l'arrivée d'un challenge dominant de l'ITO sur le marché avant 2015. En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité, il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont [4]: Indium: 250 µg/kg - Etain: 2 300 µg/kg. - Zinc: 70 000 µg/kg.

## II.2. Définition d'un TCO

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant ainsi la libre circulation des électrons, Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée  $E_g$ . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans la BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [5].

## II.3. Les propriétés des TCOs

Il pourrait être raisonnable de se demander ce qui est le meilleur TCO. Toutefois, cette question n'a pas une réponse unique, car les TCO différents sont les mieux adaptés pour des applications différentes. En général, un TCO doit présenter trois qualités importantes: haute transparence optique, une bonne conductivité électrique et la durabilité mécanique, y compris la flexibilité. Les propriétés d'un coût total de possession ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi sur la méthode utilisée pour sa préparation. Certaines des propriétés les plus pertinentes d'un coût total de possession sont les suivants:

### II.3.1. Les propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCOs comme : La conductivité  $\sigma$  s'exprimant en  $\Omega^{-1}Cm^{-1}$  qui est le produit de la densité de porteurs de charges  $n_v$  en  $Cm^{-3}$  et la mobilité de la charge en  $Cm^2 V^{-1}Cm^{-1}$  et la charge électrique élémentaire  $q$  de l'électron.

### - 3.1.a. La résistivité $\rho$

Définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega.cm$ .

$$\sigma = q n v \mu = \frac{1}{\rho} \quad (II-1)$$

### - 3.1.b. La résistance surfacique $R_s$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO cette propriété est la résistance surfacique  $R_s$  s'exprimant  $\Omega$  est définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation (II.2):

$$R_s = \frac{\rho}{e} \quad (II-2)$$

### - 3.1.c. La mobilité $\mu$

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs sont élevée, plus la diffusion devient importante la mobilité diminue.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée «  $n_c$  ». En dessous de «  $n_c$  », le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir  $n_c$ , est appelé critère de Mott [6] défini selon la relation suivante :

$$n_c^{\frac{1}{3}} \cdot a_0^* 0.2 \quad (II-3)$$

Où  $a_0^*$  : Rayon de Bohr effectif du matériau.

La mobilité est essentielle pour une bonne conductivité des TCOs. La mobilité peut également être définie selon la formule :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{m^* \cdot V_f} \quad (II-4)$$

Où :

$\tau$  : le temps de relaxation entre deux collisions ;

$l$  : le libre parcours moyen ;

$V_f$  : la vitesse de l'électron ;

#### II.4. Choix d'un TCO

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui montre une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique, cependant une limite supérieure de conductivité  $\sigma$  et de transmission  $\alpha$  déterminée par la théorie de transport des électrons dans un métal selon l'équation (II-5) [7].

$$\frac{\sigma}{\lambda} = 4\pi^2 \varepsilon_0 C^3 n (m^* \mu)^2 \lambda^{-2} e^{-2} \quad (II-5)$$

$\varepsilon_0$  : la permittivité du vide ;

$c$  : la vitesse de la lumière ;

$n$  : l'indice de réfraction de film ;

$m^*$  : la masse effective des électrons de conduction ;

$\mu$  : la mobilité ;

$\lambda$  : la longueur d'onde ;

$e$  : la charge électronique.

Puisque les (TCOs) ont des indices proches de 2 dans le visible, le meilleur TCO présentera le plus grand produit de mobilité et de masse effective. Par ailleurs dans de nombreuses applications et en particulier dans les systèmes

d'affichage, il est souhaitable et nécessaire que le film ait une épaisseur minimale afin de conserver une surface aussi lisse que possible. Le paramètre important devient alors la conductivité c'est à dire le produit de la mobilité par la concentration de porteurs. Le tableau-II-1, représente la caractéristique minimale pour un TCO.

Paramètre	Matériaux conducteur transparent
Gap	>3.1 eV (380) nm
Transparence (550) nm	>90% type (n) , > 85% type (p)
Resistivité	>1 <sup>E</sup> -4 Ω-Cm type (n) , >1 <sup>E</sup> -3 Ω-Cm type(p)
Concentration de porteurs	>1 <sup>E</sup> 20 Cm <sup>2</sup> type (n) , >1 <sup>E</sup> 20Cm <sup>2</sup> type (p)
Mobilité	>40Cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup> type(n), >20Cm <sup>2</sup> (Vs) <sup>-1</sup>
Resistance carrée	< 10K Ω / carrée (pour 20nm d'épaisseur )

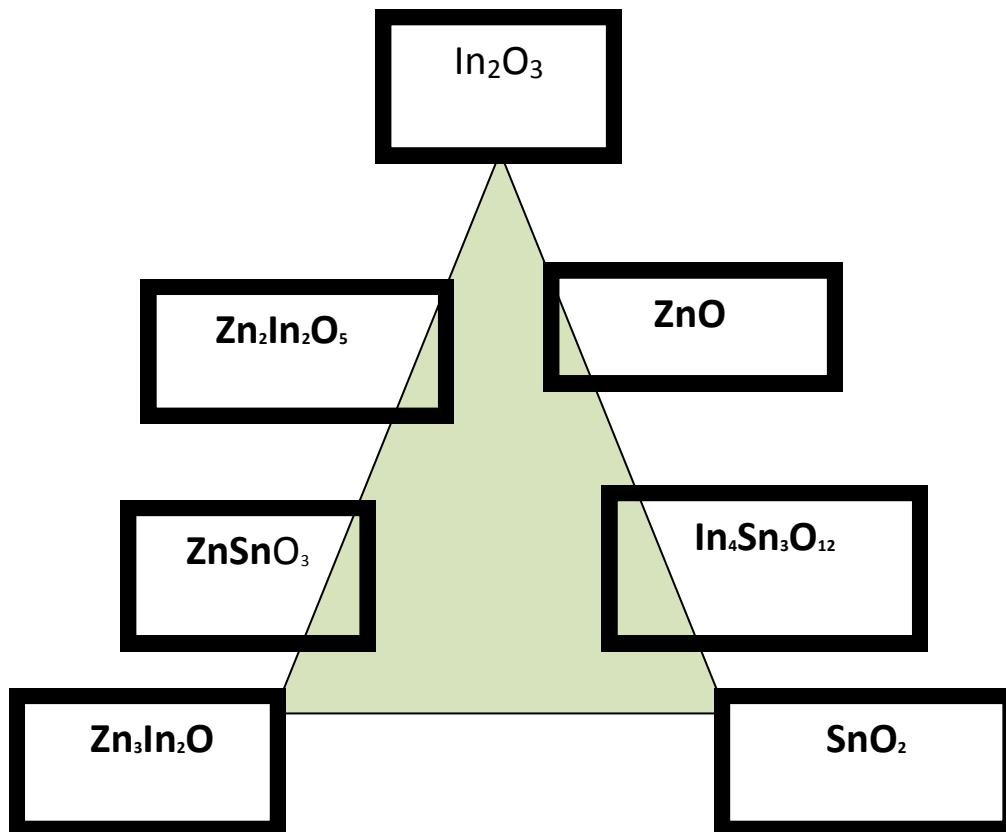
**Tableau II-1 : Caractéristique minimale pour un TCO [8].**

Outre les facteurs susmentionnés, il ya quelques autres facteurs pertinents [2], par exemple: le travail de sortie (l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à partir de la bande de conduction à vide), la stabilité thermique (une certaine plage de températures élevées dans laquelle le TCO montre une résistivité stable, cette température est légèrement au-dessus de la température de dépôt optimisées), la température de dépôt joue un rôle clé dans le cas de substrats flexibles et sensibles à la chaleur, la barrière de diffusion entre le film et le substrat (pour éviter la diffusion de matériaux de substrat dans les films et vice versa à températures de dépôt élevées et post-dépôt des procédés thermiques),

la gravure (gravure facile des films minces TCO est favorisée dans certaines applications), la durabilité chimique (la capacité du TCO pour résister à l'environnement chimique corrosif), la dureté mécanique (résistance aux rayures), le coût de production (y compris le coût des matières premières et le processus de préparation) et la toxicité (supplémentaires doivent encapsuler comme un bouclier pour TCO utilisant élément toxique pour protéger la fuite de matières toxiques dans l'environnement), etc. Le tableau (II-2) présente les propriétés physiques des différents TCO.

Propriétés	Matériaux
Haute transparence	ZnO : F ; Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
Haute conductivité	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn
Faible fréquence du plasma	SnO <sub>2</sub> : F ; ZnO : F
Haute fréquence du plasma	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn
Travail de sortie important, bon contact avec p-Si	SnO <sub>2</sub> : F ; ZnSnO <sub>3</sub>
Faible travail de sortie, bon contact avec n-Si	ZnO : F
Très bon stabilité thermique	SnO <sub>2</sub> : F ; Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
Très bon dureté mécanique	SnO <sub>2</sub> : F
Très bon dureté chimique	ZnO : F
Très bon résistance au plasma d'hydrogène	ZnO : F
Faible température de déposition	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn ; ZnO : B : AG
Faible toxicité	ZnO : F ; SnO <sub>2</sub> : F
Faible coût	SnO <sub>2</sub> : F

*Tableau II-2 : Rapport de qualité entre différents TCOs .*



*Figure II-2 : Les TCOs les plus couramment utilisés comme électrode transparente pour les cellules solaires.*

#### **II.4.1. Facteur de mérite**

En plus de bonnes propriétés optiques et électriques, d'autres critères influencent les choix des matériaux et des méthodes de dépôt. La gravure des couches, le coût de production ou encore la toxicité sont importants. La fréquence de plasma, la dureté des couches et l'adhérence, la tenue thermique et chimique des couches sont également des paramètres essentiels. De nombreuses études ont été menées sur les différentes influences de tous ces paramètres donnant des critères pour diverses applications [9].

Le contrôle des paramètres de la méthode de dépôt est d'une grande importance pour la croissance de films de TCO de haute qualité. Les propriétés physiques du film mince de TCO sont fortement liées à la structure, à la morphologie et à la composition du dépôt. Ces facteurs sont influencés par les paramètres de dépôts des différentes techniques. Pour les TCOs, une grande variété de techniques de dépôt est utilisée. Les TCOs doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. C'est pourquoi, des essais d'évaluation quantitative de la qualité du TCO ont été proposés sous la forme de « figures de mérite » [Hacicke ,1976] dont un exemple est décrit par l'équation de Gordon (II-7) [10] :

Afin de mieux évaluer et comparer la qualité des différentes électrodes transparentes et conductrices, une cette figure de mérite à été défini l'équation (II-6) considérant la transmission optique du visible (T) et la résistance carrée ( $R_{\blacksquare}$ ),

$$\varphi_{tc} = (T^{10} / R_{\blacksquare}) \quad (\text{II-6})$$

$$\frac{\sigma}{\alpha} = - \frac{1}{R_{\blacksquare} \cdot \ln(R+T)} \quad (\text{II-7})$$

$\sigma$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): Conductivité électrique ;

$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) : Coefficient d'absorption ;

$R_{\blacksquare}$ : Résistance carrée

T [%] : Transmission totale ;

R [%] : Réflexion totale.

Le tableau II-3, donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature [11], pour des TCOs dopés obtenus par CVD.

Matériaux	Resistance carrée $\Omega/$	Absorbance dans le visible	Facteur de qualité
ZnO :F	5	0.03	7
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	7.5	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sn	6	0.04	4
SnO <sub>2</sub> :F	8	0.04	3
ZnO :Ga	3	0.12	3
ZnO :B	8	0.06	2
SnO <sub>2</sub> :Sb	20	0.12	0.4
ZnO :In <sub>2</sub>	20	0.2	0.2

*Tableau II-3 : Facteurs de qualité de quelle que TCO.*

Le tableau II-3, met en évidence les facteurs de mérites de quelle que TCO, ainsi leurs résistances carrées, car lorsque l'on parle de caractéristiques électriques des couches constituant une cellule solaire, on indique en général la résistance carrée (Rsq) plutôt que la résistivité ( $\rho$ ) En effet, elle est utilisée pour caractériser un matériau et le comparer avec d'autres matériaux de même type. Lorsque l'on étudie les performances d'une cellule solaire, on s'intéresse plutôt à la (Rsq) des

couches conductrices et des courants que l'on peut obtenir, indépendamment de leurs épaisseurs. , un certain type de TCOs peut avoir une Rsq Plus élevée qu'un autre type de TCO, il sera quand même celui qu'on préfèrera utiliser, si l'on peut en déposer une plus grande

épaisseur, donnant lieu ainsi à une ( $R_{sq}$ ) plus faible, Les propriétés électriques des couches de TCO mesurées sont:

- La résistance carrée ( $R_{sq}$ ), exprimée en  $\Omega /sq$  : cette grandeur est définie comme la résistance d'une surface conductrice carrée d'épaisseur  $d$ , Plus ( $d$ ) est grand, plus  $R_{sq}$  est faible.
- La résistivité ( $\rho$ ), exprimée en  $\Omega/cm$  cette grandeur est une caractéristique intrinsèque au matériau (le TCO). C'est-à-dire que pour un matériau ayant une structure isotrope (ce qui n'est pas le cas de quelques TCO),  $\rho$  est indépendante de l'épaisseur de la couche de l'échantillon.  $\rho$  se déduit de  $R_{sq}$  par l'équation (II.8):

$$\rho = R_{sq} \cdot d \quad (II-8)$$

La concentration ( $N$ ) et la mobilité ( $\mu$ ) des porteurs de charge, (les électrons dans notre cas, car les TCOs sont de type n), exprimées respectivement en  $cm^{-3}$  et  $cm^2/Vs$ : ces deux grandeurs sont les composants de  $\rho$ , avec laquelle ils sont liés par l'équation (II-9):

$$\rho = \frac{1}{Nq\mu} \quad (II-9)$$

q: charge de l'électron  $1.6022 \times 10^{-19}C$ .

## II.5. Mesure de la résistivité électrique et de la résistance carrée

Les résultats des mesures électriques effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ( $I = f(V)$ ). En variant la tension de polarisation de 0 – 20 V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un

ampèremètre. La mesure de la pente de la caractéristique courant- tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm:  $V= R.I$ .

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique). Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes  $L$ , l'épaisseur  $d$  et les sections de la couche conductrice  $S$ ), La résistivité  $\rho$  est reliée à ces paramètres par la relation (II-10).

$$\rho = R \left( \frac{S}{L} \right) = R \left( \frac{w.d}{L} \right) \quad (II-10)$$

Avec :

$\rho$  : la résistivité électrique du film ;

$R$  : la résistance ;

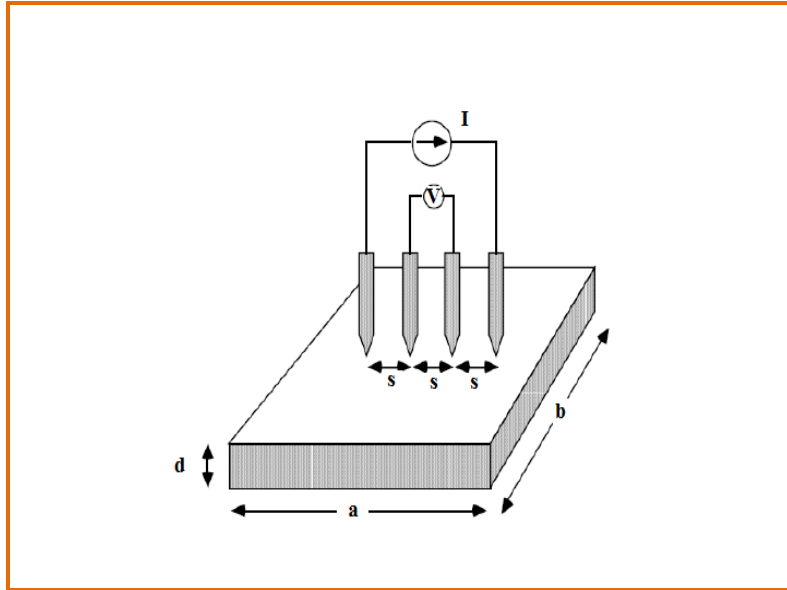
$w$  : la largeur de l'électrode ;

$d$  : épaisseur du film à caractériser ;

$L$  : distance entre les deux électrodes ;

$S$  : la section de la couche conductrice.

Une technique de caractérisation fonctionnelle électrique très courante est la mesure de résistivité  $\rho$  d'un échantillon semi-conducteur. Cette mesure s'effectue habituellement à l'aide d'un dispositif 4 pointes telles que celui décrit sur la figure II-3.



**Figure II-3** : Géométrie d'un montage de mesure de résistivité 4 pointes [12].

Quatre pointes en tungstène séparées par une distance «  $s$  » sont placées à la surface de l'échantillon dont on veut déterminer la résistivité. Les deux pointes externes. Permettent de faire circuler un courant «  $I$  » alors que l'on mesure entre les deux pointes centrales la différence de potentiel «  $V$  ». Si l'échantillon a une épaisseur «  $d$  » telle que ( $d \ll s$ ), la résistivité de l'échantillon est telle que ( $\rho = R_{sq} \cdot d$ ) où  $R_{sq}$  est la résistance carrée (sheet resistance en anglais) dont l'unité est ( $\Omega/\square$ ). Dans les conditions géométriques décrites, la résistance carrée s'exprime par la relation (II-11) :

$$R_{sq} = \frac{\pi}{Ln2} \frac{V}{I} \quad (II-11)$$

La résistivité  $\rho$  peut être abaissée en augmentant  $\mu$  ou  $N$ . Mais augmenter  $N$  signifie également augmenter l'absorption optique des porteurs de charge qui se situe dans le proche infrarouge (IR) et donc, comme on le verra tout au long de ce travail de thèse, diminuer la transparence des couches du TCO dans cette zone spectrale.

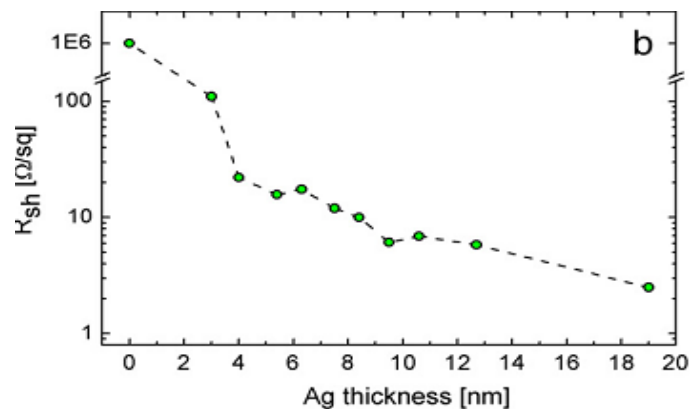
C'est pourquoi on cherchera plutôt à augmenter  $\mu$ , afin de ne pas dégrader les propriétés optiques des couches du TCO en cherchant à améliorer leurs propriétés électriques.

Une série en épaisseur a été déposée, en prenant comme exemple le ZnO, appliquant les conditions "standard" de dépôt, et en augmentant progressivement le temps de dépôt. Le tableau-II-4 récapitule les temps de dépôt (t) utilisés pour les échantillons de cette série, ainsi que les épaisseurs (d) et les résistances carrées (Rsq) mesurées de ces échantillons.

<b>d</b> <b>(nm)</b>	37	85	123	182	232	299	440	930	1370	1910	2440	2990
<b>R sq</b> <b><math>\Omega</math>/sq</b>	6 <sup>E5</sup>	3 <sup>E3</sup>	900	320	195	113	70	18	11	7.5	5.1	4.1

*Tableau II-4 : Résistance carrée du ZnO en fonction de l'épaisseur de l'échantillon [12].*

### II.5.1. Résistance carrée de la couche intermédiaire Ag



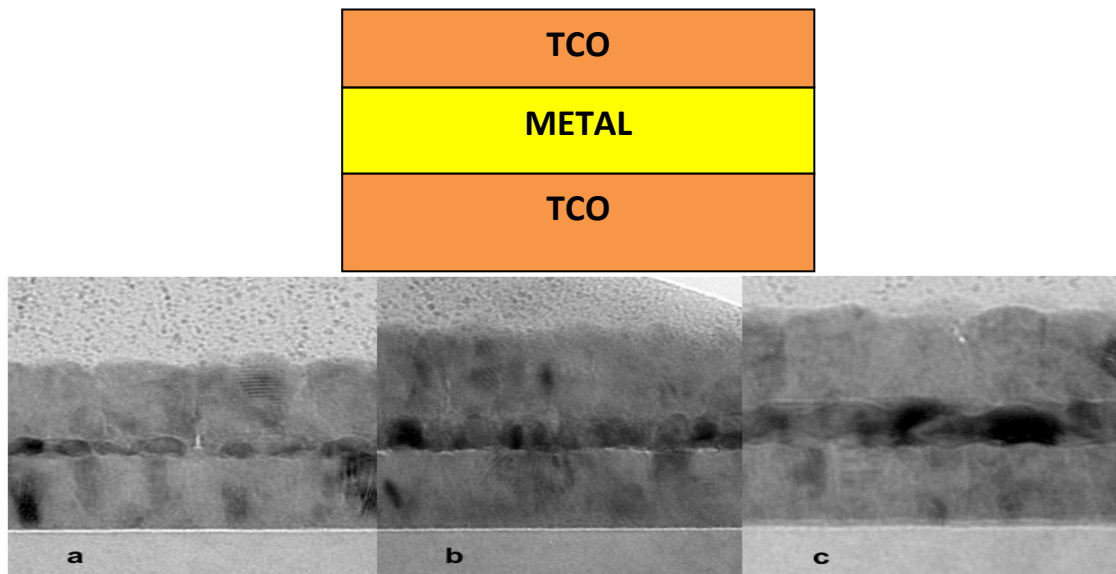
*Figure II-4: Résistance carrée de l'argent en fonction des épaisseurs [13].*

<b>Épaisseur (nm)</b>	3.5	4	5.4	6.5	7.5	8.5	9.5	11	13	20
<b>Resistance (<math>\Omega</math>/sq)</b>	100	20	15	13	14	7	6	8	6	3

*Tableau II-5 : Résistance carrée de l'argent en fonction de l'épaisseur.*

### II.5.2. Résistance carrée dans une électrode multicouche

De façon récente, de nombreux travaux [ 14, 15, ] rapportent l'intérêt des anodes tri-couches (TCO/métal/TCO) dans les composants optoélectroniques. L'insertion d'une couche fine métallique (Ag, Au, Cu ...) entre deux couches d'oxyde (SnO<sub>2</sub>, ZnO ...) a pour but de diminuer la résistance carrée de l'électrode ainsi constituée tout en élargissant la fenêtre de transmission optique dans le visible pour des épaisseurs du TCO et de métal optimal , un modèle parallèle peut être modélisé comme le montre la figure II-5



*Figure II-5 : Coupe verticale par TEM d'une structure multicouche ZnO/Cu/ZnO  
Épaisseur du Cu, (a) 3 nm, (b) 6 nm, et (c) 8 nm [16].*

$$\frac{1}{R_s} = \frac{1}{R_{tco}} + \frac{1}{R_{metal}} + \frac{1}{R_{tco}} \quad (\text{II-12})$$

La résistance carrée équivalente elle est égale à la résistance la plus faible dans le dispositif , d'une certaine manière le métal possède une résistance moins élevé par rapport aux ( TCOs ) , comme le montre le tableau II-6, l'influence de la résistance carrée sur la résistance total du dispositif [17].

<b>Epaisseur des couches ZnO/Ag/ZnO (nm)</b>	<b>Resistance Rsh(Ω/sq) ZnO/Ag/ZnO</b>	<b>Resistance Rsh(Ω/sq) (Ag)</b>
20/6/20	3.01	3.05
20/4/20	9.12	11.4
20/2/20	58	58
30/6/30	2.76	3.05
30/8/30	1.05	2.1
30/4/30	6.4	6.86
30/6/50	3.065	3.05
100/4/100	12.39	11.46

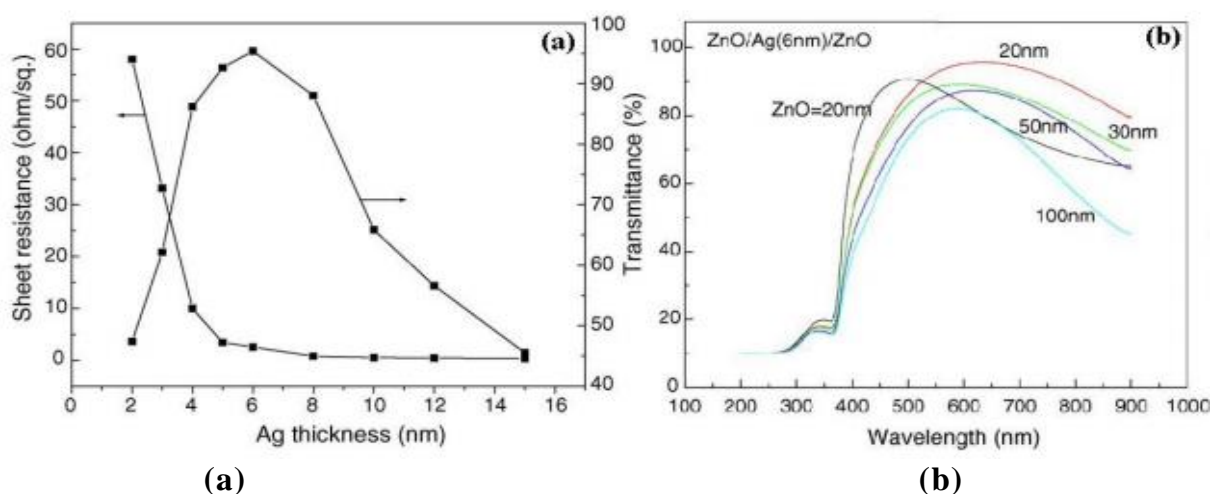
**Tableau II-6 : Résistance carrée de l'argent en monocouche et en tri-couches .**

On distingue clairement que la résistance carrée mesurée du film Ag se rapproche considérablement de celle du dispositif tri-couche, **ZnO/Ag/ZnO**, pour différentes épaisseurs, comme le montre le tableau-II-6, les valeurs des résistances sont pratiquement les mêmes pour les épaisseurs, **20/6/20**, **20/2/20**, **30/6/50**.

La réalisation des électrodes transparentes, et l'optimisation des épaisseurs de l'électrode tri-couche ZnO/Ag/ZnO a donné les résultats suivants:

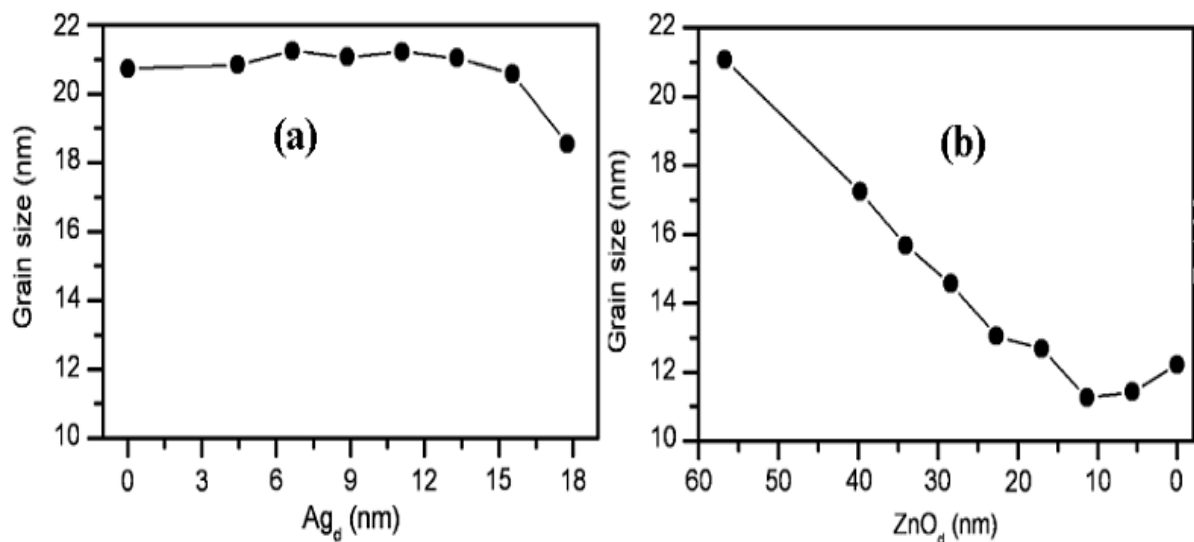
La transmission optique d'un film mince d'Ag est optimale pour une épaisseur de 6 nm. Cette épaisseur correspond aussi à une valeur minimale de la résistance carrée de la couche

- L'augmentation de l'épaisseur de ZnO diminue la transmission (figure II-6-b) et augmente la rugosité de la surface.
- La structure optimale est composée des épaisseurs suivantes : ZnO(20nm)-Ag(6nm)-ZnO(20nm), avec  $R_{\square} = 3 \Omega/\square$  et  $Tr = 95\%$  à 500 nm.



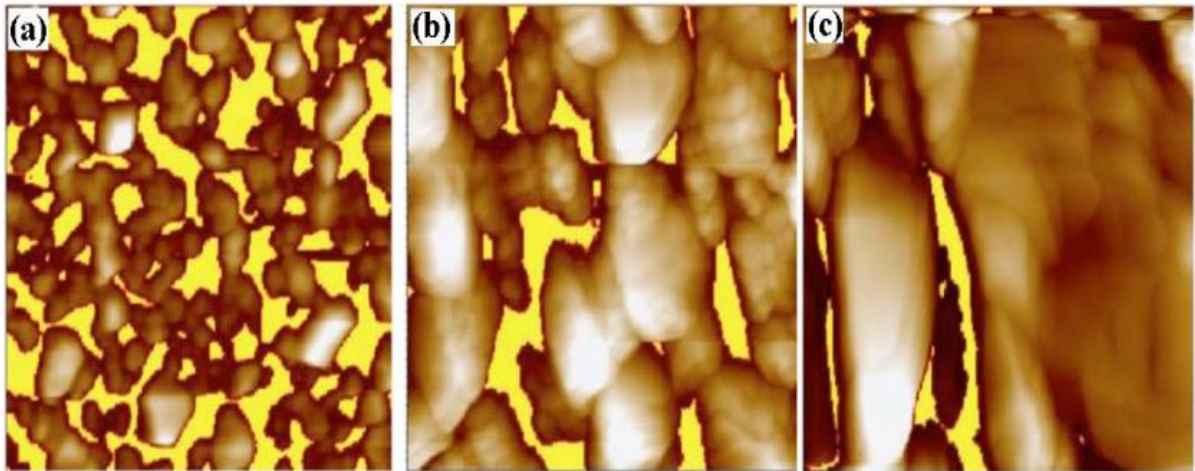
**Figure II-6:** (a) Variation de la  $R_{\square}$  et de la transmission de la structure ZnO(20 nm)-Ag(x nm)-ZnO(20 nm), (b) Transmission de la structure ZnO(x nm)-Ag(6 nm)-ZnO(x nm)[18].

Une étude réalisée ont mis en évidence non seulement l'épaisseur critique pour la couche métallique Ag mais également pour chacune des 2 couches de ZnO. L'optimisation des épaisseurs des différentes couches a permis l'élaboration de la structure suivante : ZnO(56,9nm)-Ag(8,9nm)-ZnO(39,7nm) à partir de mesures électrique ( $R_{\square}$ ) et optique (coefficient de réflexion et de transmission), ainsi que de la variation de la dimension des grains et du gap optique du ZnO efonction de l'épaisseur des couches Ag et ZnO (figure II-7).



**Figure II-7:** Variation de la taille des grains du ZnO dans les anodes ZnO-Ag-ZnO en fonction (a) de l'épaisseur d'Ag, (b) de l'épaisseur de ZnO [18].

Par ailleurs, H. Han et al. [19] ont montré que les variations abruptes de la transmission optique de l'Ag de 8 nm à 12 nm (pour les longueurs d'ondes inférieures à 600 nm) avec l'augmentation de l'épaisseur d'Ag, sont dues aux passages d'une couche granulaire à une couche continue (figure II-8), ce qui limite les phénomènes de diffusion.



*Figure II-8: Images AFM de la surface d'Ag pour une épaisseur: (a) 8nm, (b) 9nm, (c) 12nm [19].*

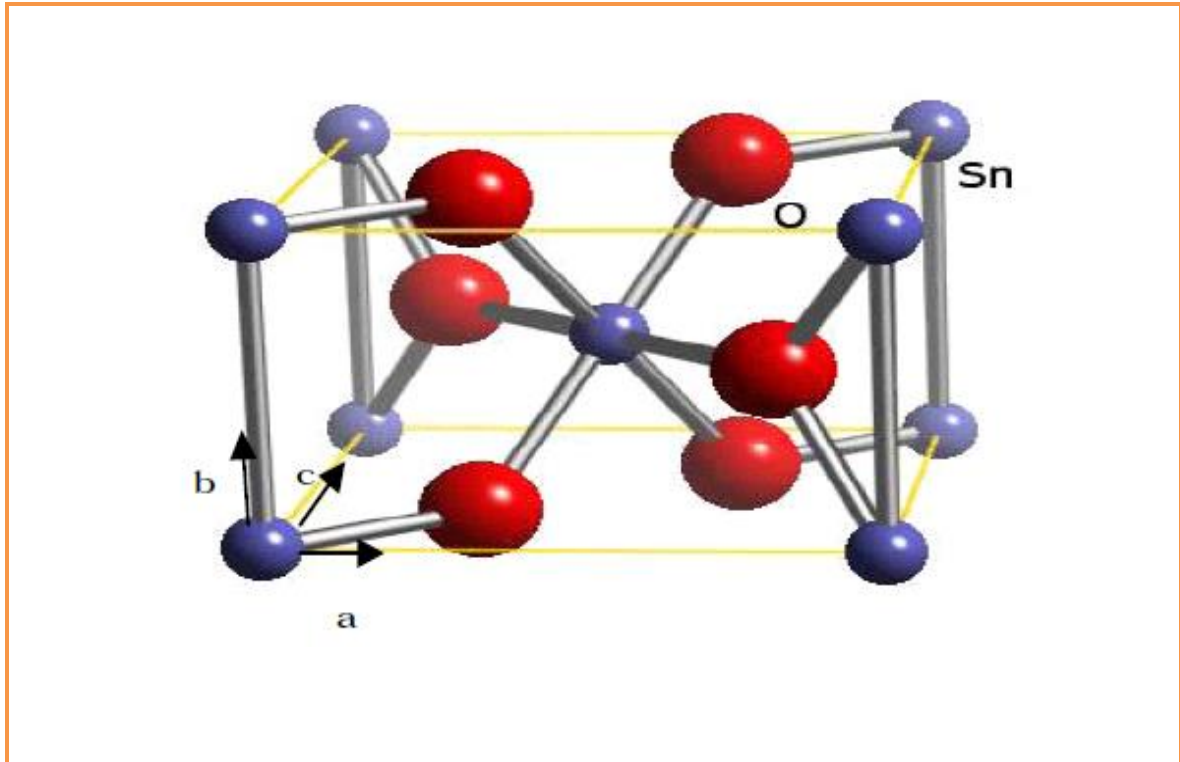
Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons les propriétés fondamentales étudiés dans ce travail, en l'occurrence, l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>).

## **II.6. L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>**

L'oxyde d'étain est un oxyde transparent conducteur de type n. Il a été le premier TCO à être commercialisé [20] , Le SnO<sub>2</sub> est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement ; il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère.

### **II.6.1. Structure cristalline**

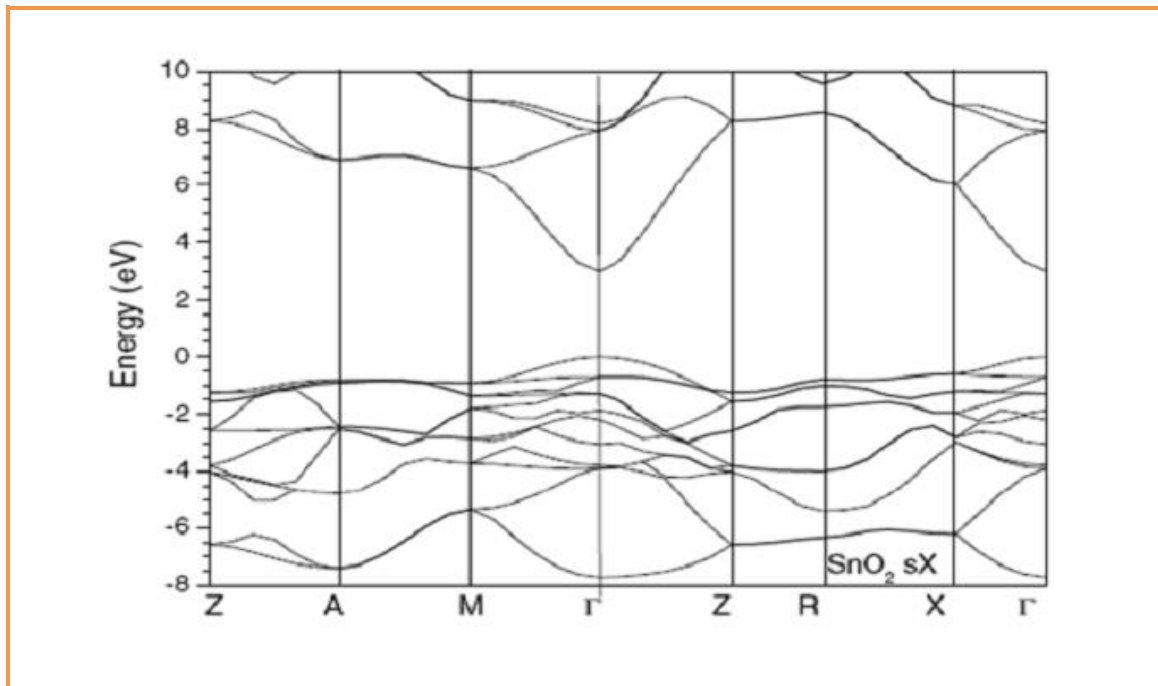
L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> cristallise dans le système tétragonal rutile (figure II-6) représenté avec les paramètres suivants :  $a = b = 4.737 \text{ \AA}$  et  $c = 3.186 \text{ \AA}$ . La maille contient six atomes, quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Dans ce système chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain et tout atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène.



*Figure II-9: Maille élémentaire du SnO<sub>2</sub> (structure rutile)[20].*

## II.6.2. Le gap de SnO<sub>2</sub>

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe. Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement.



*Figure II-10 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain [8].*

### II.6.3. Propriétés électriques

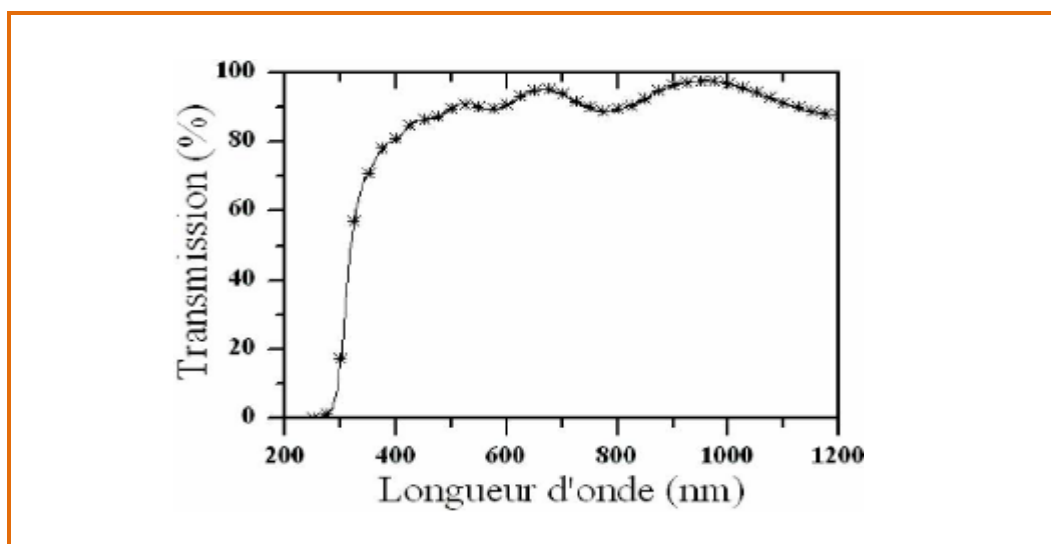
L'oxyde d'étain présente une concentration en électrons libres de l'ordre de  $10^{19}$  à  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ . Celui-ci peut être dopé pour améliorer ses propriétés électriques. Le SnO<sub>2</sub> est dopé principalement avec :

L'antimoine (Sb), le fluor (F), l'arsenic (As) et le niobium (Nb). Le fluor augmente la conductivité de l'oxyde d'étain et n'affecte pas sa transmission dans la gamme du visible [20]. Ceci grâce aux grandeurs proches des tailles des atomes d'oxygène ( $r=0.132$  nm) et du fluor (0.133 nm) ainsi que des énergies de liaisons Sn-F ( $466.5$  k.J.  $\text{mol}^{-1}$ ) et Sn-O ( $527.6$  k.J.  $\text{mol}^{-1}$ ).

### II.6.4. propriétés optiques du SnO<sub>2</sub>

Les propriétés optiques du SnO<sub>2</sub> dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par

celui-ci si l'énergie associée  $E=hc/\lambda$ , est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO<sub>2</sub> d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.



*Figure II-11 : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> [7].*

La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond au seuil de l'énergie d'absorption du film TCO due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

## **II.7.Oxyde de Zinc (ZnO)**

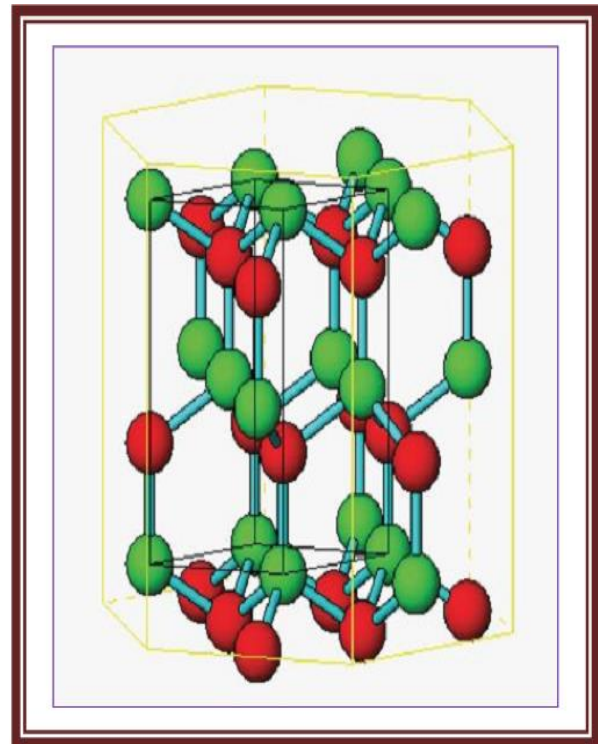
Le ZnO stœchiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant un gap minimal de 3,35 eV. Mais en général, on obtient par les techniques usuelles de

fabrication du ZnO ayant une conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de zinc dans les couches de ZnO. Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels ou interstitiels. Le type de dopant utilisé peut appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique des éléments (B, Al, Ga, In, Ge, ...). Les atomes dopants vont, dans le cas du dopage substitutionnel, remplacer les atomes de zinc du réseau atomique du ZnO, Deux électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe va être cédé dans la bande de conduction. On peut également utiliser des dopants appartenant au groupe VII du tableau périodique des éléments, tel que le fluor. Dans ce cas, les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO, . Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [1].

### **II.7.1. Structure cristalline**

L'oxyde de zinc est un oxyde transparent conducteur du groupe II-VI. Il cristallise sous différentes structures comme le sel gemme, le zinc blende et la Wurtzite (figure II.12). Les films d'oxyde de zinc sont principalement connus sous la structure Wurtzite. Cette structure peut se définir comme un empilement hexagonal d'oxygène ( $a=3,250 \text{ \AA}$ ,  $c=5,205 \text{ \AA}$ ). Les tétraèdres sont liés entre eux par les atomes d'oxygènes et leurs centres sont occupés par un cation  $\text{Zn}^{2+}$ , Les atomes d'oxygène et de zinc se trouvent respectivement dans les positions :  $\text{O}^{2-}$  ( $1/3 ; 2/3 ; z$ ), ( $1/3 ; 2/3 ; 0$ ) avec  $z= 0,38$ .

- Structure hexagonale: Wurtzite
- Groupe d'espace:  $P6_3mc$
- Paramètres:  
 $a=3.25 \text{ \AA}$   $c=5.12 \text{ \AA}$   
 $Zn^{2+}$  ●  $O^{2-}$  ●

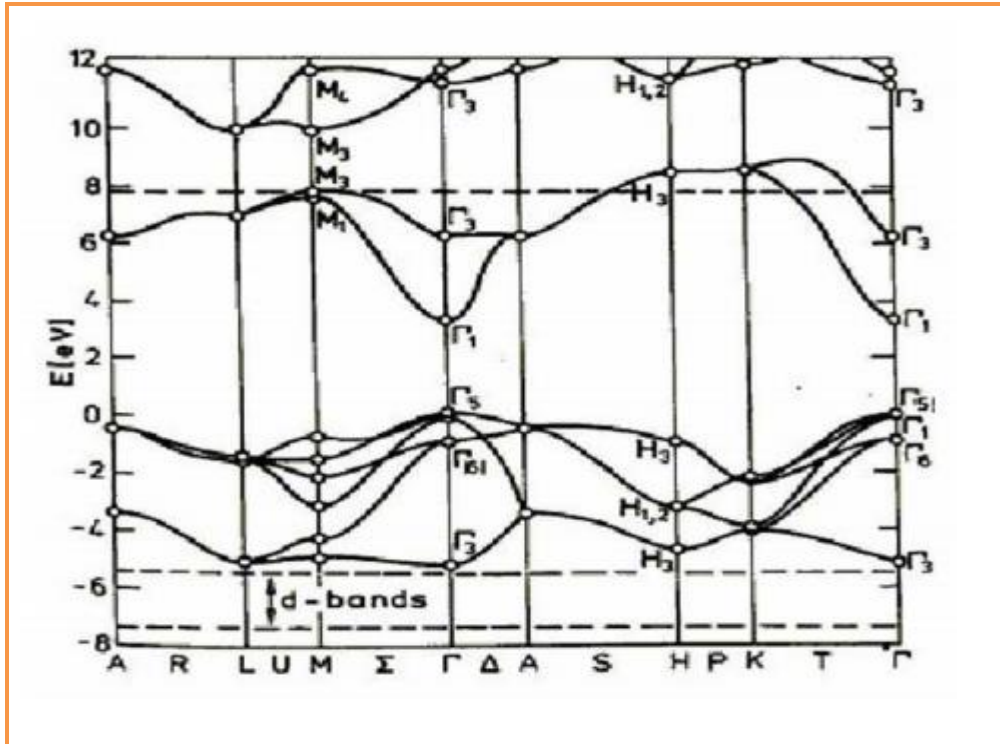


*Figure II-12 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite) [22].*

## II.7.2. Propriétés électriques du ZnO

C'est un semi-conducteur dégénéré de type  $n$ , La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure), Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de  $3,3 \text{ eV}$ , tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à  $3,15 \text{ eV}$  explique le fait qu'une plus

petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.



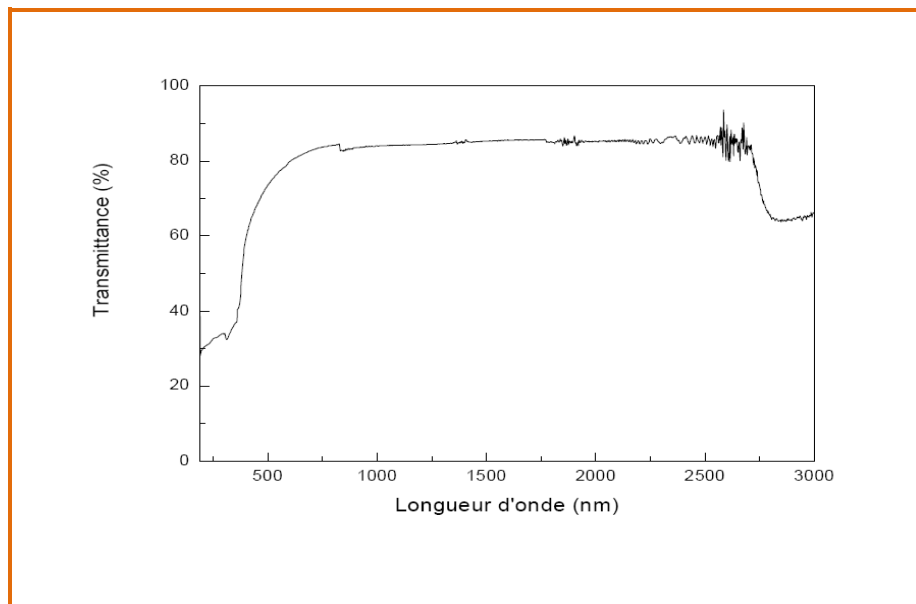
*Figure II-13 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)[22].*

### II.7.3. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes.

La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

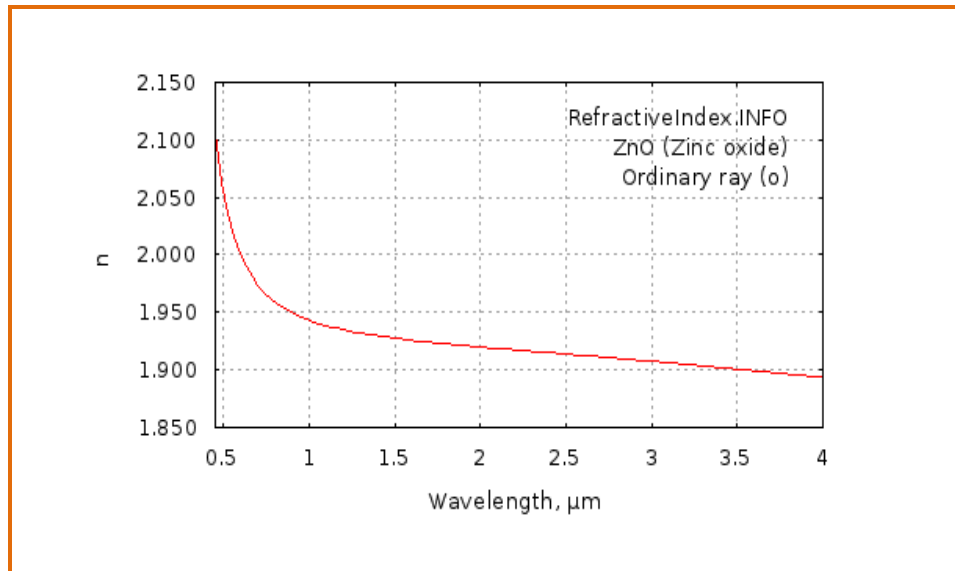
Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite et le schéma ci-dessous montre la variation de transmission optique en fonction des longueurs d'ondes .



**Figure II-14 :** Spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde du ZnO [23].

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [24]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant la longueur de l'onde incidente [25-26].

L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite, la figure II-15 nous renseigne l'indice de réfraction en fonction des longueurs d'ondes incidente .



*Figure II-15 : Variation de l'indice de réfraction du ZnO en fonction de la longueur d'ondes.*

## II.8. Mesure des propriétés optiques

Le domaine de l'optique traite de l'interaction de la lumière avec la matière, Dans la plupart des cas, l'origine physique de cette propriété dépend des caractéristiques microscopiques des matériaux dans lesquels la lumière se propage, comme la nature des atomes le constituant, la structure cristalline, etc. Compte tenu de la grande diversité des propriétés microscopiques de la matière, on s'attend à un très grand nombre de processus d'optique Où  $d$  est l'épaisseur du revêtement et  $T$  la transmission.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(1-T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes.

La caractérisation optique consiste donc à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach [25].

Les techniques présentées dans cette partie nous permettent l'obtention des données suivantes : la transmission totale (TT), la transmission diffuse (TD), le facteur de haze, la réflexion totale (R) et le gap optique des couches (mesurées par un spectromètre muni d'une sphère intégratrice), l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  sont mesurés par ellipsométrie.



*Figure II-16 : Spectromètre muni d'une sphère intégratrice[2].*

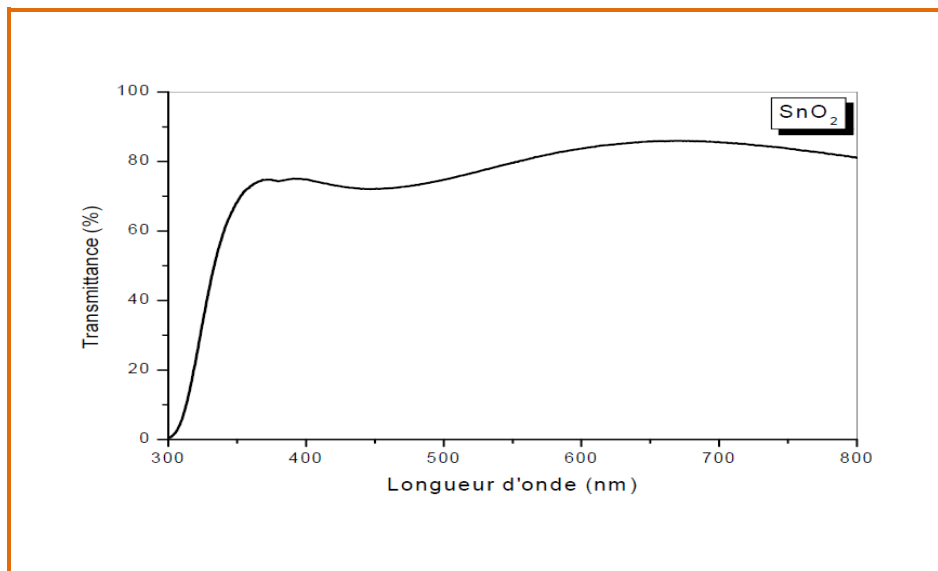
L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur

une surface plane de l'échantillon à analyser [27]. La détermination de ce changement permet d'obtenir les caractéristiques suivantes:

- l'épaisseur de l'échantillon  $d$  ;
- son indice de réfraction  $n$  ;
- son coefficient d'extinction  $k$ .

### II.8.1. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche (figure II.17) on peut effectuer un calcul théorique pour le coefficient d'absorption «  $\alpha$  » ayant le coefficient d'extinction «  $k$  » du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer.



**Figure II-17.** Spectre typique de transmittance d'une couche mince de TCO déposée par spray ultrasonique [6].

$$T = e^{-\alpha d} \quad (II - 13)$$

Si on exprime la transmittance  $T$ , en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (II - 14)$$

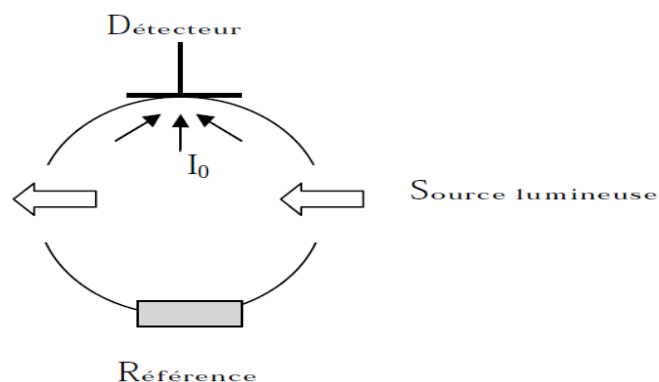
Où  $d$  est l'épaisseur du revêtement.

## II.8.2. Mesure de la réflexion et de la transmittance

Les mesures optiques de la réflexion et de transmission des couches élaborées peuvent être réalisées en utilisant une sphère intégrante. Cette technique utilise une source lumineuse associée à une sphère creuse avec une paroi couverte d'un revêtement diffusant blanc. La sphère est dotée à l'intérieur d'un capteur qui transmet la quantité de la lumière transmise ou réfléchié par l'échantillon (lumière piégée par la sphère) [20].

### - 8.2.a. Mesure de la référence

La mesure de la réflexion se fait en plaçant la référence sur l'ouverture latérale de la sphère. Le spectre  $I_0$  sera enregistré par le détecteur.



*Figure I-18 : Mesure de la référence. [20].*

### - 8.2.b. Mesure du noir (dark)

Le spectre qui correspond au noir (dark) se fait en plaçant l'échantillon sur l'ouverture latérale de la sphère et la référence sur l'ouverture arrière. Le spectre  $I_1$  qui correspond au noir (dark) sera enregistré par le détecteur.

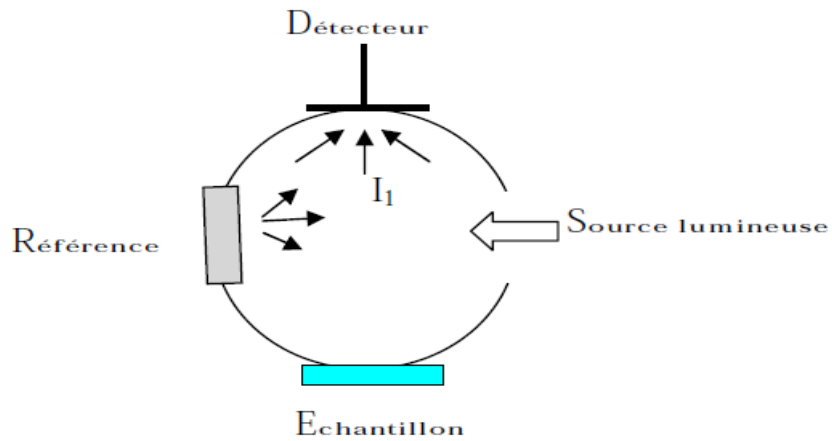


Figure II-19 : Mesure de noir.

- **8.2.c. Mesure de la réflexion de l'échantillon**

Le spectre de la réflexion  $I_2$  est obtenu en plaçant la référence sur l'ouverture latérale de la sphère et l'échantillon sur la face arrière. La réflexion de l'échantillon se calcule en utilisant le rapport entre les spectres  $I_0$ ,  $I_1$  et  $I_2$

$$R = \frac{I_2 - I_0}{I_1 - I_0} \quad (\text{II} - 14)$$

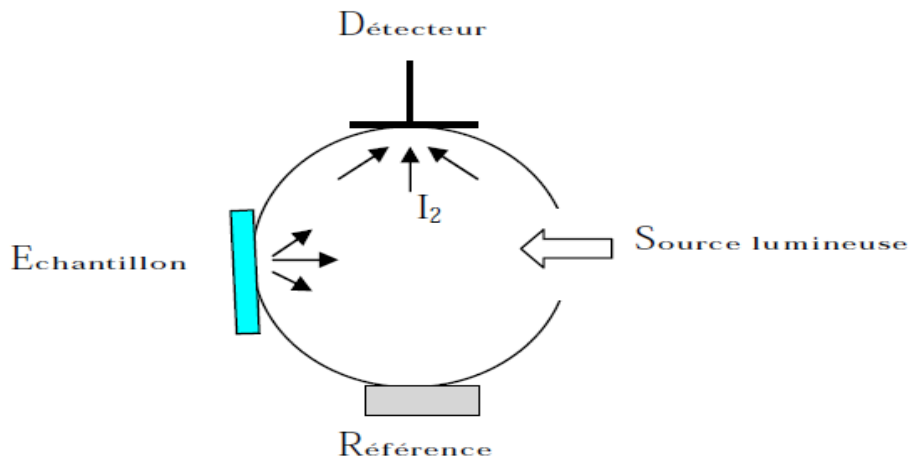


Figure II-20: Mesure de la réflexion.

### - 8.2.d. Mesure de la Transmission

Le calcul de la transmission se fait par le ratio des spectres  $I_0$ ,  $I_1$  et  $I_3$ .

$$R = \frac{I_3 - I_0}{I_1 - I_0} \quad (\text{II} - 15)$$

-+La mesure de la transmission de l'échantillon se fait en plaçant ce dernier à l'ouverture de l'entrée de la sphère et la référence à l'ouverture arrière, comme le montre le schéma de la figure (II-21).

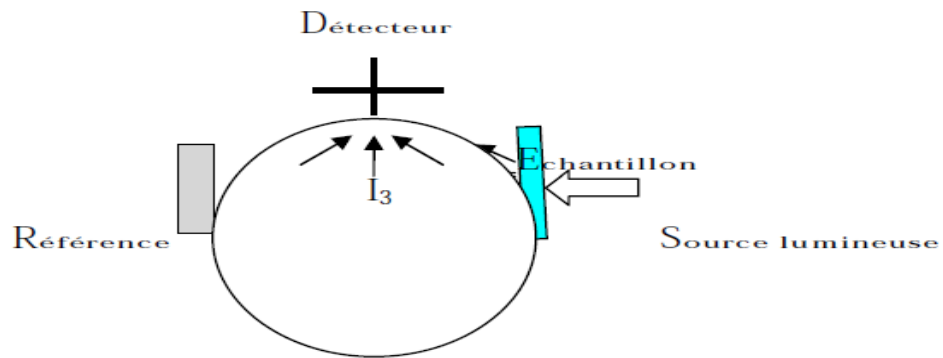


Figure II.21: Mesure de la transmittance.

## II.9. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante :

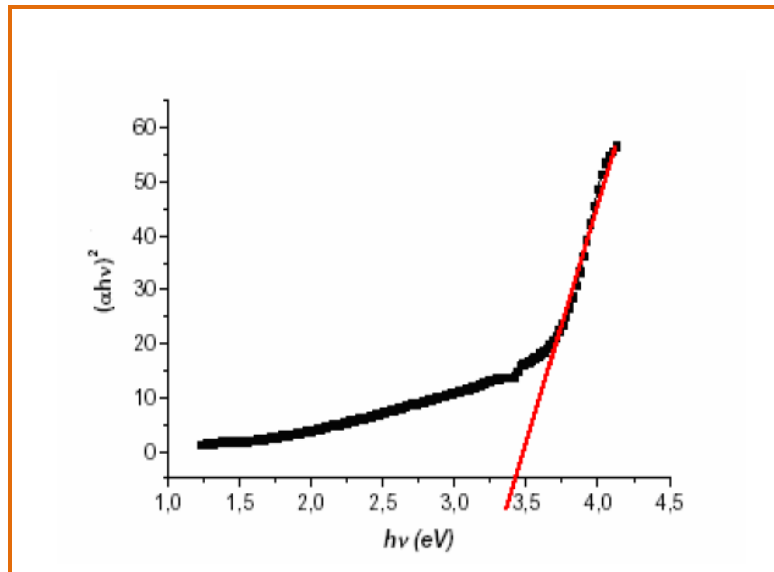
$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II} - 16)$$

A : constant ;

$E_g$  [eV] : gap optique ;

$h\nu$  [eV] : l'énergie d'un photon ;

En balayant tout le domaine d'énergie on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon,  $E = h\nu$  (sachant que :  $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$ ) et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$ , (Figure II-22) :



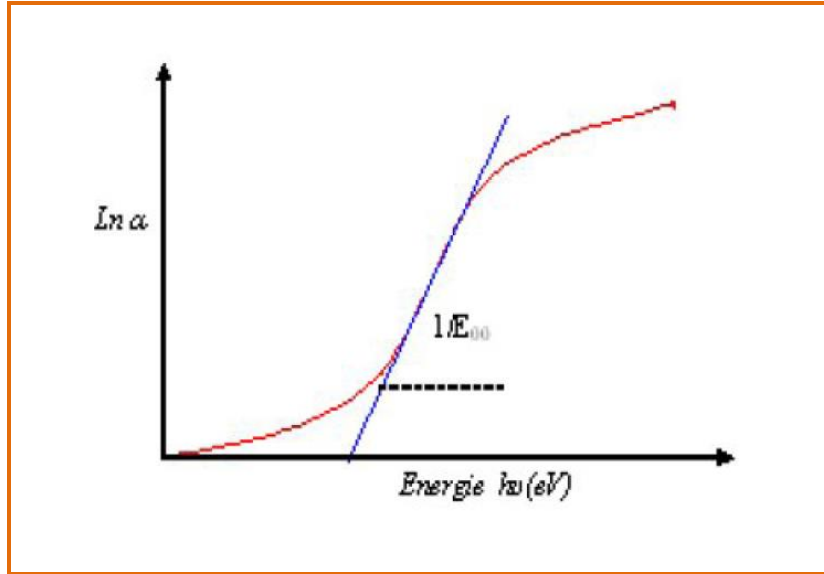
**Figure II-22:** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$  pour une couche mince de ZnO [1].

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad (\text{II} - 17)$$

En traçant «  $\ln \alpha$  » en fonction de  $hv$  (figure. II.23), on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_{00}$  :

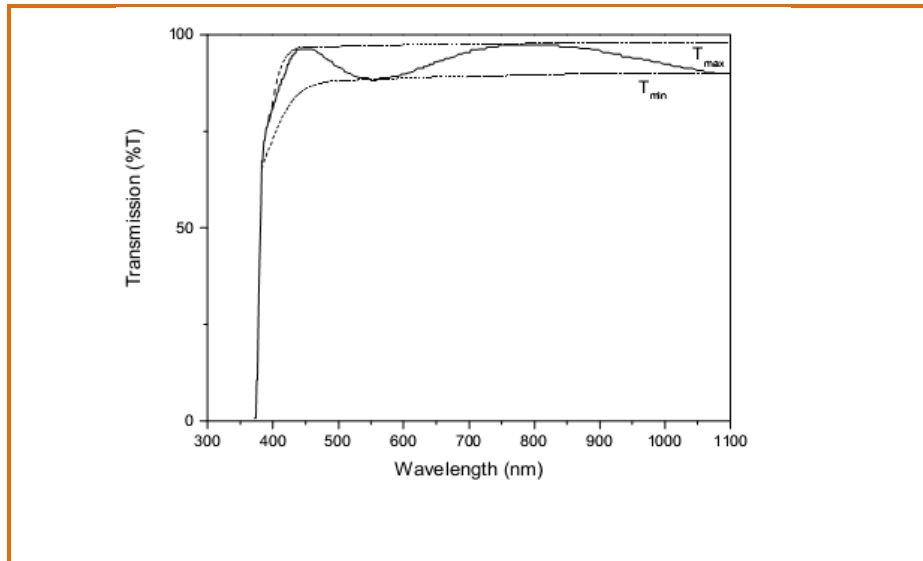
$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv}{E_{00}} \quad (\text{II} - 18)$$



**Figure II-23 :** Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de ZnO [1].

## II.10. Optimisation de l'épaisseur et du coefficient d'absorption d'un TCO (ZnO)

Une condition fixée par l'équation (II-17) pour une analyse et un calcul théorique du coefficient d'absorption en fonction d'une épaisseur optimale qu'on devra obtenir dans notre calcul on prenant comme exemple de calcul un film de ZnO on pourra, notre étude repose essentiellement sur la transmission optique, la figure-II-24, montre le spectre de la transmission optique d'un film de ZnO dans l'intervalle de longueur d'onde de 300-1100 nm, ainsi on distingue une grande transparence dans le domaine du visible, une moyenne de 95 % de transmission contrairement au domaine de l'ultra violet au dessous de 380nm où il y a aucune transmission optique.



**Figure II-24 :** Spectre de transmission du ZnO [28].

Le cas d'un échantillon constitué d'un seul composant. Une de ces méthodes est celle de la ligne de base, dans cette méthode, le spectre du corps à étudier dans la région où l'absorption est minimum et maximum à la longueur d'onde  $\lambda$  (Figure-II-24). Une ligne de base est dessinée entre  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .

Après détermination de l'indice de réfraction ( $n$ ), elle peut être calculée à partir des minima et des maxima du spectre de transmittance en utilisant la relation (II-19) [28].

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2 [\lambda_1 n(\lambda_1) - \lambda_2 n(\lambda_2)]} \quad (\text{II-19})$$

Où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $n(\lambda_1)$ ,  $n(\lambda_2)$  les longueurs d'onde maximal et minimal adjacentes et les indices de réfraction correspondants

Pour une valeur des longueurs d'onde,  $\lambda_1 = 800 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 1100 \text{ nm}$ , nous obtenant une épaisseur du film [28] :

$$d = 520 \text{ nm}$$

# Référence bibliographiques

## Chapitre II

---

- [1] F. YNINEB, thèse de magister, université MENTOURI Constantine, (2010).
- [2] O. BOUSSOUM, thèse de magister, université MOULOUD MAMMERI Tizi-Ouzou, (2011).
- [3] [www.nanomarkets.net](http://www.nanomarkets.net).
- [4] S.GUITOUNI, thèse de magister, université MENTOURI Constantine, (201).
- [5] B.S. JEONG , *Solid-State Electronics* 47, pp. 2275–2278, (2003).
- [6] M.MADANI, Thèse Magister en physique, université ABOU-BAKR BELKAID, Tlemcen, (2006).
- [7] A.TAABOUCHE, thèse de magister, université MENTOURI Constantine, (2010).
- [8] A.KHAN, thèse de doctorat , université de GRENOBLE, (2006).
- [9] K. BADEKER, , *Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds*», *Ann. Phys*, p22, 749, (1997).
- [10] J. GARNIER, Thèse de Doctorat , école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, (2009).
- [11] D. VAUFREY, *Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures*.
- [12] S.FAYÏ, thèse de doctorat , école polytechnique de LAUSANNE, (2003).
- [13] I.CRUPI, S.BOSCARINO, V.STRANO, S.MIRABELLA, F.SIMONE, A.TERRASI, *optimization of ZnO :Al/Ag/ZnO :Al, structure for ultra-thin high-performance, Thin Solid Films*, 4432-4435, (2012) .

- [14] J. A. JEONG, H. K. KIM, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 p1801-1809, (2009).
- [15] A. Klöppel, W. Kriegseis, B.K. MEYER, A. SCHARMANN, C. DAUBE, J. Stollenwerk, J. Trube, *Thin Solid Films* 365 139 -146, (2000).
- [16] K. SIVARAMAKRISHNAN, *Zinc Oxide Transparent Thin Films For Optoelectronics*, P 57 , (2011) .
- [17] D.R. SAHU , J.L HUAN, *Thin Solid Films* 515 p 876–879, (2006).
- [18] M.CHAKAROUN, *thèse de doctorat, université de Limoge*, (2010).
- [19] H. HAN, N. D. Theodore, T. L. Alford, *J. Appl. Phys.* P 103, 013708 (2008).
- [20] K. LAGHA-MENOUR, *Thèse doctorat, université, MOULOUD MAMMERI, Tizi-Ouzou*, (2011).
- [21] E. ELNGOVAN *et al/ Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, (2004).
- [22] H. BENELAMDJET, *thèse de doctorat, université, MENTOURI, Constantine* (2011).
- [23] N. BOUHSSIRA, *thèse de magister, université MONTOURI, Constantine* (2005).
- [24] M. L. KAHN, M. MONGE, E. SNOECK, A. MAIONNAT, B. CHAUDRET, *Small* ,1,p 221, (2005) .
- [25] E.M. BACHARI, G. BAUD, S. BEN AMOR, M. JACQUET, *Thin Solid Films*, 348, 165 (1999).
- [26] H. MOUALKIA, *thèse de doctorat, université MENTOURI , Constantine , 2010* .
- [27] L. ESCOSURA, E. GARCIA- CAMERERO, F. ARJORA, F. RUEDA, *Solar cells* 11 P 211 (1984) .
- [28] GÜMÜ, O. M. OZKENDIR, H. KAVAK, Y. UFUKTEPE, *journal of optoelectronic and advanced materiel* , p. 299 - 303 , (2006).



# Chapitre III

Simulation d'une électrode Tri-couches

---



## **Introduction**

De nombreuses problématiques industrielles exigent des techniques de simulation innovantes. Depuis les années 70, la simulation numérique est un des moteurs de l'innovation scientifique et industrielle. Une meilleure compréhension des phénomènes physiques et leur prise en compte en amont du processus de définition des produits ont abouti à l'amélioration des performances, de la durée de vie et des coûts de possession. Depuis 1998, COMSOL répond à ces attentes en apportant une solution innovante et pluridisciplinaire. Elle combine puissance et souplesse pour simuler des applications impliquant une ou plusieurs phénomènes physiques. Avec des possibilités de couplage illimitées dans l'optique d'aider les organismes industriels et de recherche innovants.

## **Description**

COMSOL Multi Physique (ex : FEMLAB) est un logiciel d'analyse et solveur par éléments finis, qui a diverses applications en physique et en ingénierie en particulier les phénomènes couplés, ou multiphasiques. COMSOL MultiPhysique offre aussi une vaste et bonne gestion d'interface MATLAB et ses boîtes à outils pour une grande variété de programmation et de post procédures possible. Une interface similaire est offerte par COMSOL Script. Les paquets sont multi plateformes (Windows, Mac, Linux, Unix.) En plus de la physique classique à base d'interfaces utilisateur, COMSOL Multi Physique permet également d'entrer dans des systèmes couplés d'équations aux dérivées partielles (EDP) ; elles peuvent être saisies directement ou en utilisant la soi-disant forme faible. COMSOL a été lancé par les étudiants diplômés à Germund Dahlquist reposant sur des codes mis au point pour un cours universitaire à l'Institut royal de technologie (KTH), à Stockholm, en suède

## **III.I. Modules**

Plusieurs modules spécifiques à l'application sont disponibles pour COMSOL Multi Physique:

- AC/DC Module ;
- Acoustiques Module ;
- CAD Import Module ;
- Chemical Engineering Module;

- Structural Mechanics Module
- Earth Science Module;
- Heat Transfer Module ;
- Material Librai;y;
- MEMS Module ;
- RF Module.



*Figure III-1: Interface du logiciel COMSOL Multiphasique [1].*

### **III.1.1. AC/DC Module**

Ce module simule les composants électriques et les dispositifs qui dépendent de l'électrostatique, Magnétostatique et électromagnétique quasi-statique applications, en particulier associée à d'autres physiques. Se compose d'interfaces est spécifique pour les applications de machines tournantes et circuits SPICE listes importation.

### **III.1.2. Acoustique Module**

Contient l'application des modes et limites des paramètres pour la modélisation de la propagation acoustique dans les solides et les liquides stationnaires. Aussi les modèles d'applications en aérodynamique des fluides.

### **III.1.3. CAD import Module**

Facilite la lecture de la plupart des standards de l'industrie CAD formats, y compris dans les forfaits ajoutés à l'appui des formats de fichiers pour certains programmes de CAO géométrie noyaux.

### **III.1.4.Module de génie chimique**

Analyse CFD et masse et bilans d'énergie couplée à la cinétique des réactions chimiques. Intègre une multitude de modèles d'application pour le domaine des transports, y compris les phénomènes de transport ionique et la diffusion multi composant.

### **III.1.4.Module des sciences de la Terre**

Modèles simples et processus couplés à des phénomènes géologiques et environnementaux en particulier autour de la surface. Idéal pour les milieux poreux couplés à d'autres flux tels que la physique Poroelasticity.

### **III.1.5.Module transfert de chaleur**

Composé d'application avancée de l'analyse des modes de transfert de chaleur par conduction, convection et rayonnement. Utilisés pour applications industrielles comme l'électronique de refroidissement et l'ingénierie de processus.

### **III.1.6.Matériel Bibliothèque**

Base de données interne, plus de 2500 matériaux et 20000 propriétés. La base des données contient la température dépendance des propriétés électriques des matériaux, et les propriétés des matériaux solides (données Mat Web). Il s'agit d'une base de données consultable de plus de 59.000 fiches de données de matériaux, des informations sur les polymères thermoplastiques et les thermodurcissables , la

bibliothèque peut également accepter les fichiers générés par la base de donnée , les métaux et autres matériaux d'ingénierie.

### **III.1.7. Module MEMS**

Représente les processus couplés en micro électromécaniques et dispositifs micro fluidiques. Multi-physiques Incorpore à des Couplages spécifiques pour des applications telles que électromotrice débit, film d'amortissement, piézo-électricité et fluide-structure interaction.

### **III.1.8. Module RF**

Caractérise les champs électromagnétiques, les courants et les vagues pour les RF, micro-ondes, optiques et autres dispositifs à haute fréquence. Permet de vastes post-traitements tels que les analyses en champ lointain.

### **III.1.9. Module Mécanique des structures**

Effectue les analyses classiques des déformations avec Multi Physiques capacités. Comprend des modèles non linéaire, grandes déformations et des capacités de contact.

## **III.2. Procédure de simulation**

Les étapes essentielles de conception d'un modèle en utilisant COMSOL Multi Physiques sont :

- Utilisation d'une physique prédéfinie ;
- Implémentation et résolution d'un modèle Multi Physiques ;
- Définition de propriétés physiques dépendant de la solution recherchée ;
- Analyse temporelle.

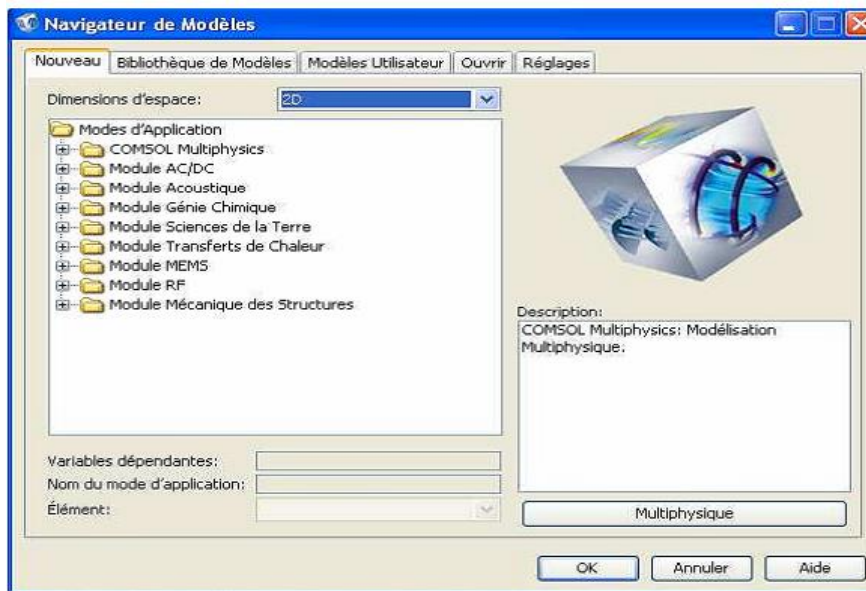
Les étapes de construction d'un modèle comprennent notamment :

- Définition de la géométrie ;
- Définition de la physique et des conditions aux limites ;
- Maillage ;
- Résolution ;
- Post-traitement et analyse des résultats.

Sauf dans quelques cas spécifiques, il est particulièrement difficile de mettre en œuvre des modélisations analytiques lorsque des phénomènes d'interaction doivent être pris en compte, tels que les interactions entre une source lumineuse et un matériau qui présente des propriétés optiques. Il faut alors avoir recours à des modélisations numériques. Par la suite nous présentons l'utilisation du logiciel COMSOL Multi Physique.

### III.2.1.Chargement du logiciel

Double-cliquer sur l'icône de COMSOL Multi Physiques pour lancer le logiciel. La fenêtre du model Navigateur s'ouvre.



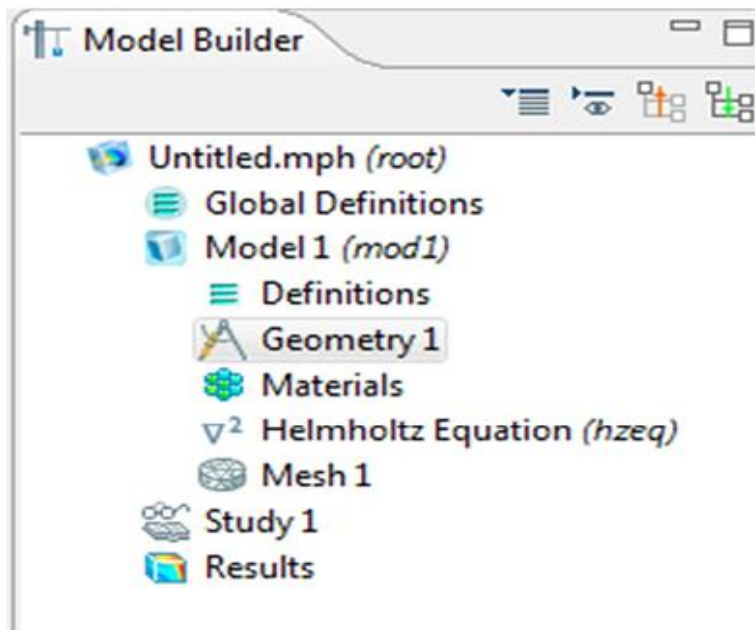
*Figure III-2 : La fenêtre du Model Navigateur Structure [1].*

### III.2.2.Choix du mode d'application

Ce modèle commence par le choix de la dimension géométrique et d'un (ou plusieurs) mode d'application dans la fenêtre Model Navigateur qui s'ouvre lorsqu'on lance le logiciel COMSOL Multi Physique. Pour traiter le problème de la propagation d'une lumière incident sur un matériau, nous avons choisi de travailler en trois dimensions.

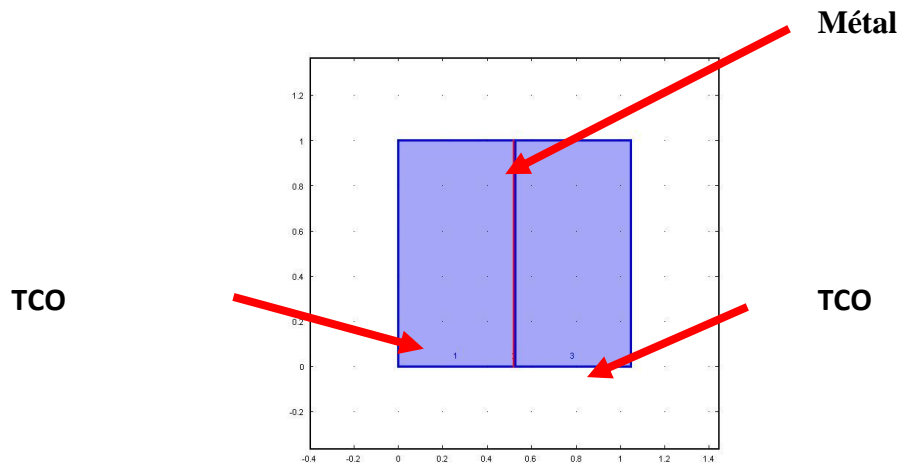
### III.2.3.Définition de la géométrie

Une fois le mode choisi, l'interface graphique s'ouvre. On doit d'abord commencer par déterminer la géométrie du problème qui définit concrètement l'espace ou l'on doit résoudre notre problème, la figure ci-contre montre l'interface de travail qui nous permet d'obtenir la géométrie voulue et les équations.



*Figure III-3 : Interface de définition graphique [1].*

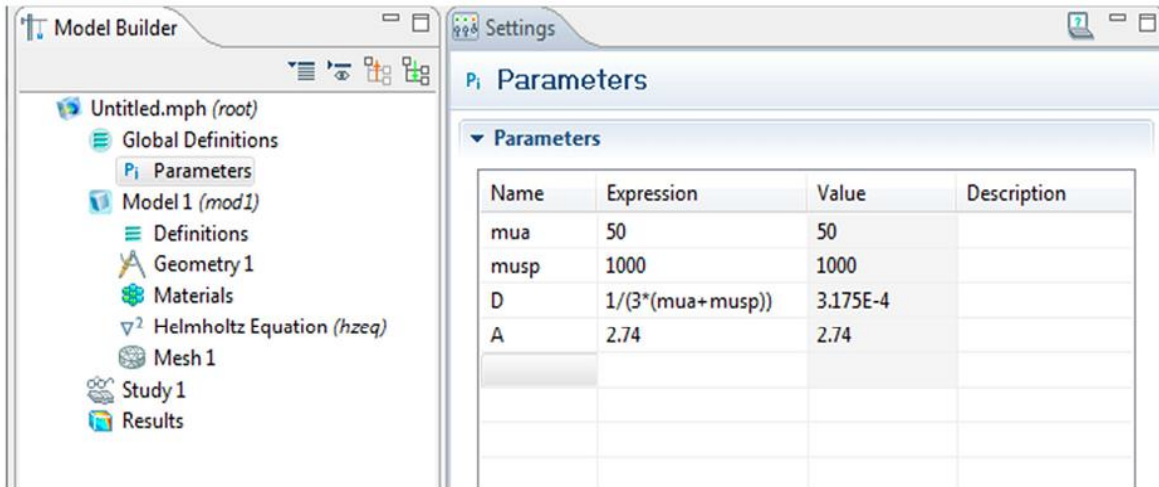
Pour l'exemple traité, on a pris une géométrie cubique pour représenter la forme de l'électrode multicouche avec les différentes couches qui la compose, TCO, Métal, TCO.



*Figure III-4 : Exemple d'élaboration de la géométrie.*

Une fois la géométrie créée, il existe pour le logiciel des sous domaines qui correspondent à des portions de l'espace initial. Dans l'exemple traité, l'espace initial est de dimension trois et les sous domaines définis par la géométrie sont l'espace compris à l'intérieur du milieu. Les équations et les conditions initiales sont définies sur les sous domaines de la géométrie, de même pour les conditions aux limites.

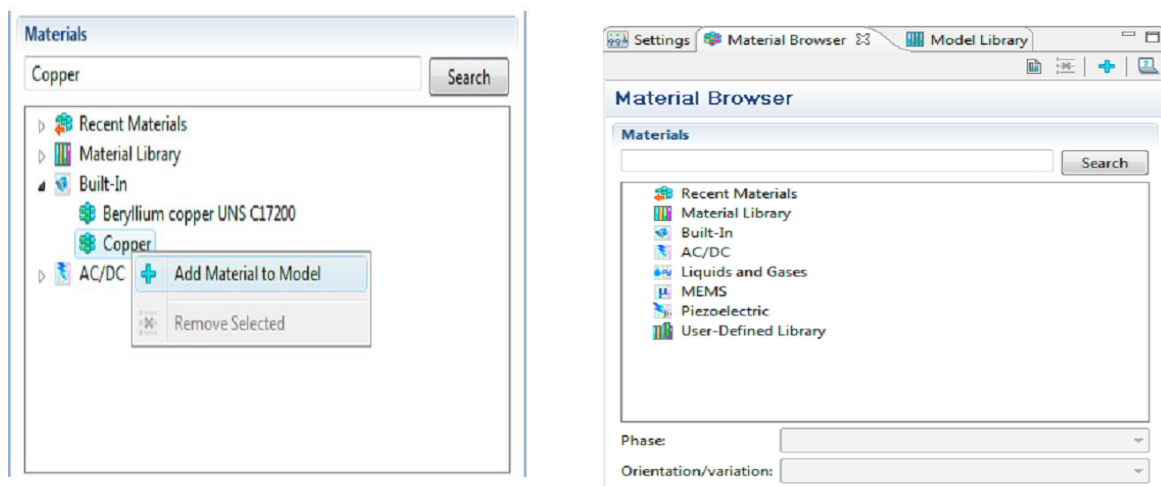
Afin de faciliter d'éventuelles modifications du modèle existant, il est préférable de regrouper tous les paramètres constants dans le tableau Constants accessible à partir du menu Options. Lorsque l'on remplit les différents champs par exemple le coefficient d'absorption d'un matériau on utilise alors les noms des paramètres au lieu de leurs valeurs. Cela permet, lorsque l'on souhaite changer la valeur d'un paramètre, de faire une seule fois la modification dans le tableau Constants au lieu de modifier la valeur dans chaque fenêtre où le paramètre apparaît, au risque d'en oublier.



*Figure III-5 : Domaine de paramétrage des constantes [1].*

### III.2.4. Matériaux

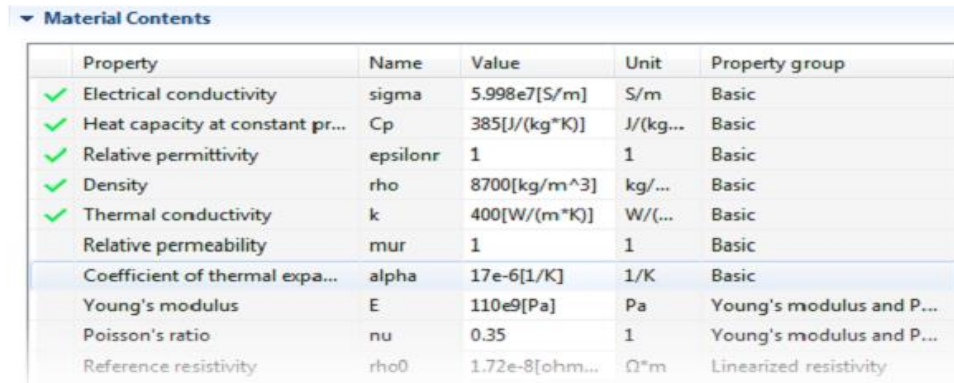
Une large gamme de matériaux sont disponible sur COMSOL, aussi le logiciel offre la possibilité de créer un matériau en lui associant toutes les caractéristiques et les propriétés nécessaires disponible dans la littérature



*Figure III-6 : Domaine choix et création des matériaux [1].*

### III.2.5. Propriété des matériaux

Le logiciel COMSOL permet de visualiser les propriétés standard, optiques, électriques, et mécaniques du matériau, aussi on pourra ajouter aisément d'autres propriétés qui ne figurent pas dans le logiciel. Figure.III.7, montre l'interface des propriétés de chaque matériau :



Property	Name	Value	Unit	Property group
✓ Electrical conductivity	sigma	5.998e7[S/m]	S/m	Basic
✓ Heat capacity at constant pr...	Cp	385[J/(kg*K)]	J/(kg...	Basic
✓ Relative permittivity	epsilon_r	1	1	Basic
✓ Density	rho	8700[kg/m^3]	kg/...	Basic
✓ Thermal conductivity	k	400[W/(m*K)]	W/(...	Basic
Relative permeability	mu_r	1	1	Basic
Coefficient of thermal expa...	alpha	17e-6[1/K]	1/K	Basic
Young's modulus	E	110e9[Pa]	Pa	Young's modulus and P...
Poisson's ratio	nu	0.35	1	Young's modulus and P...
Reference resistivity	rho_0	1.72e-8[ohm...	Ω*m	Linearized resistivity

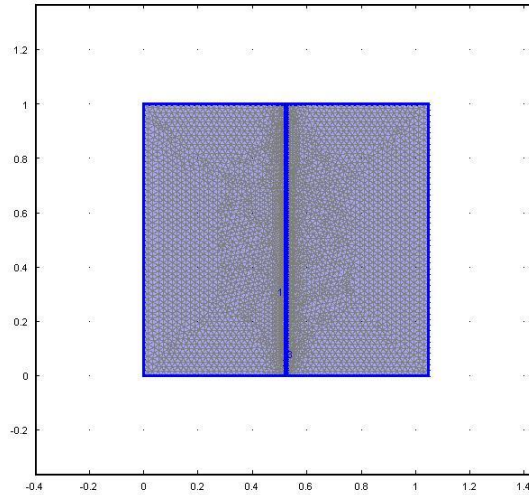
Figure III-7 : domaine de configuration des propriétés du matériau [1].

### III.2.6. Maillage

Le maillage correspond à la discrétisation spatiale de la géométrie en volumes élémentaires (appelés mailles) définis par des points (appelés nœuds). Ces nœuds constituent les connexions entre les mailles. Le maillage est réalisé automatiquement par le logiciel. L'algorithme prend pour point de départ les éléments de la géométrie et crée des nœuds supplémentaires jusqu'à satisfaire des critères prédéfinis comme le nombre de mailles ou la taille maximale des mailles. On peut utiliser les tailles prédéfinies (extra grossier, grossier, normal, fine, extra fine...) par le logiciel ou agir sur les paramètres de génération du maillage, soit au niveau global, soit sur chaque élément de

la géométrie, dans la fenêtre paramètre de maillage quadratique du menu maillage.

Dans notre cas on a choisi le maillage quadratique (extrêmement fin) sur tout le domaine a fin d'obtenir des amplitude considerablement élevé ,la figure III-8 montre le maillage de notre dispositif



**Figure III-8 :** Exemple d'une représentation du maillage d'une électrode.

Différents paramètres doivent être introduits qui sont nécessaire afin de réaliser notre simulation , ainsi les constantes physique et diélectrique pour les matériaux , comme la perméabilité relative et la permittivité relative des différents éléments qui constituent les électrodes, comme le montre le tableau-III-1, pour la couche métallique nous avons opté pour l'argent (Ag) qui est un diamagnétique dont la valeur de sa permittivité relative est composée d'une partie réelle, d'une partie imaginaire ,  $\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$  , et varie en fonction des longueurs d'onde incidentes .

Argent (Ag)		
Longueurs d'ondes (nm)	$\epsilon_r$	$\epsilon_i$
400	-4	0.30
450	-6.6	0.31
500	-6.5	0.39
550	-9.4	0.37
600	-8	0.40
650	-12.4	0.45
700	-11.4	0.5

**Tableau III-1** : Constante diélectrique de l'argent (permittivité).

### III.3. Modélisation numérique

Nous avons lancé une simulation sous COMSOL des électrodes multicouches à base de, ZnO/Ag/ZnO et SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> afin d'optimiser les épaisseurs des couches de TCOs et de la couche métallique qui constituent chaque électrode transparente .Nous avons utilisé le module RF de la version 4.3 de COMSOL à la résolution des équations de Maxwell.

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\nabla \cdot E \quad \nabla \cdot D = \rho \quad (III-1)$$

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = -\nabla \times \vec{H} - \vec{J} \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (III-2)$$

Les équations qui caractérisant le matériau sont données par la relation (III-3)

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H}, \quad \vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (III-3)$$

La combinaison de ces résultats dans les équations nous donne ce résultat des équations (III-4).

$$\mu \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\nabla \times \vec{E} \quad \partial \frac{\epsilon \vec{E}}{\partial t} = \nabla \times \vec{H} - \sigma \vec{E} \quad (III-4)$$

Nous exprimons le champ électrique et magnétique par le vecteur potentiel  $\vec{A}$

$$\mu \vec{H} = \nabla \times \vec{A} \quad \vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (III-5)$$

Ainsi l'insertion de (III-4) dans (III-5) nous donne l'équation (III-6)

$$\mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \left( \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{A} \right) = 0 \quad (III-6)$$

L'excitation est purement harmonique ( onde plane) , donc la réponse c.-à-d. La transmission et la réflexion doivent aussi être harmonique , par conséquent

nous devons factoriser l'équation (III-4) dont l'amplitude doit être un facteur dépendant du temps.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \exp(j\omega t) \quad (III-7)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}) \exp(j\omega t) \quad (III-8)$$

Nous arrivons ainsi à formuler l'équation harmonique (III-9) de la propagation d'une onde électromagnétique.

$$\nabla \cdot (\mu^{-1} \nabla \cdot \vec{E}) - \omega^2 \epsilon_c \vec{E} = 0 \quad (III-9)$$

$$\nabla \cdot \left( \nabla \frac{1}{\epsilon_c} \cdot \vec{E} \right) - \omega^2 \mu \vec{E} = 0 \quad (III-10)$$

Où  $\epsilon_c$ , et la permittivité complexe du matériau.

$$\epsilon_c = \epsilon - i \frac{\sigma}{\omega} \quad (III-11)$$

### III.3.1. simulations des surfaces planes

Notre premier modèle est appliqué à une structure d'une interface plane, le domaine de la simulation et le type de solution est représenté dans l'équation III.9, Sur le bord gauche le côté de l'excitation, une onde plane est produite en cette limite du bord, ainsi sous COMSOL l'excitation en cette limite est appelé port 1. Nous définissons l'angle et les équations de propagation par :

$$k_{1x} = k_{0\_emwh} * n_1 * \cos(\alpha) \quad (III-12)$$

$$k_{1y} = k_{0\_emwh} * n_1 * \sin(\alpha) \quad (III-13)$$

$$H_{0z} = \exp(-i * k_{1y} * y) \quad (III-14)$$

Avec  $n_1$  désignant la partie réelle de l'indice de réfraction et l'indice  $k_{1x}$  la constante de propagation dans la région (il faut mettre région 1),  $k_{0\_emwh}$  nombre d'onde le long de l'axe, L'onde se déplace alors vers l'interface plane, de la source (port 1) vers la destination (port 2), nous utilisons la condition aux limites de Floquet [2]:

$$H_{dest} = H_{source} * \exp ( ik * r_{dest} - r_{source} ) \quad (III-15)$$

L'onde incidente, en atteignant le bord inférieur qui est considéré comme source , (port 1) , la condition à la limite assure que la vague est transposée au bord supérieur (destination) comme le montre la figure III-9 , avec le déphasage approprié.

Les vagues se réfractent à chaque interface selon la loi de SNELL [1], ou l'équation est représentée en (III-17), Cela doit être pris en compte dans les conditions aux limites de Floquet à travers la première et la seconde interface, le tableau III-2 représente les équations de propagation et réflexion dans chaque interface de l'électrode.

$$k_{2x} = k_{0\_emwh} * n_2 * \cos(\alpha_2) \quad (III-16)$$

$$n_1 * \sin (\alpha) = n_2 * \sin(\alpha_2) \quad (III-17)$$

La condition à la limite du bord droit (port 1) est également, une condition aux limites du port 2, mais sans excitation pour assurer une absorption complète vagues entrant

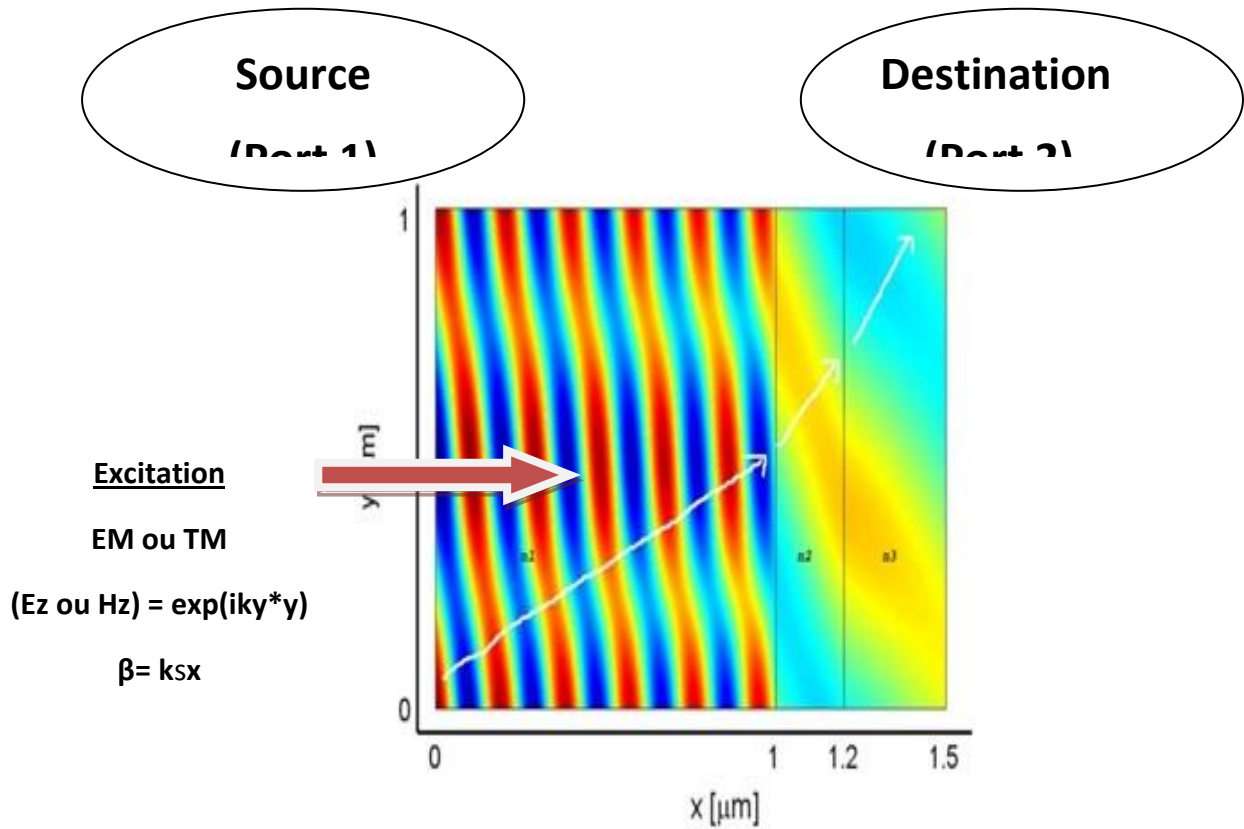


Figure III-9: Domain de simulation de l'électrode tris-couche [2].

Interface (1)	Interface(2)	Interface(3)
Alpha 1	Alpha 2 $\text{asin}(\sin(\alpha_1) * \text{real}(n_1/n_2))$	Alpha3 $\text{asin}(\sin(\alpha_3) * n_2/\text{real}(n_3))$
$K_{1x} =$ $k_0\_emwh * \text{real}(n_1) * \cos(\alpha_1)$ $k_{1y} =$ $k_0\_emwh * \text{real}(n_1) * \sin(\alpha_1)$	$K_{2x} =$ $k_0\_emwh * \text{real}(n_2) * \cos(\alpha_2)$ $k_{2y} =$ $k_0\_emwh * \text{real}(n_2) * \cos(\alpha_2)$	$K_{3x} =$ $K_0\_emwh * \text{real}(n_3) * \cos(\alpha)$ $K_{3y} =$ $k_0\_emwh * \text{real}(n_3) * \sin(\alpha_3)$

Tableau III-2: Equations de propagation et réflexion dans chaque interface de l'électrode.

### III.3.2. Paramètres introduits pour la simulation

*Tableau III-3 : Paramètre optique utilisés dans l'électrode*

*ZnO / Ag / ZnO.*

Paramètre	Expression
C	$3^E8$
Lambda_0	$c/freq$
k <sub>0_emwh</sub>	$2*pi/lambda\_0$
Alpha 1	30 [deg]
n <sub>1</sub>	2.05
k <sub>1x</sub>	$k_0\_emwh*real(n_1)*cos(alpha1)$
K <sub>1y</sub>	$k_0\_emwh*real(n_1)*sin(alpha1)$
Freq	$c/lambda\_0$
Alpha 2	$asin(sin(alpha1)*real(n_1/n_2))$
n <sub>2</sub>	$0.13+j*2.917$
K <sub>2x</sub>	$k_0\_emwh*real(n_2)*cos(alpha2)$
K <sub>2y</sub>	$k_0\_emwh*real(n_2)*sin(alpha2)$
Alpha 3	$asin(sin(alpha3)*n_2/real(n_3))$
n <sub>3</sub>	2.05
K <sub>3x</sub>	$k_0\_emwh*real(n_3)*cos(alpha3)$
K <sub>3y</sub>	$k_0\_emwh*real(n_3)*sin(alpha3)$
E <sub>0z</sub>	$exp(-i*k_{1x}*x)$
E <sub>1z</sub>	E <sub>0z</sub> [V/m]

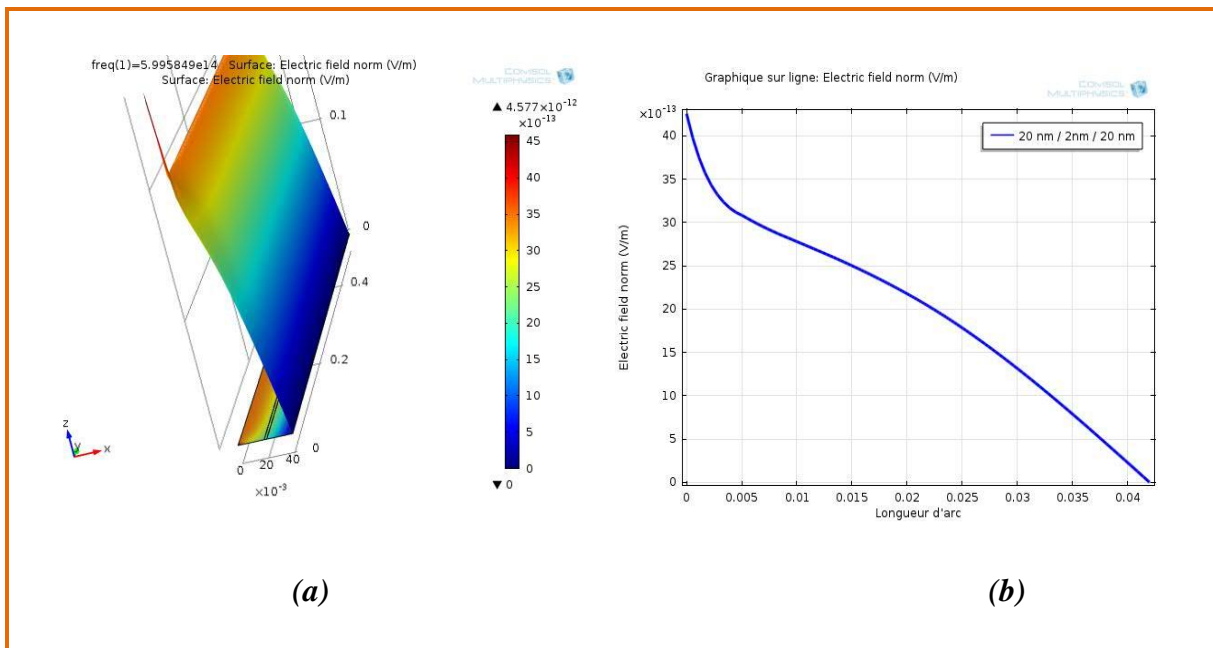
**Tableau III-4 : Paramètre optique utilisés dans l'électrode**

*SnO2 / Ag / SnO2.*

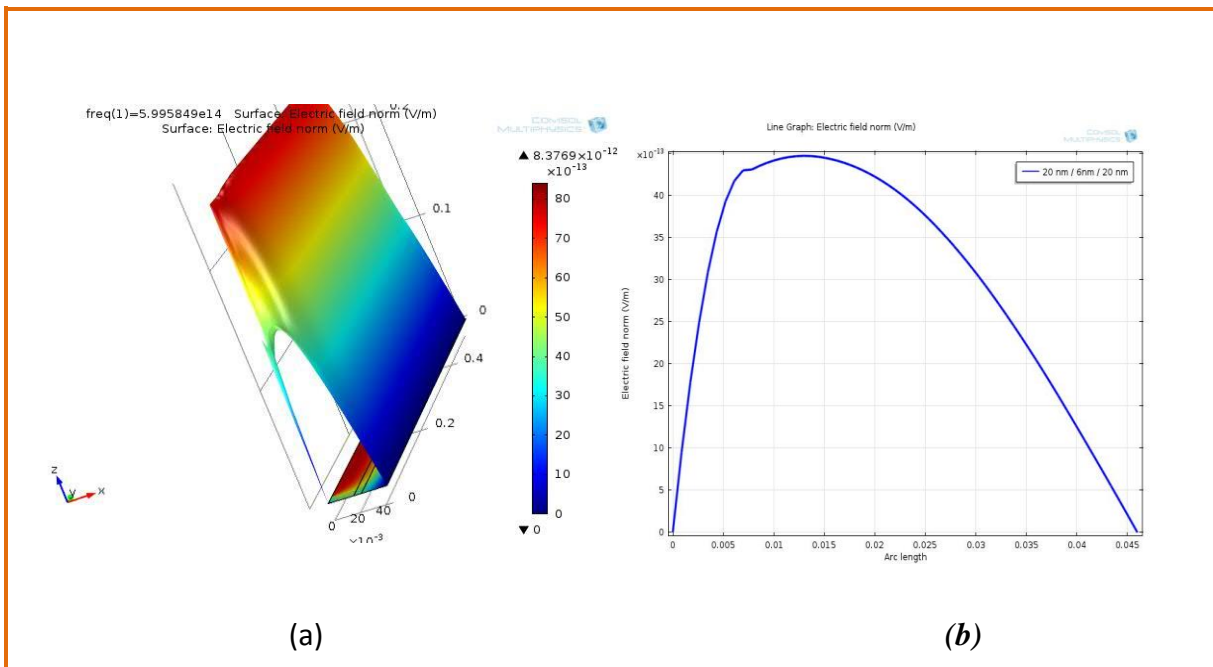
Paramètre	Expression
c	$3^E8$
Lambda_0	$c/freq$
k0_emwh	$2*pi/lambda\_0$
Alpha 1	$30[deg]$
n1	1,45
k1x	$k0\_emwh*real(n1)*cos(alpha1)$
K1y	$k0\_emwh*real(n1)*sin(alpha1)$
Freq	$c/lambda\_0$
Alpha 2	$asin(sin(alpha1)*real(n1/n2))$
n2	$0.13+j*2.917$
K2x	$k0\_emwh*real(n2)*cos(alpha2)$
K2y	$k0\_emwh*real(n2)*sin(alpha2)$
Alpha 3	$asin(sin(alpha3)*n2/real(n3))$
n3	1,45
K3x	$k0\_emwh*real(n3)*cos(alpha3)$
K3y	$k0\_emwh*real(n3)*sin(alpha3)$
E0z	$exp(-i*k1x*x)$
E1z	$E0z[V/m]$

### III.4.Simulation de l'électrode à base ZnO/Ag/ZnO

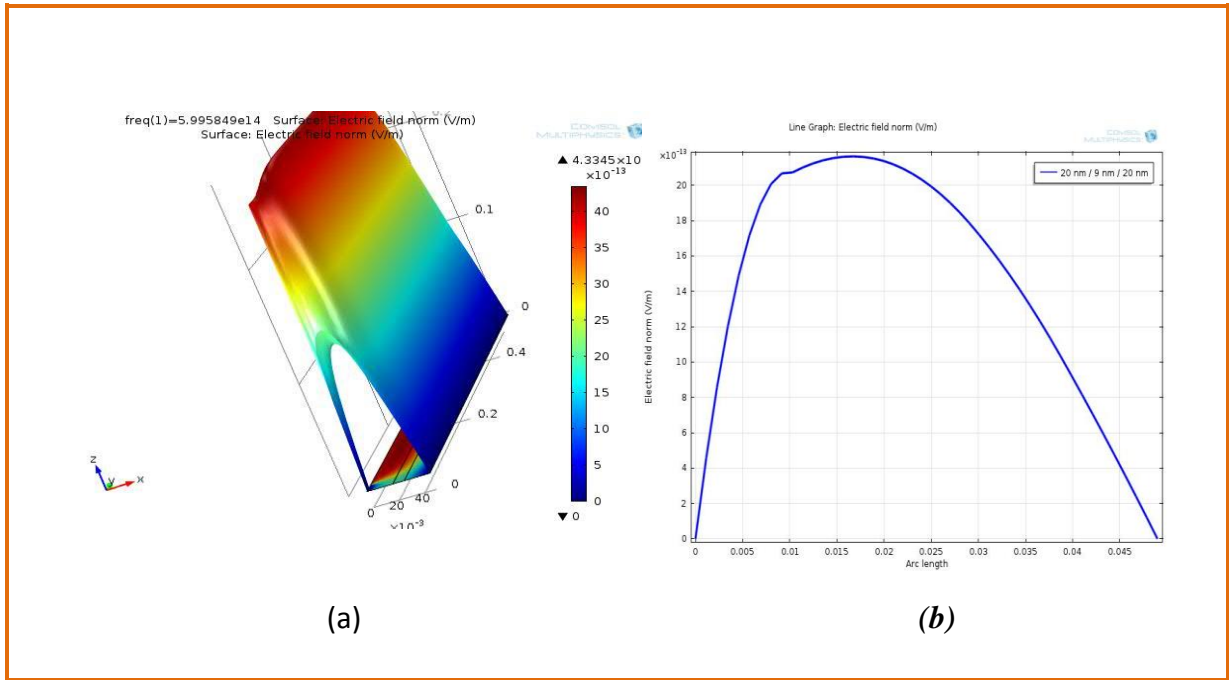
Notre première simulation est consacrée à l'électrode à base de ZnO/Ag/ZnO . L'opération consiste à soumettre cette dernière à une onde électromagnétique d'une longueur d'onde de 500 nm , et cela toute en faisant varier les épaisseurs du ZnO et du métal. L'utilisation d'une épaisseur différente d'oxyde métallique de part et d'autre du métal pourrait améliorer les performances des cellules photovoltaïques mais nécessiterait une modélisation électrique et optique de la structure complète de l'électrode, ce qui n'est pas l'objet de la présente étude ce qui nous a amené à utiliser des épaisseurs identiques du TCO. Le choix de ces épaisseurs sont le fruit d'une expérimentation en laboratoire [4]. Notre simulation vient confirmer ainsi les résultats expérimentaux obtenues ce qui nous permet de valider le modèle utilisé au cours de cette dernière.



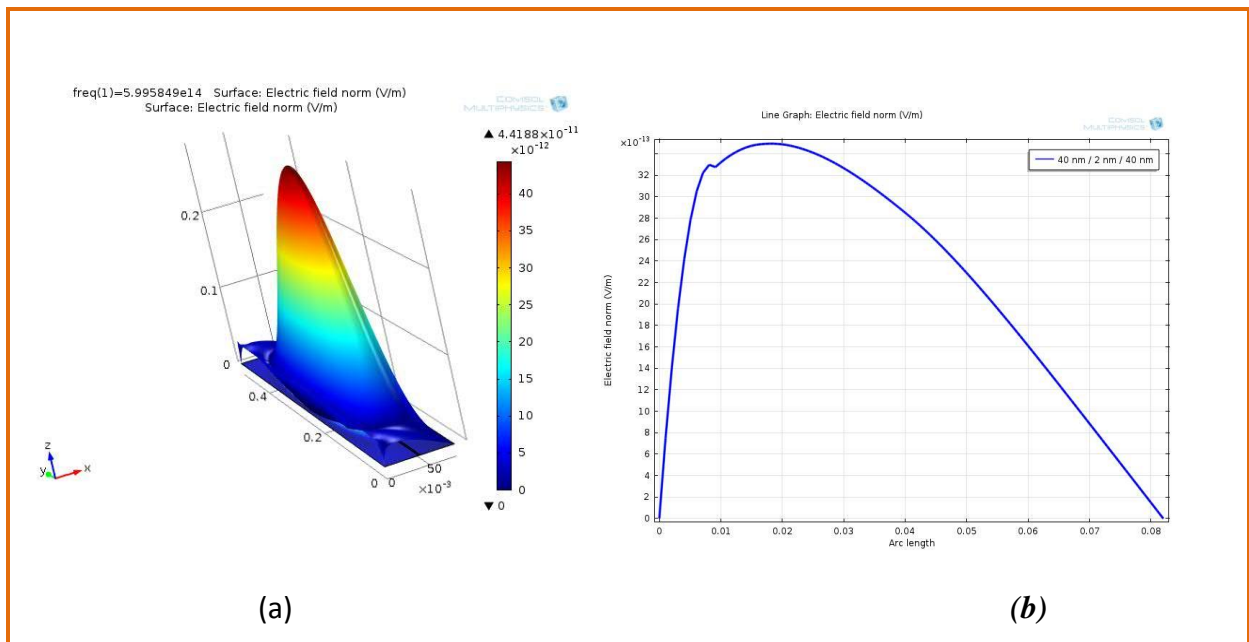
**Figure III-10:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 20nm/2nm/20nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



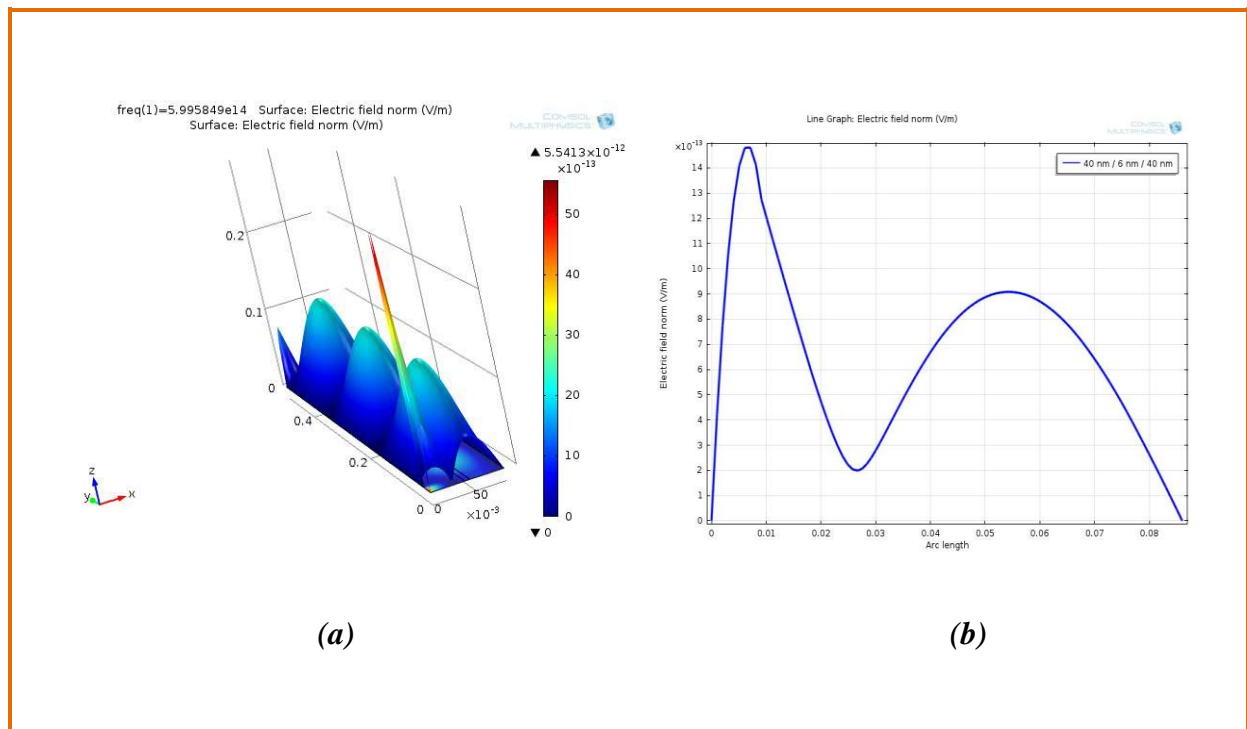
**Figure III-11:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 20nm/6nm/20nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



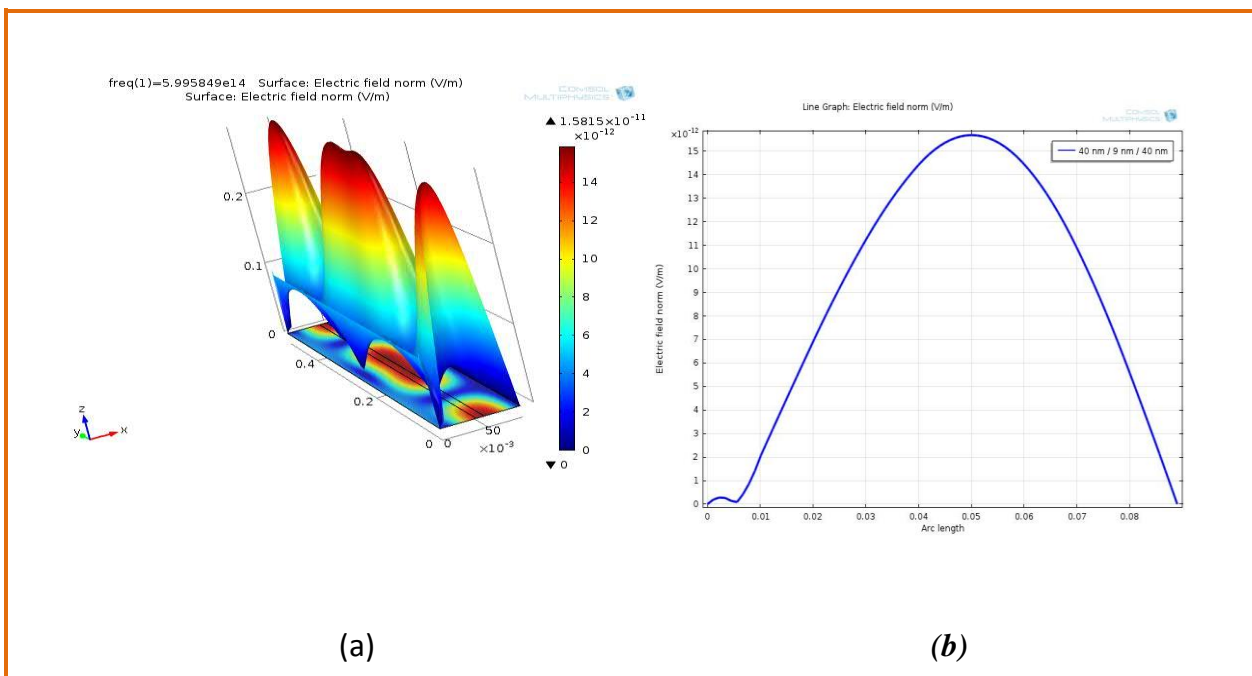
**Figure III-12:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 20nm/9nm/20nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



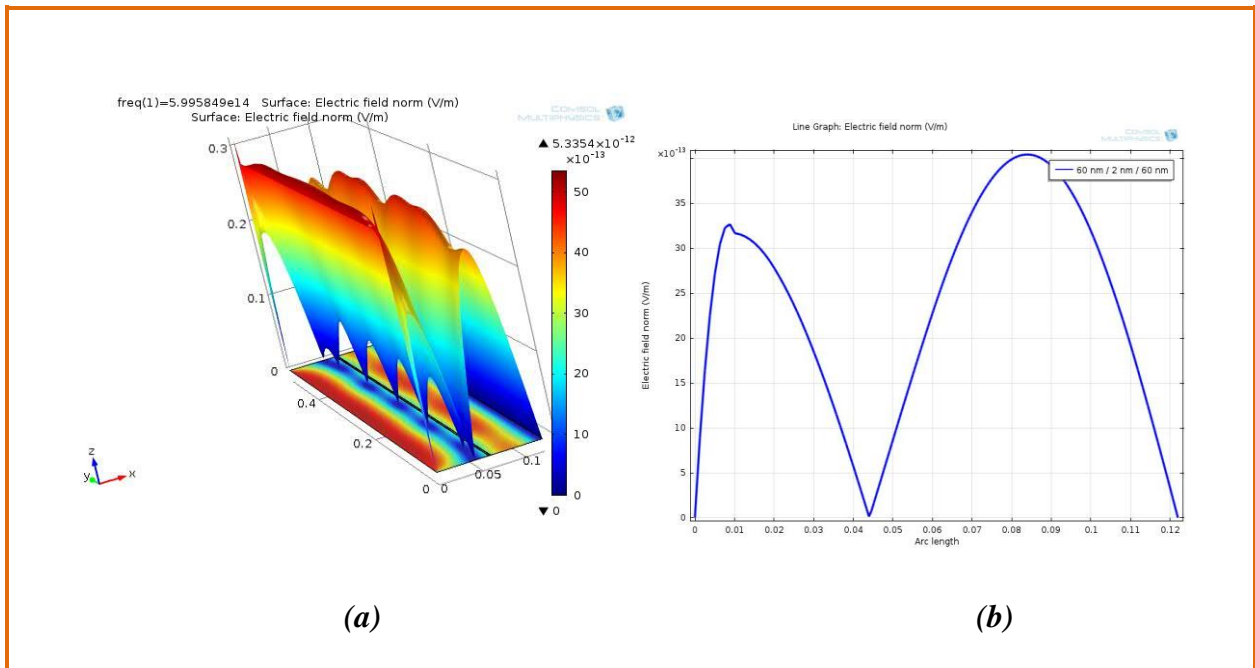
**Figure III-13:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 40nm/2nm/40nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



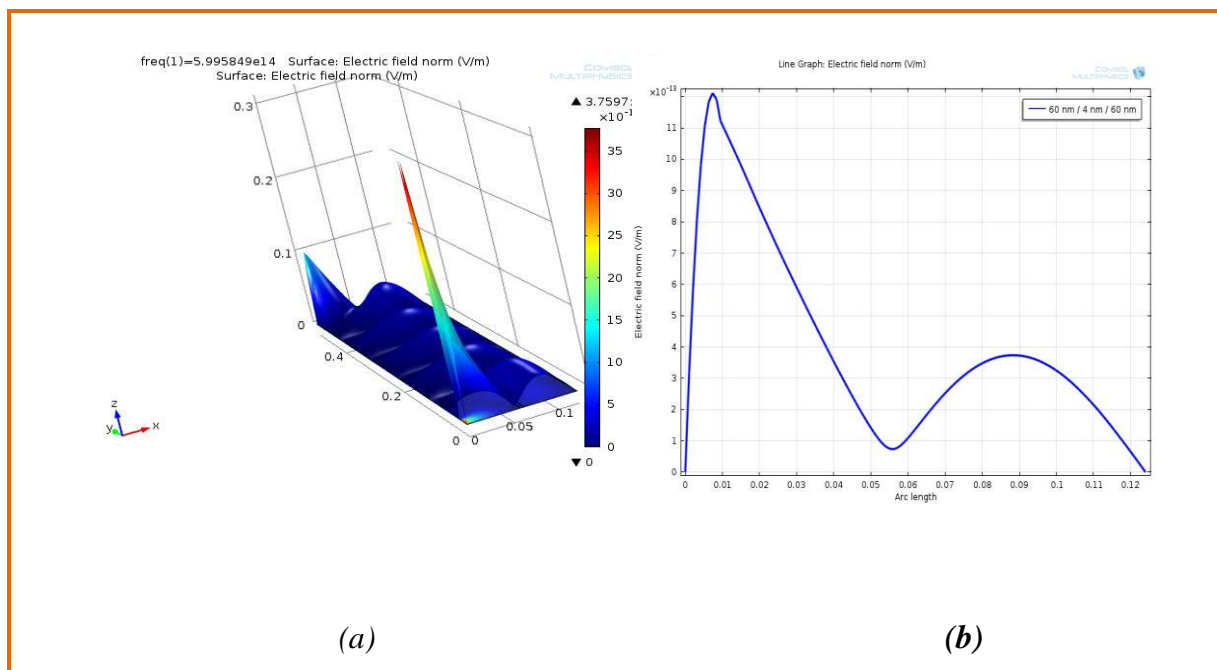
**Figure III-14:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 40nm/6nm/40nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



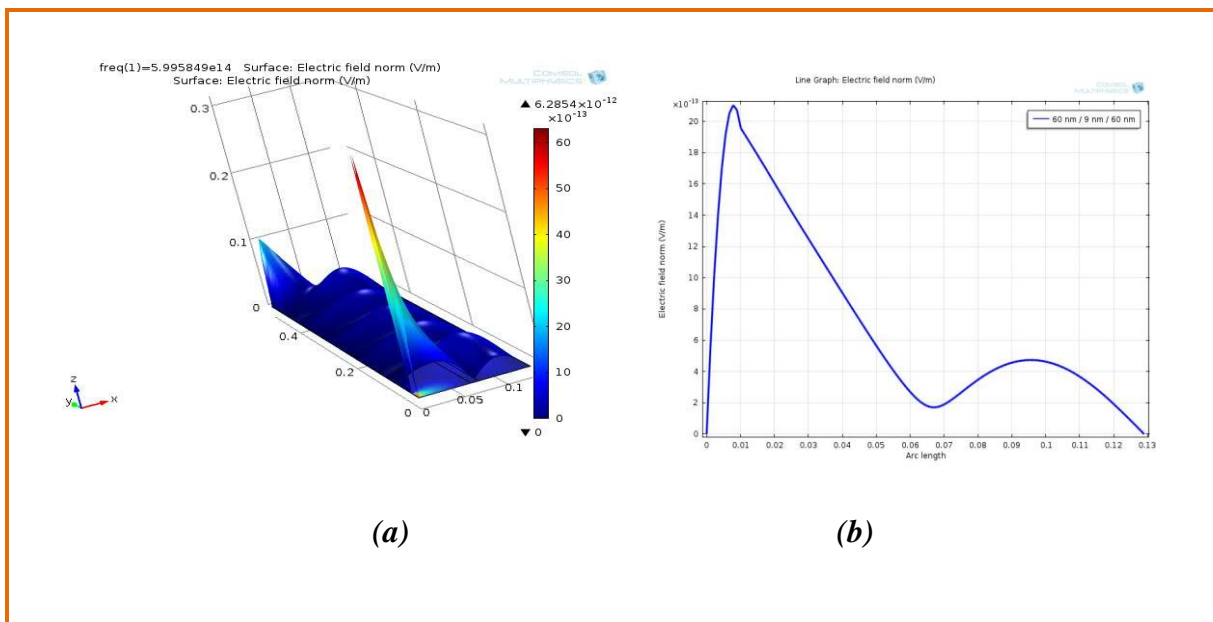
**Figure III-15:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 40nm/9nm/40nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



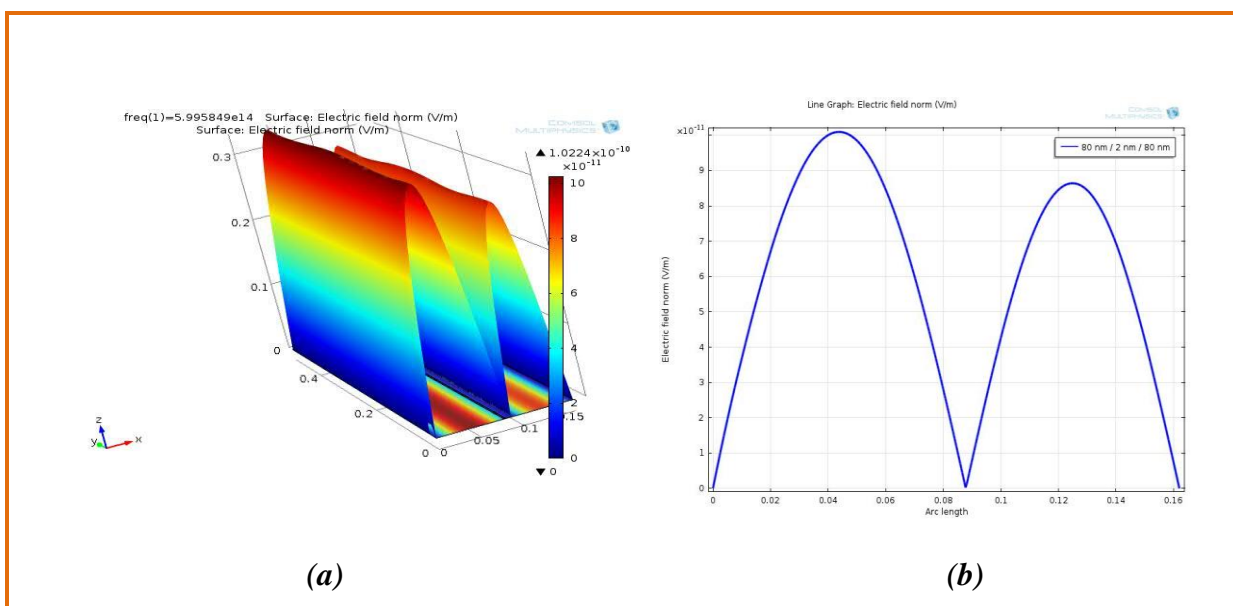
**Figure III-16:** a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 60nm/2nm/60nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



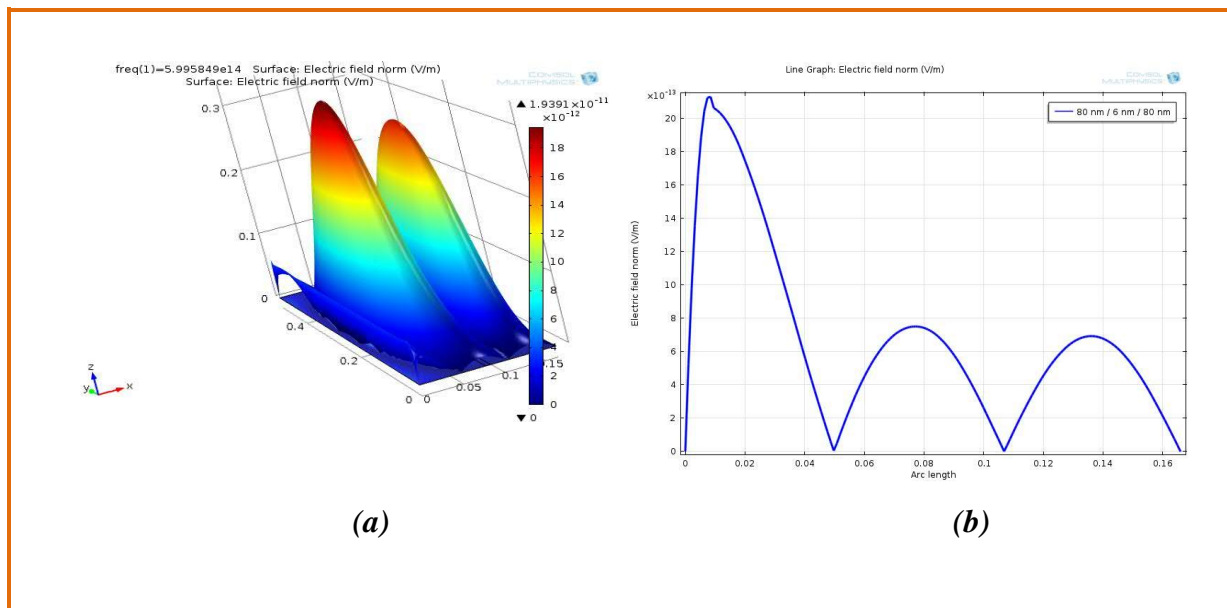
**Figure III-17:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 60nm/4nm/60nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



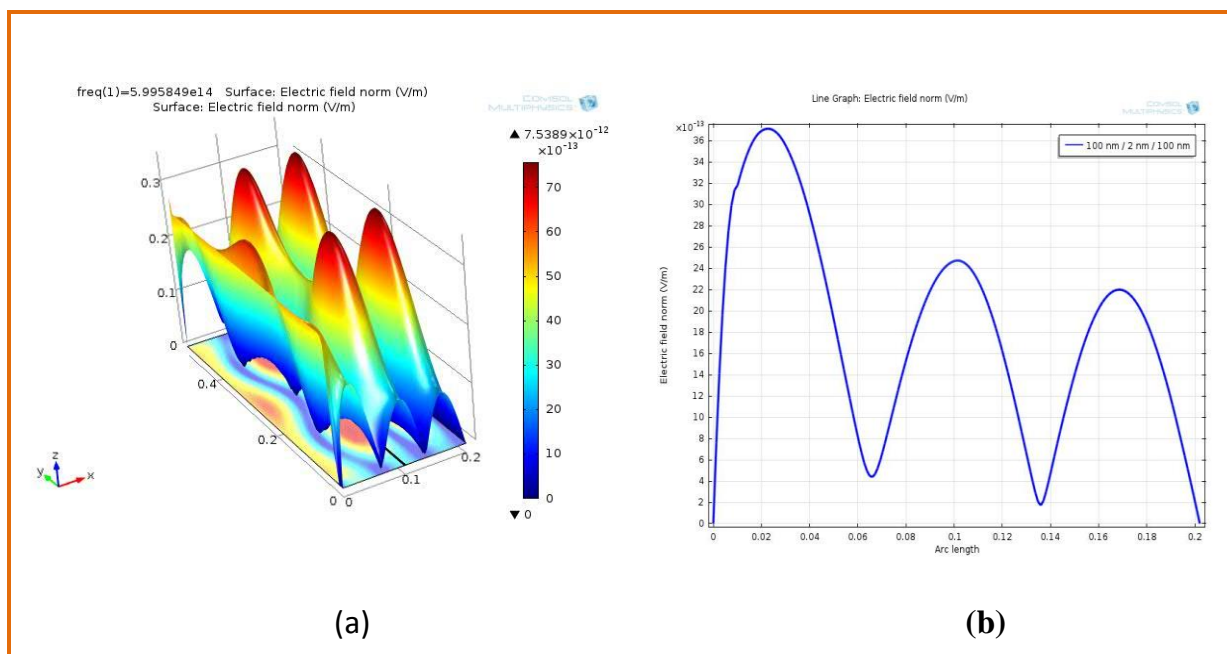
**Figure III-18:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 60nm/9nm/60nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



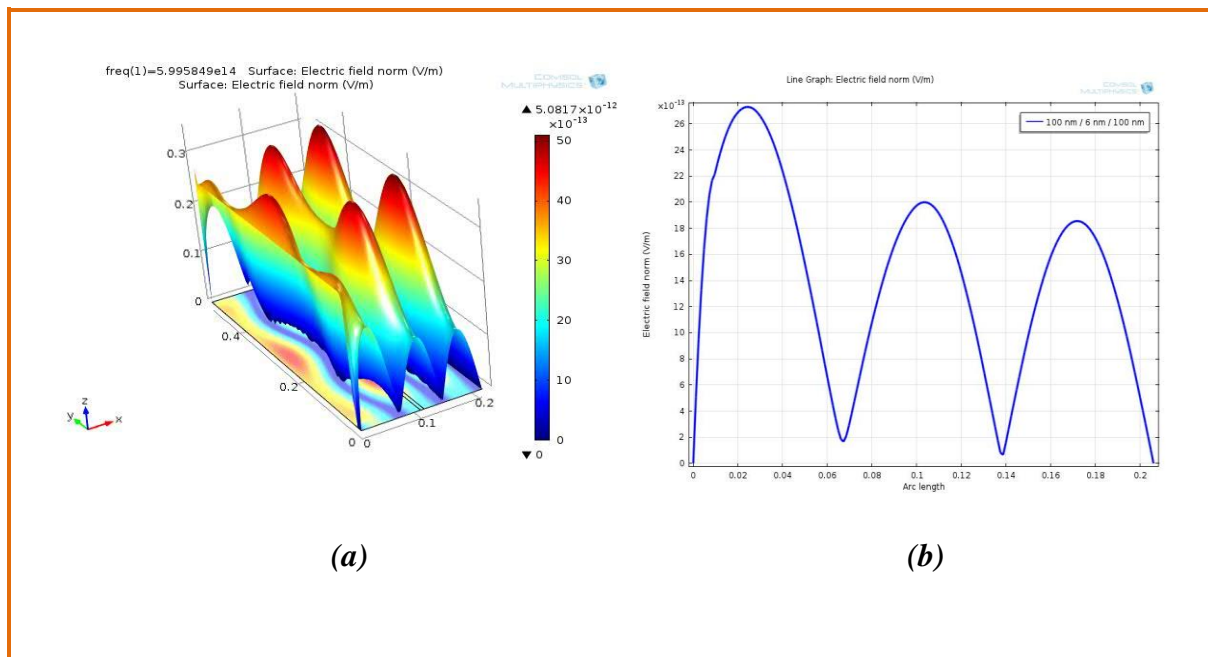
**Figure III-19:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 80nm/2nm/80nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



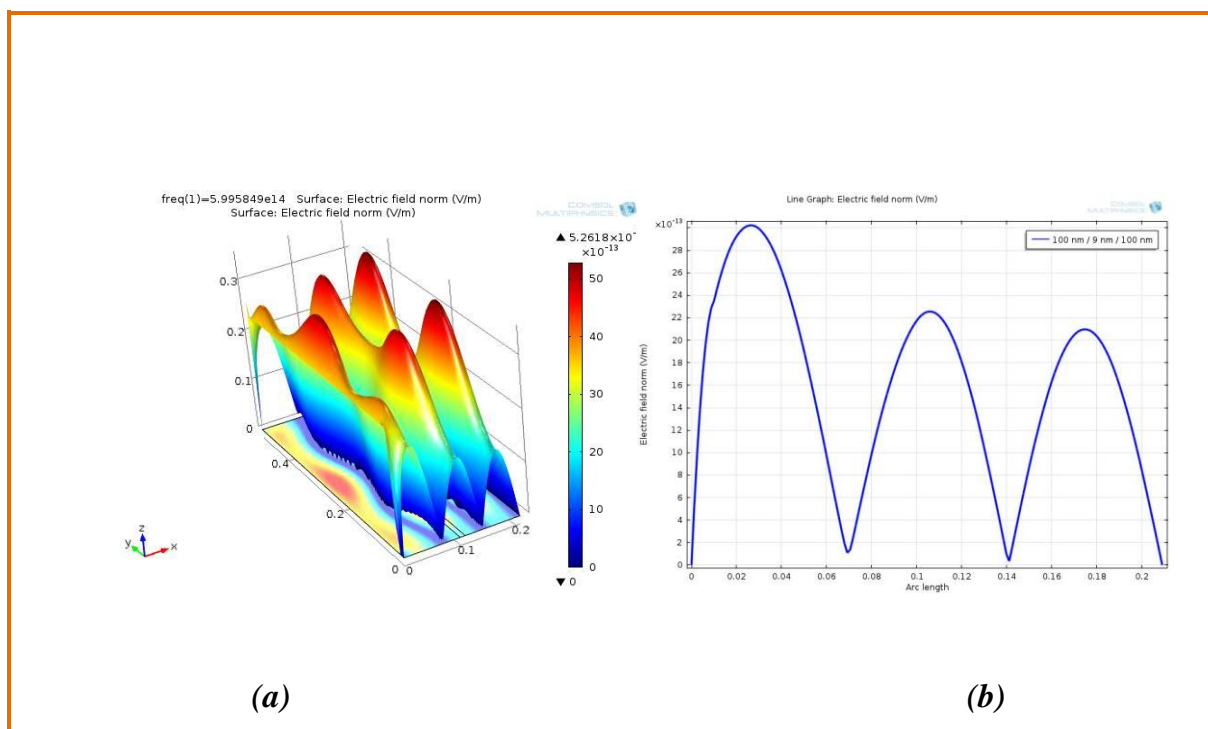
**Figure III-20:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 80nm/6nm/80nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



**Figure III-21 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 100nm/2nm/100nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



**Figure III-22:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 100nm/6nm/100nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.

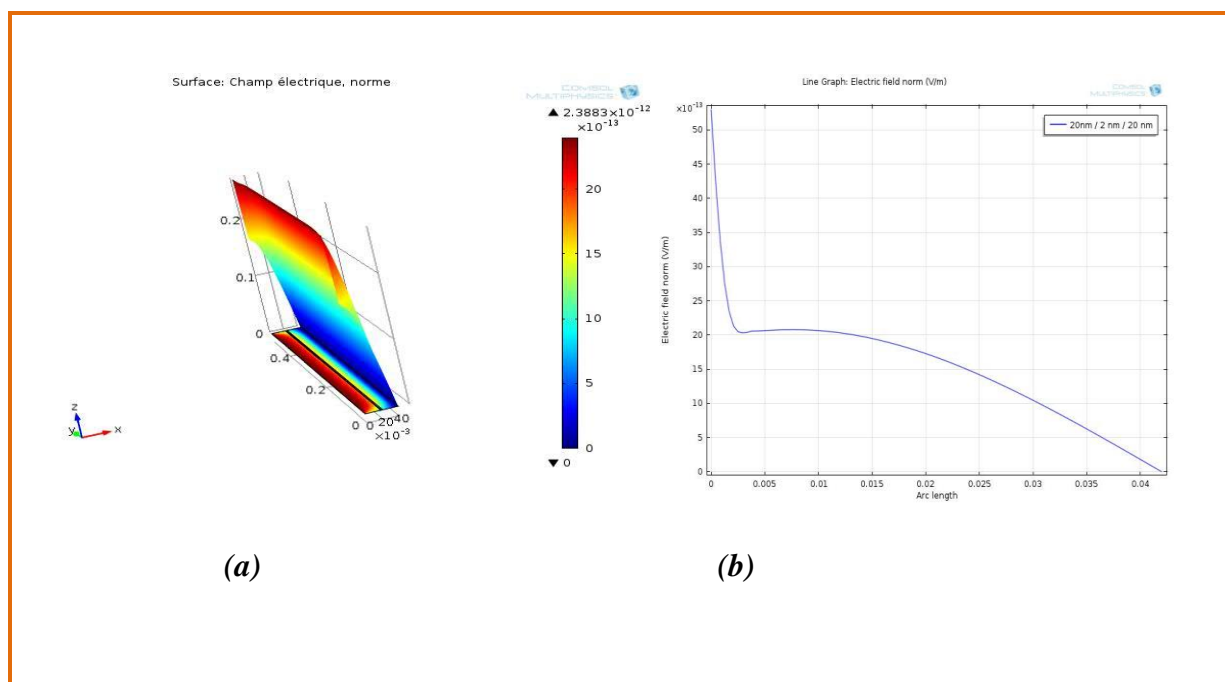


**Figure III-23 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode ZnO/Ag/ZnO d'une épaisseur de 100nm/9nm/100nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.

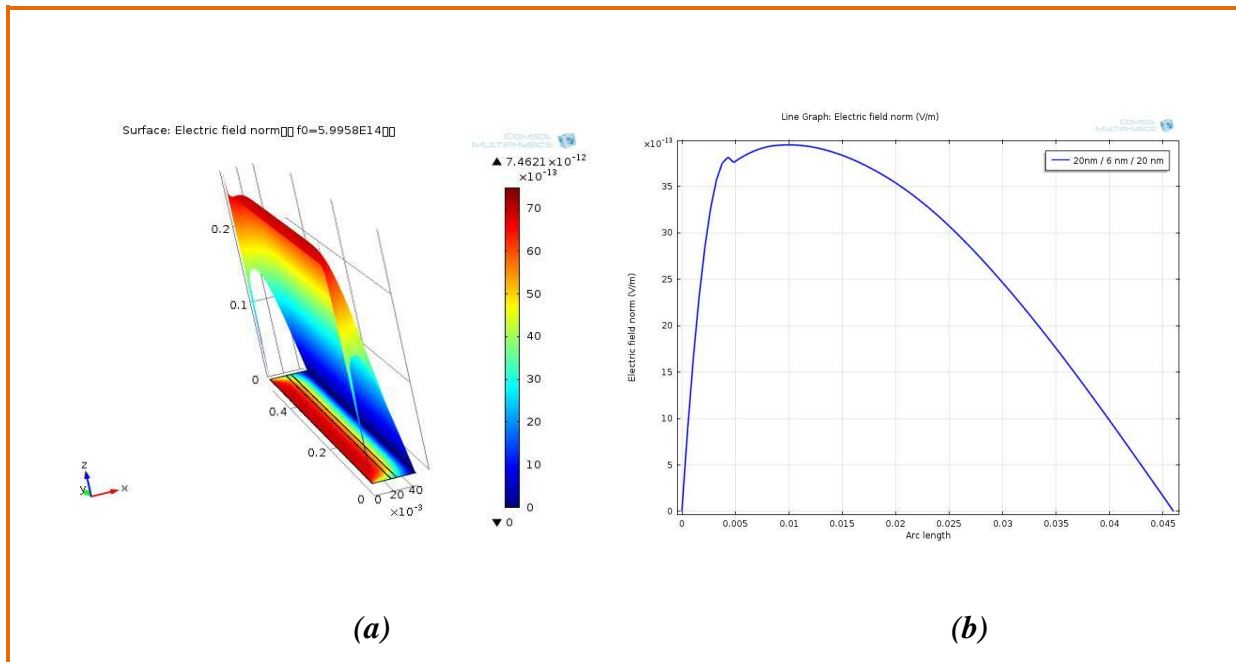
Les résultats de notre simulation donne un aperçu sur l'optimisation de l'épaisseur de l'électrode , ZnO/Ag/ZnO, nous remarquons que les résultats obtenus sont différents en fonctions des épaisseurs et l'épaisseur optimal obtenue est de 20 nm /6nm/20nm comme le montre la figure III-11. Pour cette épaisseur, l'image 3D et la courbe de propagation du champ électromagnétique montrent une homogénéité de ce dernier, pas de fluctuation du champ le long de l'épaisseur qui attint une valeur maximal de  $5.10^{-12}$ V/m, contrairement aux autres épaisseurs ou l'on distingue des fluctuations et une valeur du champ moins important comparativement à celle considérée comme optimal (20 nm /6nm/20nm). Une propagation très faible pour une épaisseur de 40 nm /6nm/40nm et 60nm/6nm/60nm comme le montre les figures III-14, III-17.

### III.5.Simulation de l'électrode à base SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub>

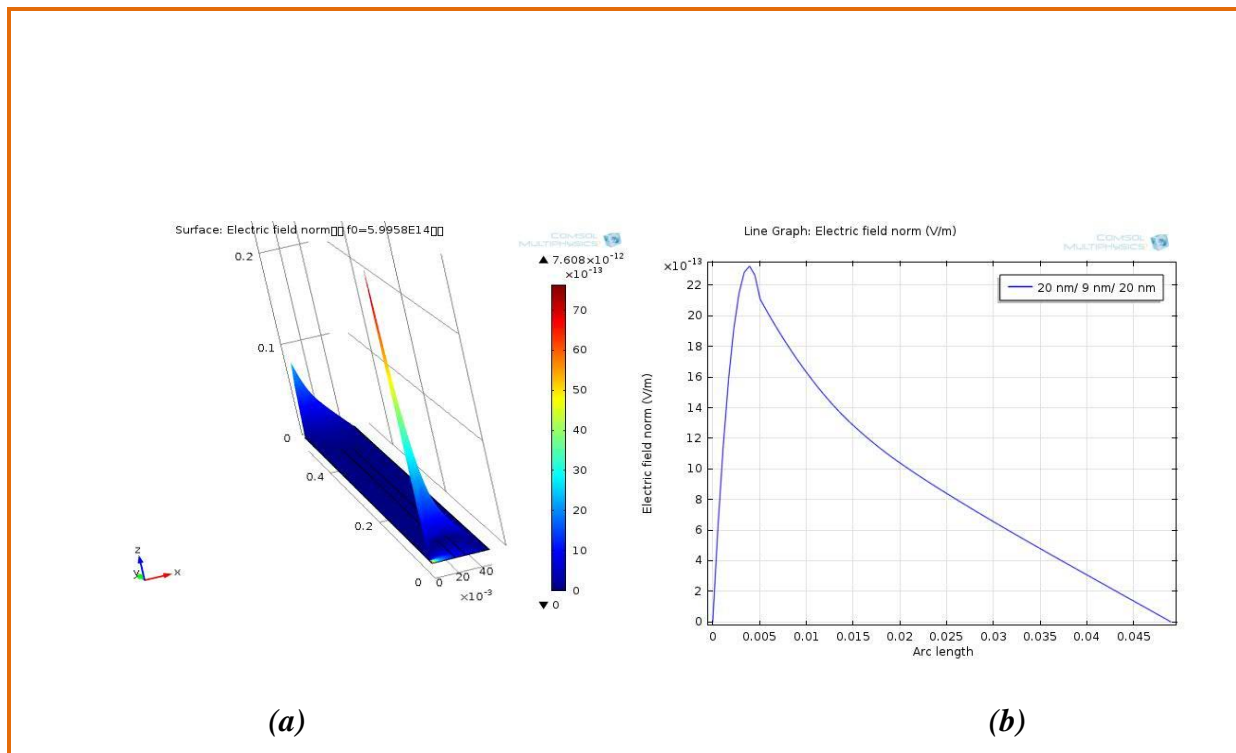
De la même manière nous avons procédé à l'optimisation de l'épaisseur de électrode à base de SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> et cela en variant les épaisseurs des couches constituants l'électrode comme le montre les résultats de la simulation ci-dessous :



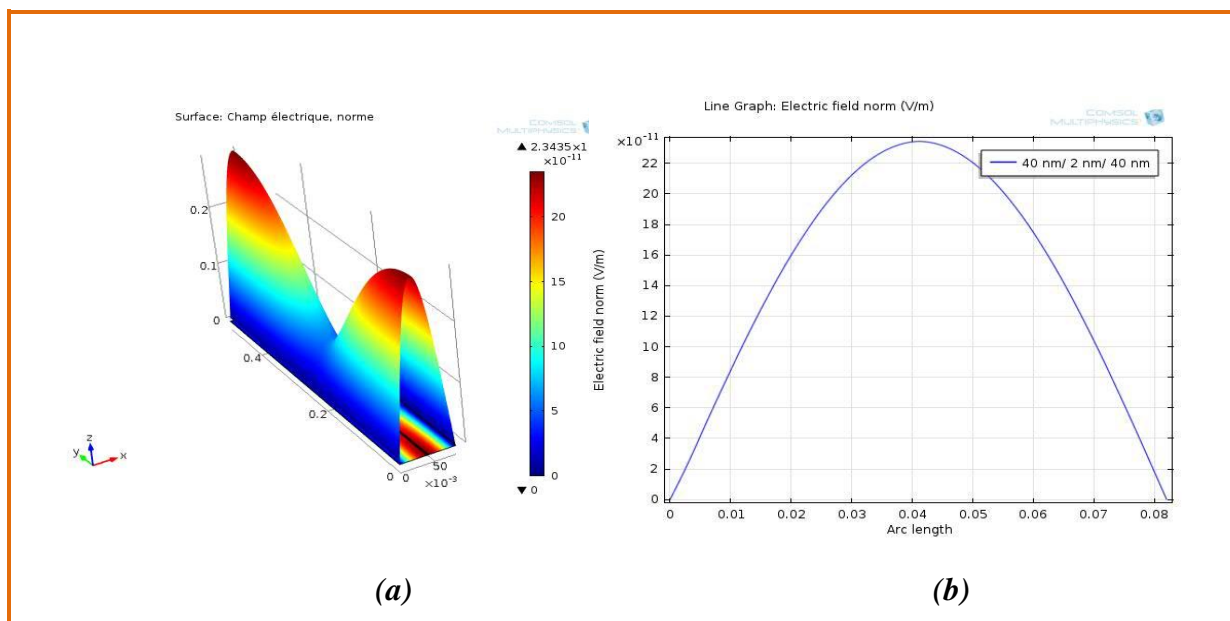
**Figure III-24:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode SnO<sub>2</sub>/Ag/ SnO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 20nm/2nm/20nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



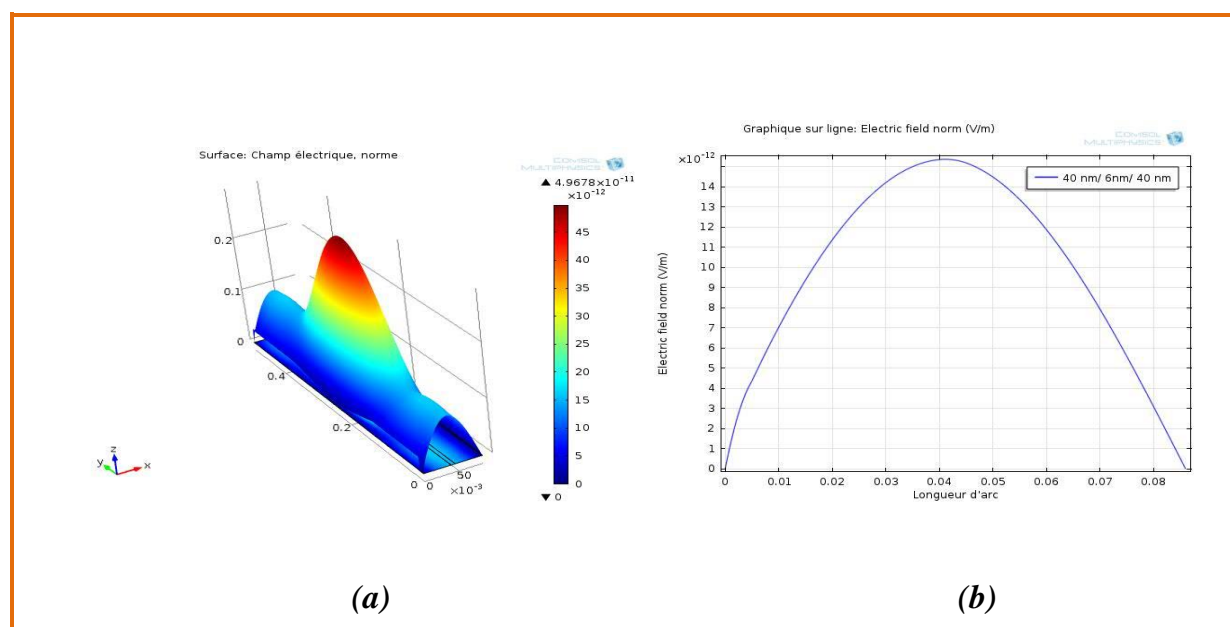
**Figure III-25 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 20nm/6nm/20nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



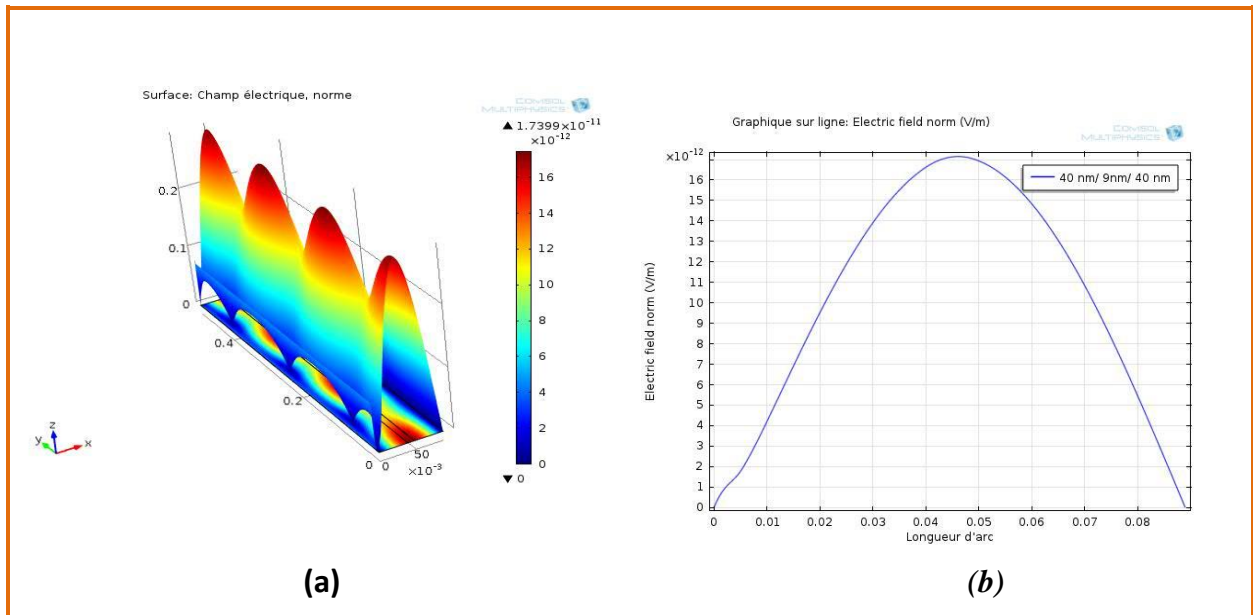
**Figure III-26 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 20nm/9nm/20nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



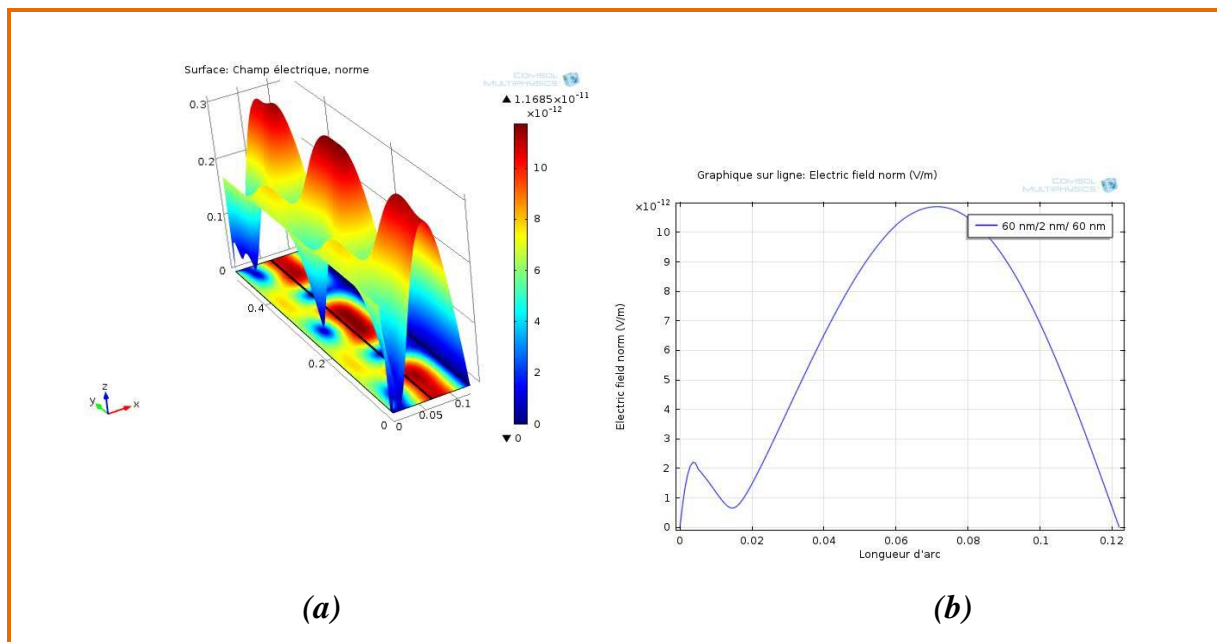
**Figure III-27 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 40nm/2nm/40nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



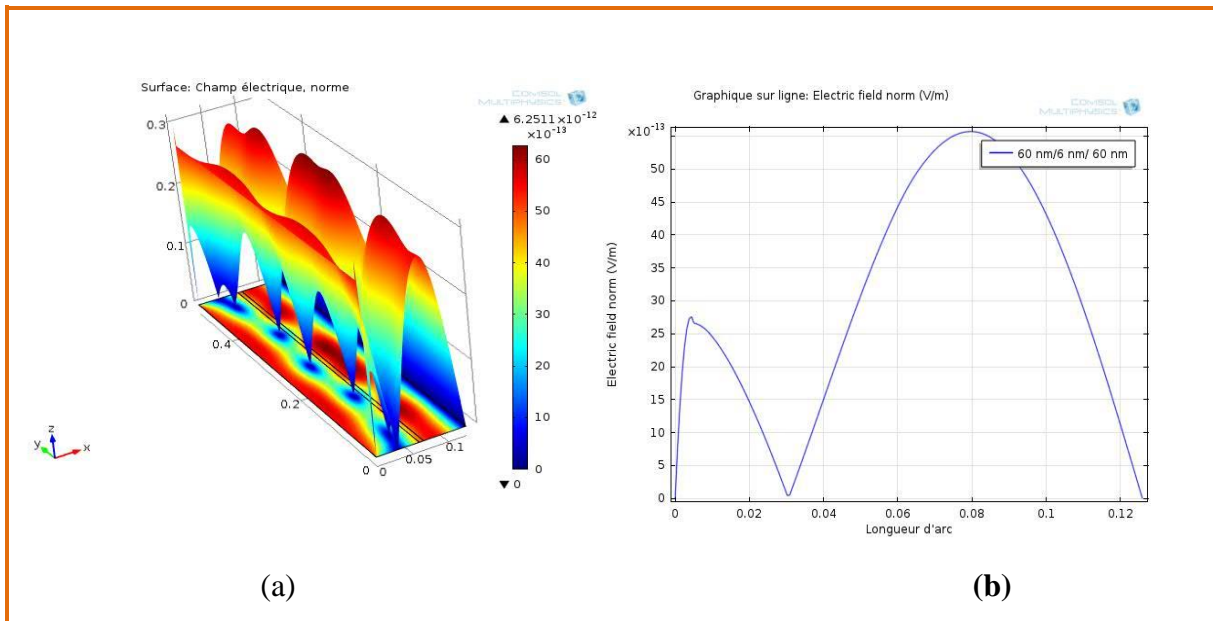
**Figure III-28:** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 40nm/6nm/40nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



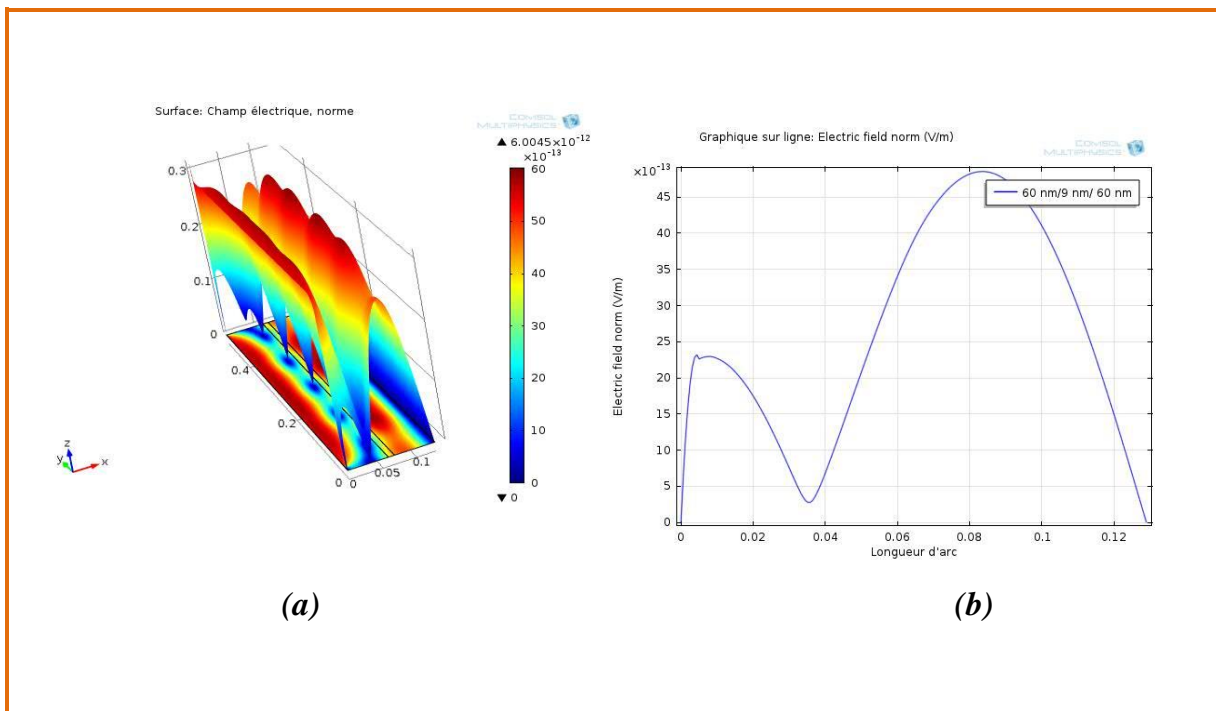
**Figure III-29 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 40nm/9nm/40nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



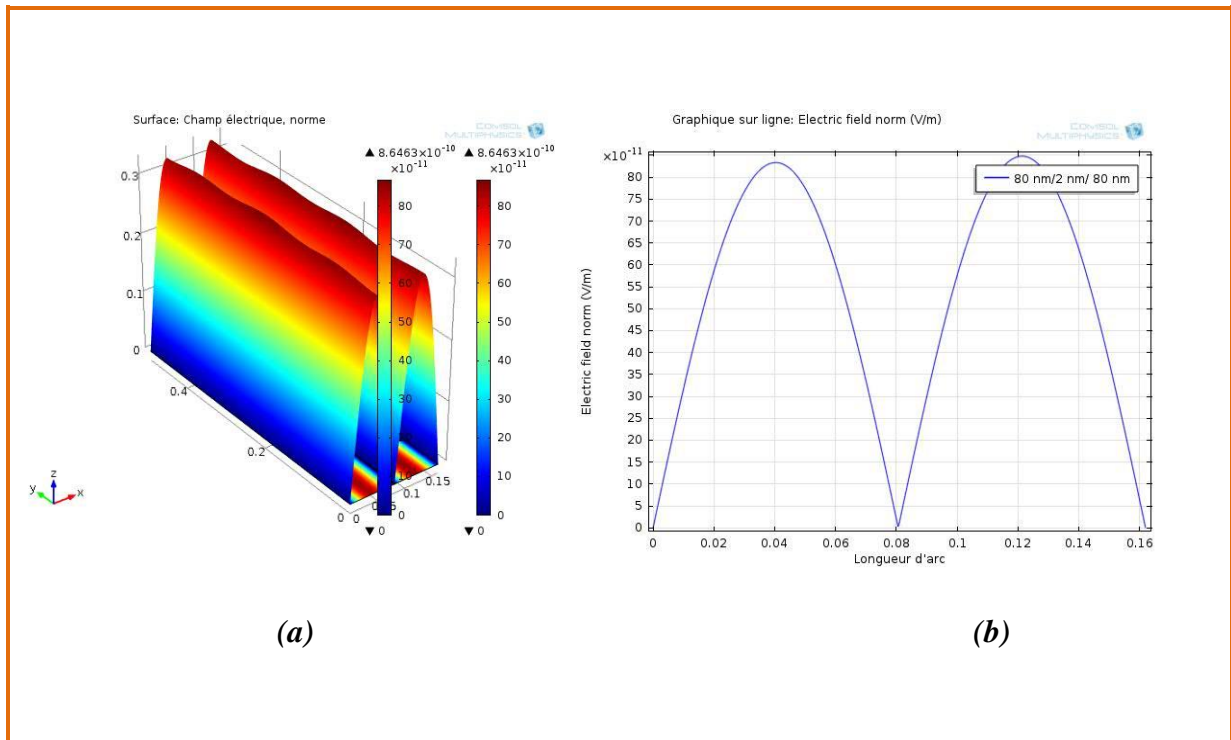
**Figure III-30 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 60nm/2nm/60nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



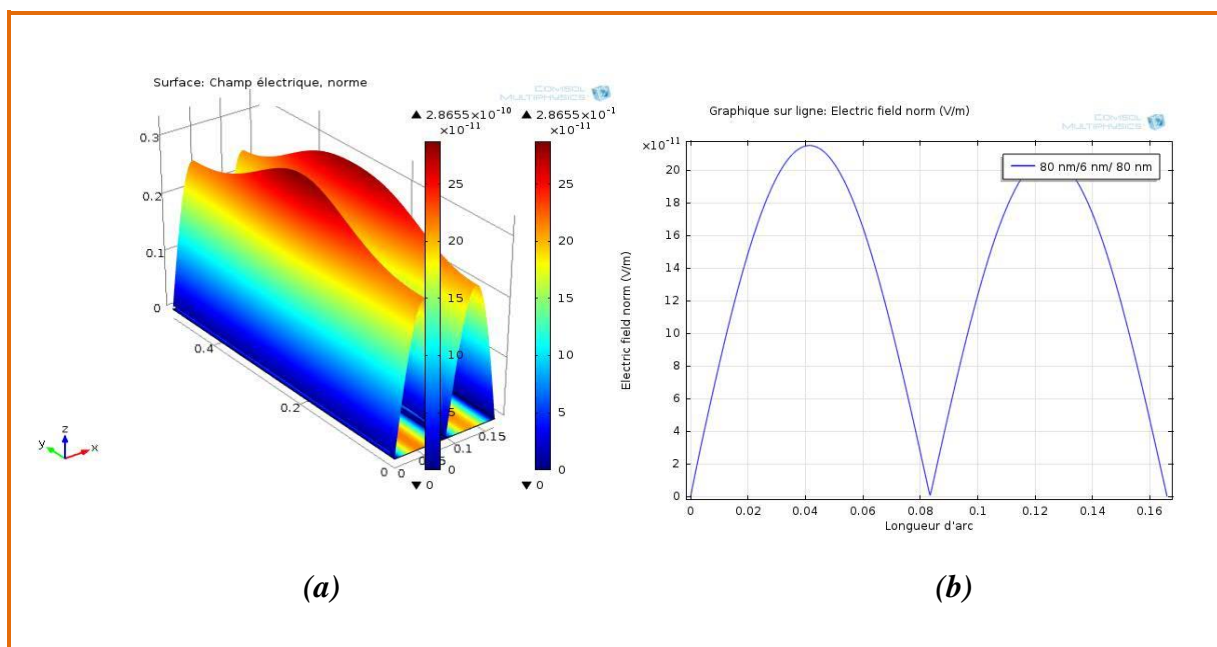
**Figure III-31 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 60nm/6nm/60nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



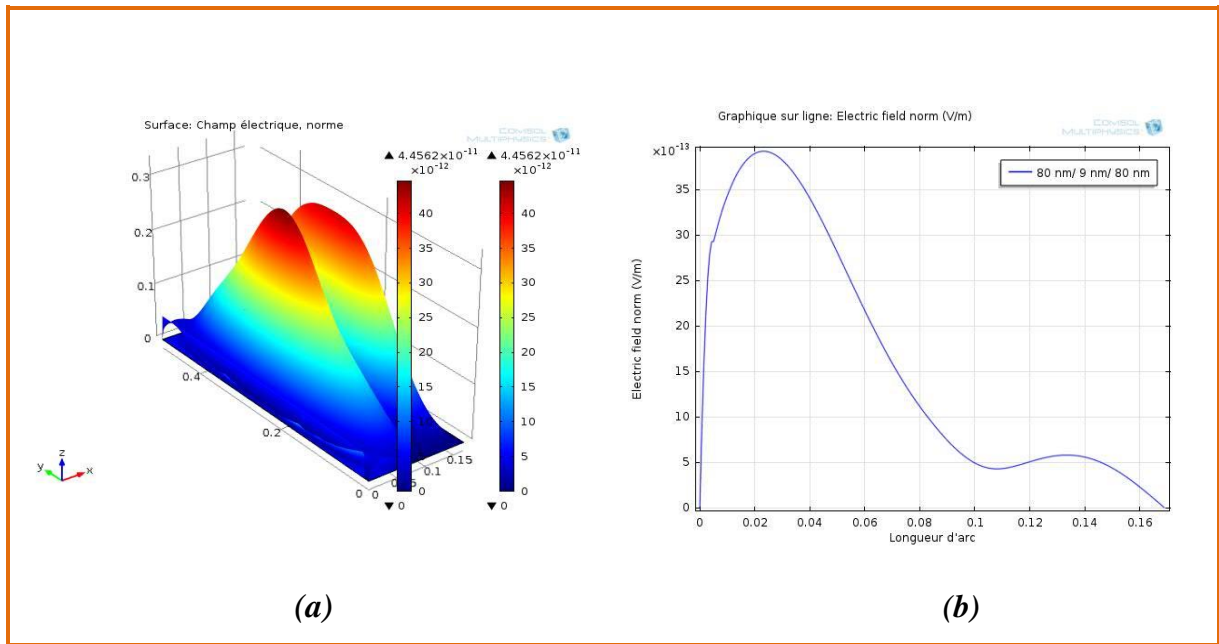
**Figure III-32 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 60nm/9nm/60nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



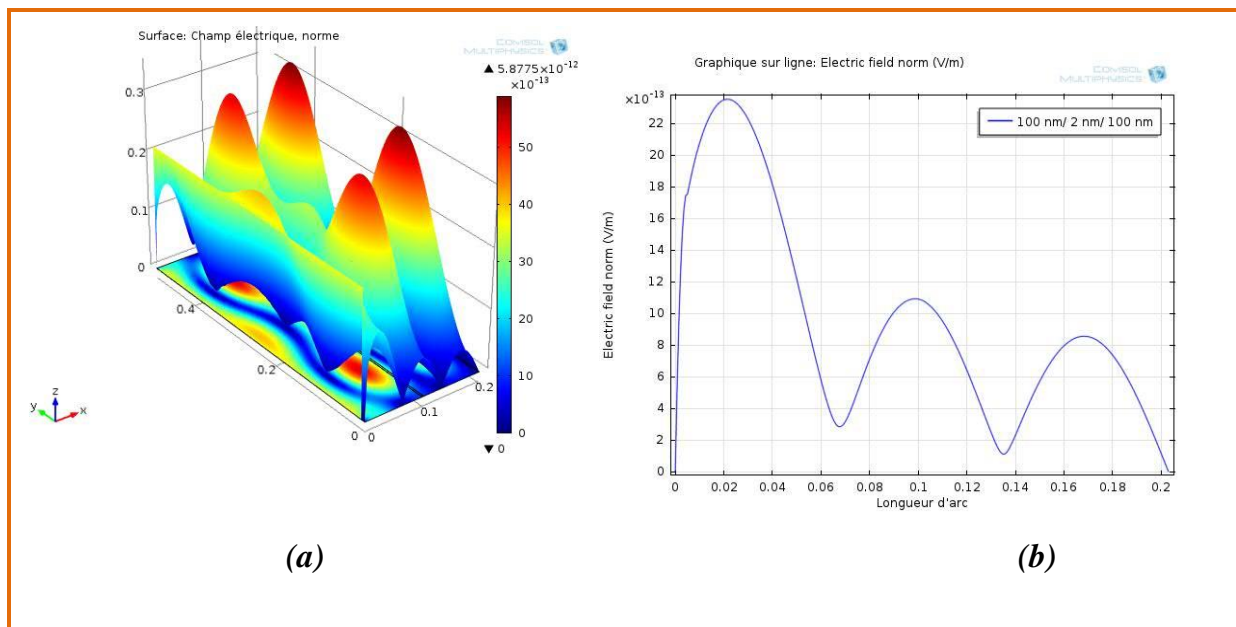
**Figure III-33 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode SnO<sub>2</sub>/Ag/ SnO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 80nm/2nm/80nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



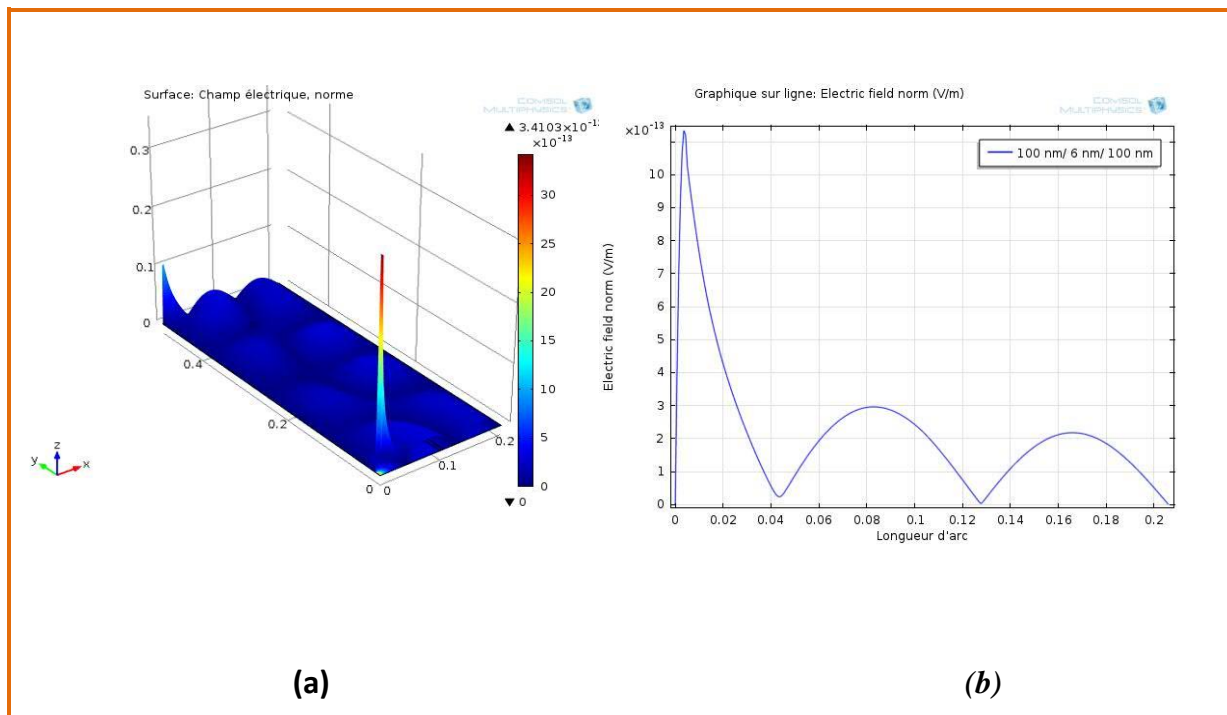
**Figure III-34 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode SnO<sub>2</sub>/Ag/ SnO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 80nm/6nm/0nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



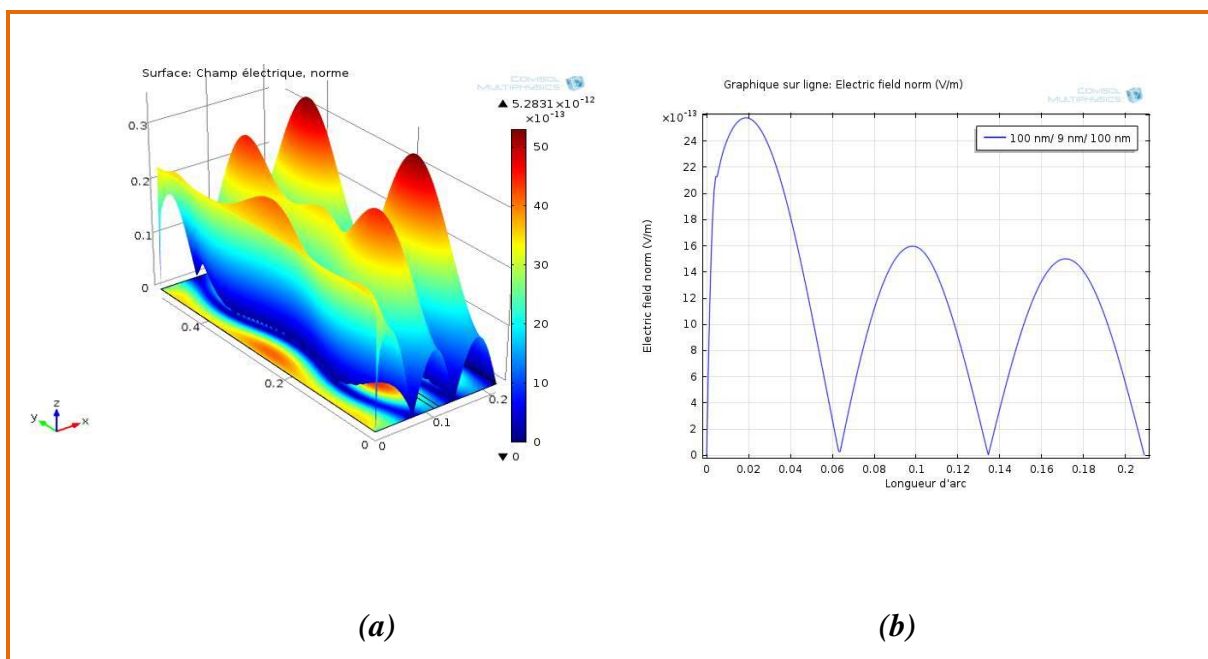
**Figure III-35 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 80nm/9nm/80nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



**Figure III-36 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 100nm/2nm/100nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



**Figure III-37 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 100nm/6nm/100nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.



**Figure III-38 :** (a) image 3D de la propagation d'une OEM dans une électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  d'une épaisseur de 100nm/9nm/100nm, (b) valeur du champ en fonction de l'épaisseur.

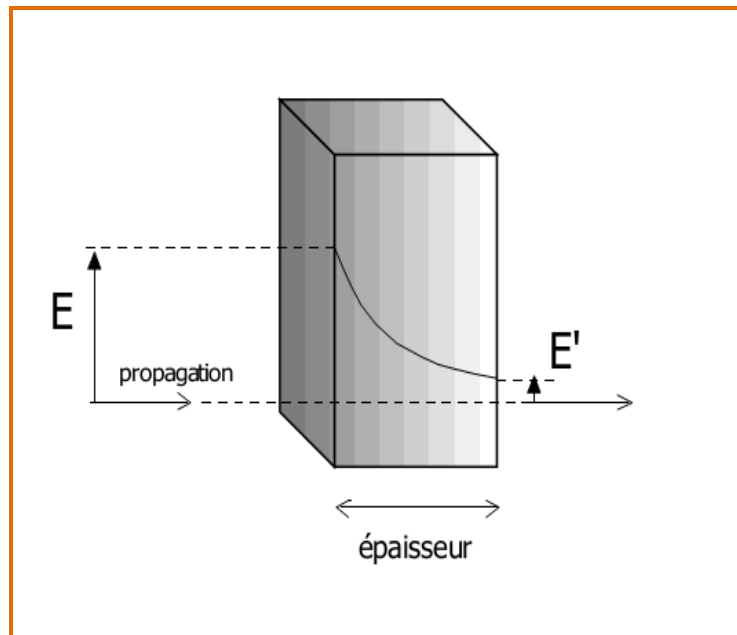
Nous remarquons que l'épaisseur optimale de la couche d'argent est de 2nm.

Pour l'électrode  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$ . De façon identique pour les deux matériaux, nous avons présenté les différentes simulations caractérisant les structures,  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$  et  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$ . Les résultats de cette dernière montrent clairement une différence de comportement des électrodes élaborées avec les deux TCOs et cela est dû au fait que les deux TCOs présentent des propriétés électriques et optiques différentes comme le montre la simulation réalisée où nous avons commencé par l'électrode à base de  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$  et en faisant varier l'épaisseur des différentes couches, nous avons obtenu un résultat optimal pour une épaisseur de 20 nm/6nm/20nm. Cependant le résultat est considérablement meilleur dans le cas d'une électrode à base du  $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$  pour une épaisseur de 80nm /2 nm/80 nm.

Nous remarquons aussi que l'épaisseur optimal de la couche intermédiaire (métallique) est différente ce qui nous incite à effectuer une étude théorique suivie d'une simulation pour la couche métallique afin de démontrer que le choix TCO influe sur la perméabilité du métal.

### **III.6. Approximation d'un bon conducteur (Argent)**

Toute onde électromagnétique provoque en "tombant" sur une surface métallique, un courant superficiel, c'est à dire un mouvement de charges électriques (électrons) à sa surface. Avec l'effet de peau, ce courant ne se situe sur la surface même d'épaisseur nulle mais sur une épaisseur et ce courant varie selon une loi exponentielle. Ainsi, une partie de l'énergie traverse la surface métallique en étant atténué.



*Figure III-39: Atténuation du champ à travers un blindage [5].*

Par définition un bon conducteur doit satisfaire impérativement la (III-18)

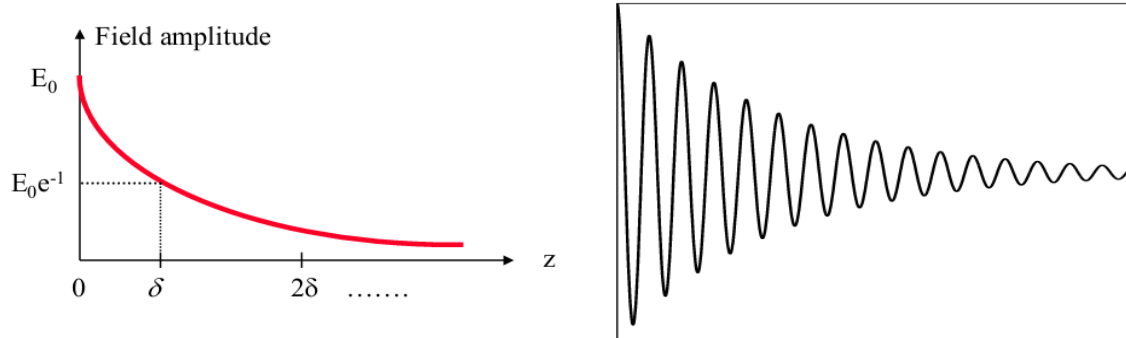
$$1 \ll \frac{\sigma}{\varepsilon\omega} \quad (\text{III-18})$$

$\omega$  : vitesse angulaire ;

$\sigma$  : conductivité électrique du matériaux. ;

$\varepsilon$  : permittivité diélectrique

Une onde électromagnétique verra amplitude diminuer d'un facteur  $(\frac{1}{e})$  (= 36,8% ) à une profondeur de  $(\frac{1}{\beta})$  mètre, comme le montre la figure III.32 une décroissance exponentielle de l'amplitude du champ.



**Figure III-40 :** Phénomène d'atténuation par l'effet de peau.

Nous remarquons que cette profondeur appelée souvent profondeur de pénétration ou encore profondeur de peau, « skin depth » en anglais, sera d'autant plus faible que la conductivité ou la Fréquence sont élevées comme le montre le tableau III-5 :

Mâtériaux	Conductivité $\sigma$			
		F=60 Hz	F=1MHz	F=10MHz
Argent (Ag)	6.17 E 7 (S/m)	8.27 mm	0.064 mm	0.002 mm
Cuivre (Cu)	5.80 E 7 (S/m)	8.53 mm	0.006 mm	0.0021 mm
Or (Au)	4.10 E 7 (S/m)	10.14 mm	0.079 mm	0.0025 mm
Aluminium (Al)	3.54 E 7 (S/m)	10.92 mm	0.084 mm	0.0027 mm

**Tableau III-5:** Profondeur de pénétration du champ électrique en fonction de la fréquence.

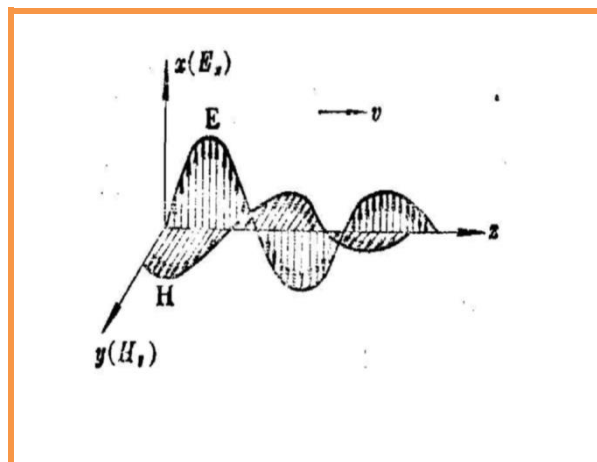
D'après le tableau III-5, qui représente la variation de la profondeur de pénétration du champ en fonction de la fréquence d'excitation, nous remarquons

que la profondeur que nous allons calculer numériquement par la formule suivante :

$$\delta = \frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} \quad (\text{III-19})$$

dépendra proportionnellement de la fréquence c.-à-d. que l'augmentation de la fréquence d'excitation engendre la réduction de la profondeur de pénétration du champ électromagnétique (relation III-19) dans un conducteur où, un déphasage entre le champ électrique et magnétique doit subsister pour assurer une propagation, où l'expression de ce déphasage est :

$$\frac{\omega}{\beta} = \sqrt{\frac{2\omega}{\sigma\mu}} \quad (\text{III-20})$$



*Figure III-41: Représentation du déphasage entre le champ magnétique et électrique [5].*

### III.6.1. Simulation de l'effet de peau pour la couche intermédiaire (Ag)

Après avoir eu une épaisseur optimal des couches de TCOs, la simulation suivante a pour but de confirmer une approximation par un calcul numérique de l'épaisseur de la couche métallique (couche d'argent).

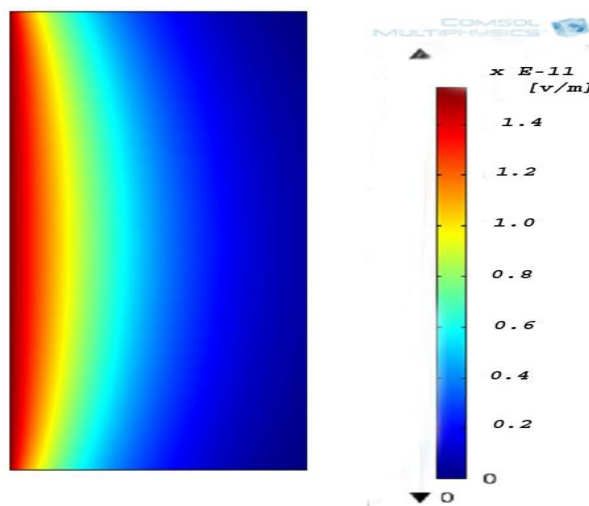
L'argent (Ag) présente une conductivité  $\sigma = 6.17^{E7}$  (S /m) soumis à une longueur d'onde de 500 (nm) nous aurons le résultat suivant :

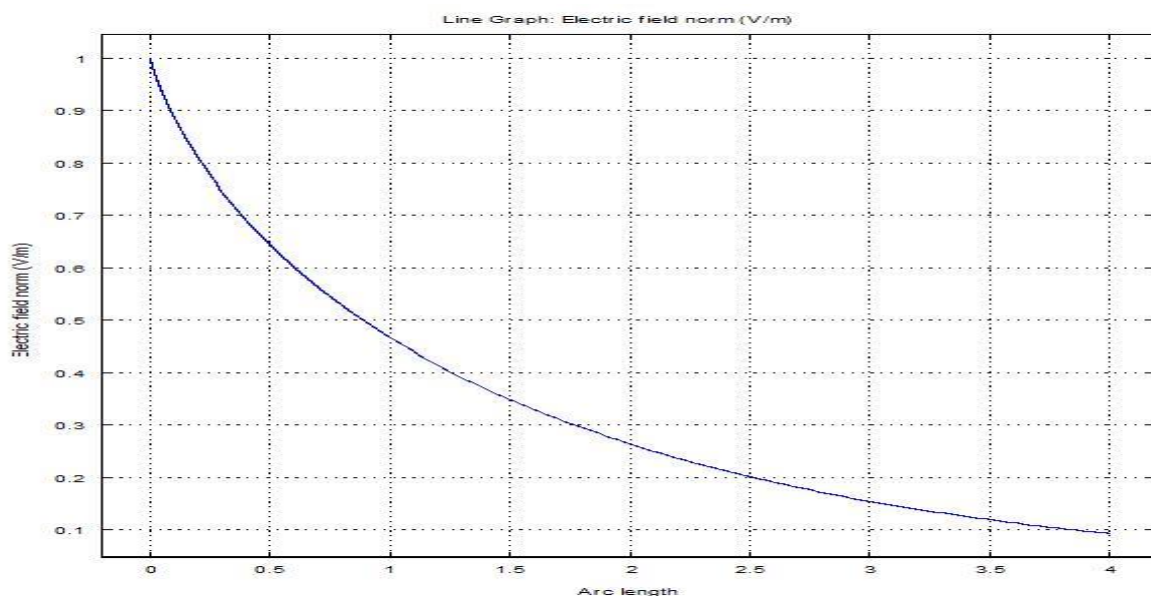
$$F = \frac{c}{\lambda} = \frac{3E8}{0.5E-6} = 6^{E14} \text{ Hz}$$

$$\delta = \frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} = 503 \sqrt{\frac{1}{(6e7)(6e14)}} \text{ (m)}$$

$$\delta = 2 \text{ nm}$$

Le calcul numérique nous a permis d'obtenir une profondeur de 2 nm, pour une longueur d'onde appartenant au domaine du visible qui est 500 nm. La simulation que suivante donne les résultats représentés dans la figure III-43 :





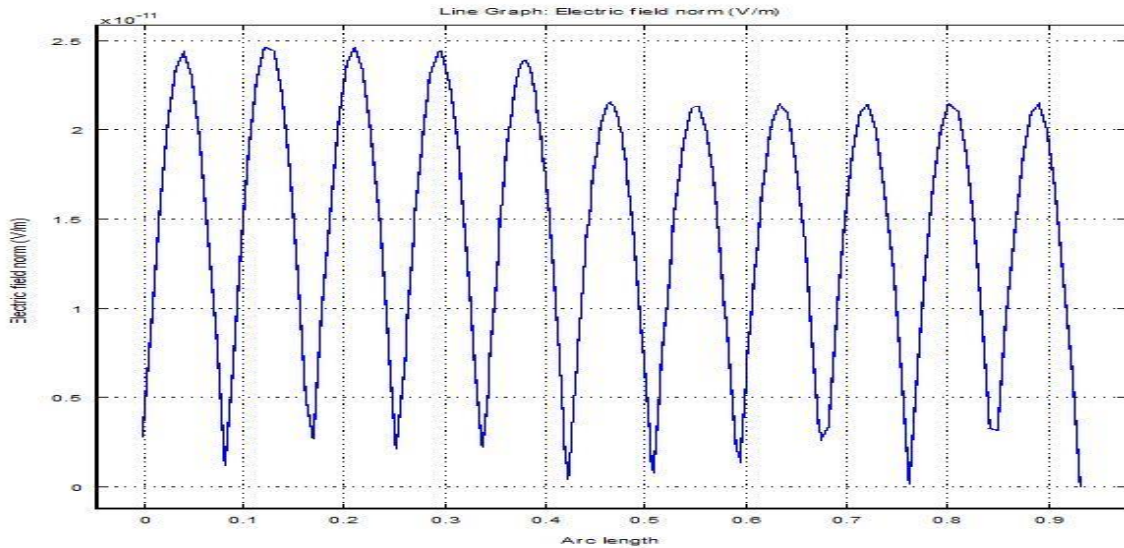
**Figure III-43** : Résultat de la simulation du phénomène de l'effet de peau

### III.7. Influence de l'angle d'incidence sur l'électrode

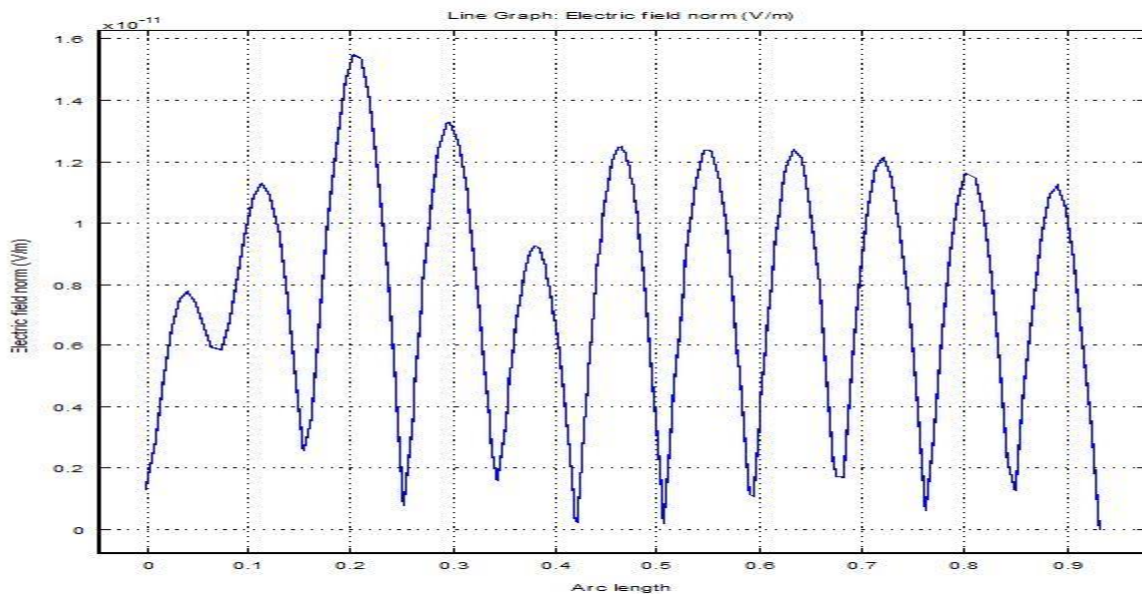
Une optimisation des épaisseurs a été établie par la précédente simulation pour les différentes structures de l'électrode. Nous avons pris comme angle d'incidence une valeur  $\alpha = 30^\circ$  (un angle recommandé et préconisé par les installateurs de panneaux photovoltaïque). La modification de cet angle va

peut être influencer d'une manière positif au négatif sur les résultats obtenus précédemment ?

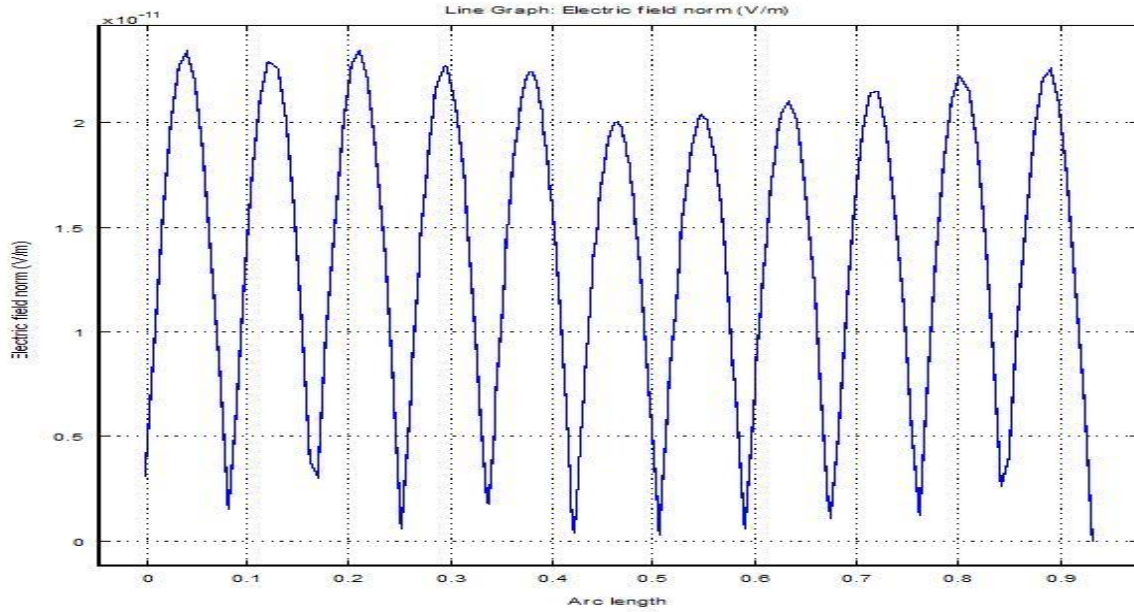
La simulation suivante contribuerait à l'optimisation de l'angle d'incidence. En prenant comme exemple la structure ZnO/ Ag / ZnO avec l'épaisseur optimal de 20nm/6nm/20nm, nous avons obtenu les résultats représentés dans les figures III-44, III-45 et III-46.



*Figure III-44 : Propagation du champ électrique à 30°.*



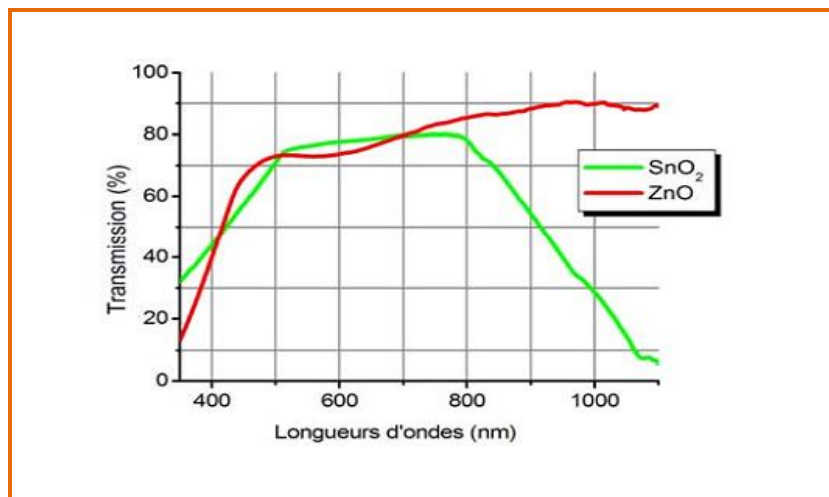
*Figure III-45 : Propagation du champ électrique à 35°.*



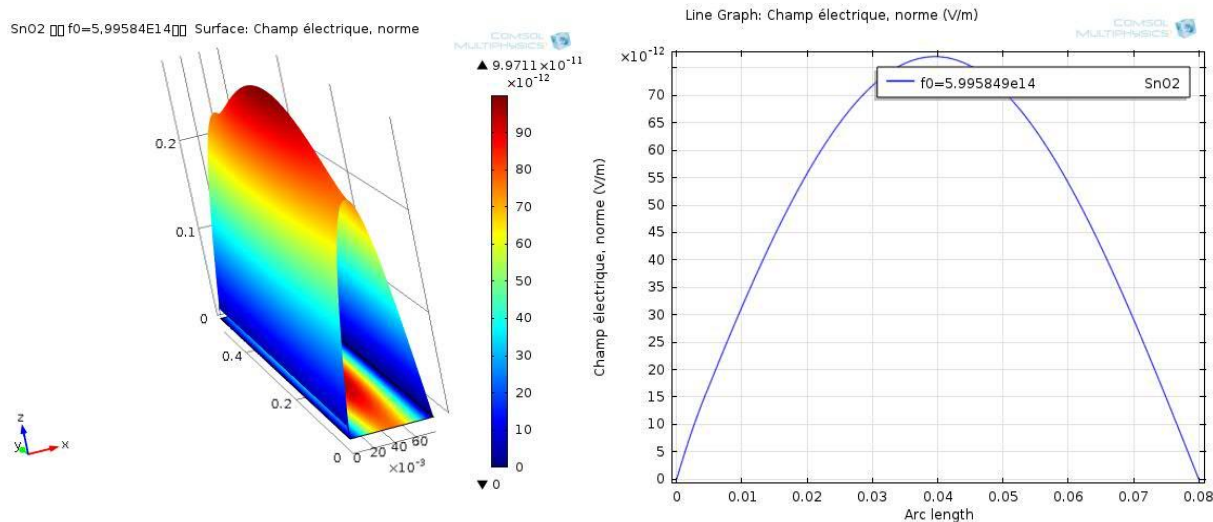
*Figure III-46 : Propagation du champ électrique à 25°.*

La variation de l'angle d'incidence de 25° à 35° montre un résultat optimal pour un angle de 30° comparativement à 25° et 35° où l'on distingue que l'amplitude du champ électromagnétique est moins important.

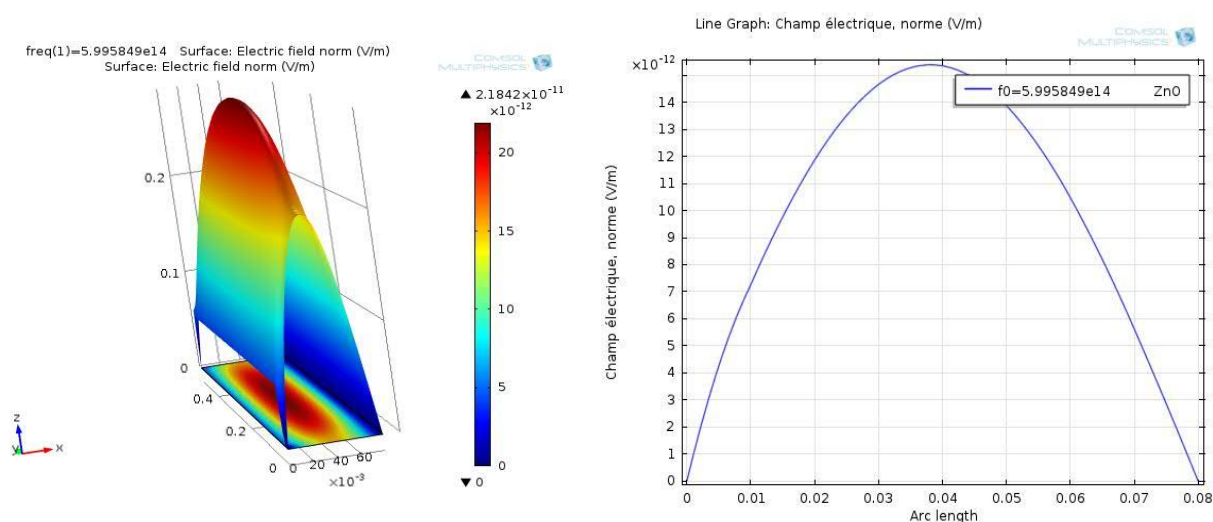
### III.8. Etude comparative entre SnO<sub>2</sub> et ZnO et estimation des pertes en réflexion pour les électrodes (coefficient de réfraction S)



*Figure III-47 : Transmission optique en film mince du ZnO , SnO<sub>2</sub> .*



**Figure III-48:** Propagation d'une onde électromagnétique dans SnO<sub>2</sub> d'une longueur de 500 nm.



**Figure III-49 :** Propagation d'une onde électromagnétique dans le ZnO d'une longueur de 500 nm.

Les figures III-47 , III-48 , III-49, représentent respectivement la transmission optique d'un film mince dans un intervalle d'une longueur d'onde de 350 nm à 1200 nm et la propagation d'un champ électromagnétique dans des films SnO<sub>2</sub> et ZnO. Nous remarquons que l'oxyde de zinc (ZnO) présente une transparence pour des longueurs

d'ondes proche des infrarouge, tandis que l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) reste opaque au delà de 1100nm cependant ce dernier présente une meilleure transparence dans le visible

comme on peut le montrer par notre simulation (voir figure III-48) où l'on distingue une meilleure fluidité du champ électromagnétique qui atteint une valeur maximale de  $8.10^{-11}$  V/m contre  $15.10^{-12}$  V/m pour le ZnO, figure III-49.

### III.8.1. coefficient de réfraction S

Les paramètres S (de l'anglais *Scattering parameters*) coefficients de diffraction ou de répartition sont utilisés en hyperfréquence, en électricité ou en optique.

De nombreuses propriétés électriques peuvent être exprimées en utilisant les paramètres S, comme le gain, les pertes en réflexion, le rapport d'ondes stationnaires (ROS) ou le coefficient de réflexion. Le terme 'diffraction' est plus communément utilisé en optique qu'en hyperfréquences, en référence à l'effet observé lorsqu'une onde plane est incidente sur un obstacle ou un milieu diélectrique. Dans le contexte des paramètres S, le terme 'diffraction' fait référence à la façon dont les signaux appliqués sur une ligne de transmission sont modifiés lorsqu'ils rencontrent une discontinuité causée par l'insertion d'un composant électronique sur la ligne.

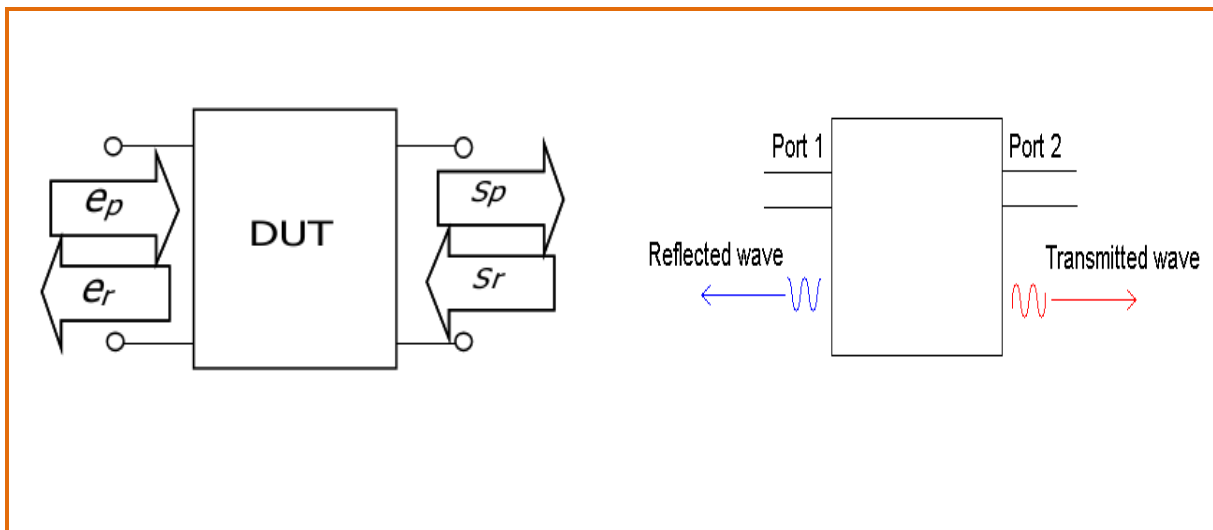


Figure III-50 : Représentation des ports d'une ligne de transmission [6].

Si  $e_p$ , désigne le signal d'entrée progressif et  $e_r$  le signal réfléchi à l'entrée,  $S_p$  le signal transmis et  $S_r$ , le signal réfléchi opposé, alors on a la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} e_r \\ S_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_p \\ S_r \end{pmatrix}$$

Notons que cette matrice peut s'étendre à de multiples pôles. Afin d'interpréter correctement, on retiendra simplement pour les quadripôles ou dipôles que  $S_{11}$  désigne le coefficient (complexe) de réflexion et se représentent classiquement:

$$S_{11} = \rho \quad (\text{III-21})$$

Le coefficient  $S_{21}$  caractérise la transmission de l'énergie de l'entrée 1 vers la sortie 2, ou fonction de transfert du quadripôle :

$$S_{21} = S_p/e_p \quad (\text{III-22})$$

chaque équation donne la relation entre les ondes réfléchies et incidentes de puissance à chacun des ports de réseau, 1 et 2, en ce qui concerne individuellement du réseau des paramètres  $S$ ,  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{21}$  et  $S_{22}$ . Dans notre cas nous nous intéressons plus aux paramètres  $S_{11}$ ,  $S_{21}$  ou :

- $S_{11} = e_r / S_r$  avec  $e_p=0$  représente la **réflexion** à l'entrée du dispositif ;
- $S_{21} = S_p/e_p$ , avec  $S_r=0$  représente la **transmission** de l'entrée vers la sortie.

#### - **8.1.a. Perte de retour d'entrée (RL in)**

la perte de retour d'entrée (**RL<sub>in</sub>**) est une mesure scalaire de la proximité de l'impédance d'entrée effective du réseau est de la valeur de l'impédance de système nominale et, exprimé en grandeur logarithmique est donnée par :

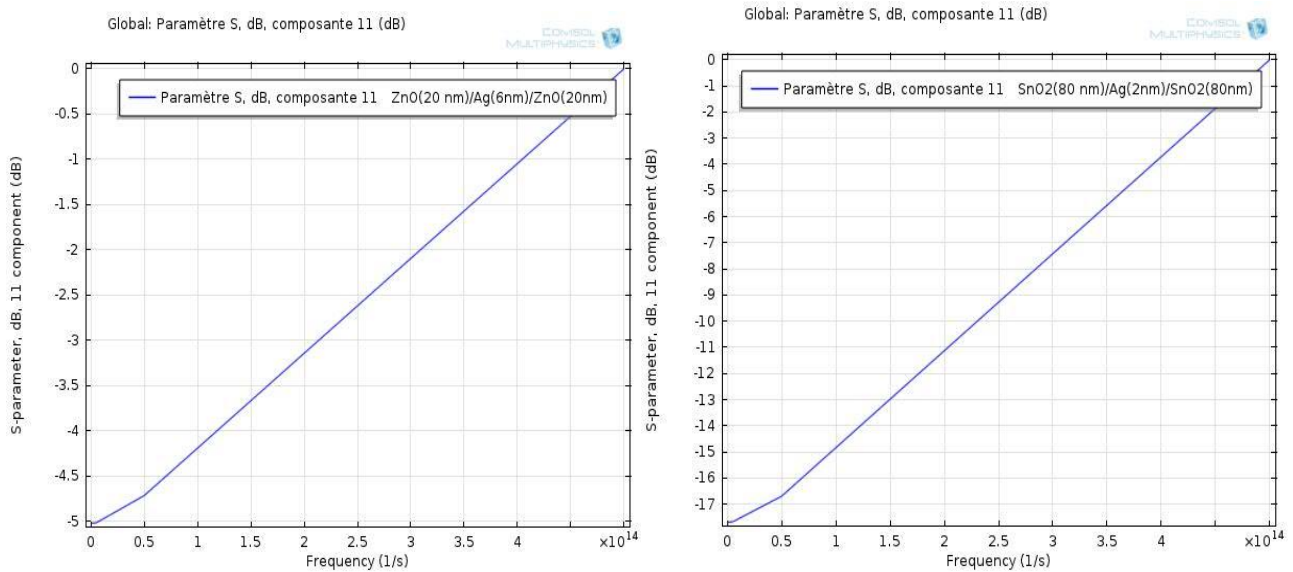
$$RL_{in} = 20 |Log_{10} |S_{11}| |_{dB}. \quad (III-23)$$

Par définition, la perte de rendement est une grandeur scalaire positif impliquant les 2 paires de grandeur. La partie linéaire,  $S_{11}$  est équivalente à la grandeur de la L'onde réfléchié divisée par l'amplitude de l'onde incidente.

### - 8.1.b .Perte d'insertion

Dans le cas où les deux orifices de mesure d'utiliser la même impédance de référence, la perte d'insertion ( $IL$ ) est l'expression dB du coefficient de transmission  $|S_{21}|$  . Il est donc donnée par :

$$IL = -20 Log_{10} |S_{21}| dB. \quad (III-24)$$



(a)

(b)

**Figure III-51 : Représentation du coefficient de diffraction  $S_{11}$  des deux électrodes**

(a) ZnO/Ag/SnO (b) SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub>

La figure III.50, nous renseigne sur les coefficients de diffraction des deux structures (a) ZnO/Ag/SnO<sub>2</sub>, (b) SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub>. Nous remarquons que les pertes en réflexion sont plus importantes pour le SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> pour des fréquences inférieures à  $4 \cdot 10^{14}$  Hz, contrairement aux pertes engendrées par ZnO/Ag/SnO<sub>2</sub> qui sont moins importantes sur le même intervalle de fréquence. De ce fait nous pouvons conclure que une meilleure transmittance optique est favorisée pour des longueurs d'ondes appartenant au domaine des infrarouges pour l'électrode en ZnO, cependant cette perte en réflexion est atténuée pour des fréquences supérieures à  $4 \cdot 10^{14}$  Hz concernant le SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> cela nous amène à conclure que ce dernier ayant une meilleure transmittance optique dans le domaine du visible.

# Référence bibliographiques

## Chapitre III

---

[1] *COMSOL (4.3) RF Module Users Guide.*

[2] Yang Yang, Pietro P. Altermatt, *Simulation of Optical Properties of the Si/SiO<sub>2</sub>/Al Interface, Hannover Conference (2008).*

[3] <http://refractiveindex.info/?group=CRYSTALS&material=Aq>.

[4] M.CHAKAROUN, *thèse de doctorat, université de Limoge,( 2010).*

[5] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Effet\\_de\\_peau](http://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_de_peau).

[7] [http://en.wikipedia.org/wiki/Scattering\\_parameters](http://en.wikipedia.org/wiki/Scattering_parameters).

## Conclusion générale

---

## Conclusion générale

Les cellules solaires organiques présentent des propriétés très intéressantes notamment dans leur flexibilité et la possibilité d'être réalisées avec de grandes surfaces. Cependant leur stabilité et leur rendement doivent être considérablement améliorés par rapport à leur état actuel.

L'utilisation des différents types de TCOs comme électrode transparente pour la réalisation de la cellule solaire organique constitue un moyen de contribution à l'amélioration du rendement physique et aussi une solution qui limite la puissance dissipée par l'électrode. Pour cela nous avons proposé l'utilisation d'une nouvelle structure pour cette électrode il s'agit d'un empilement TCO/Métal/TCO en utilisant comme TCO le ZnO, SnO<sub>2</sub> et Ag comme étant la couche métallique.

Dans ce présent travail nous avons simulé à l'aide de COMSOL, deux types d'électrodes multicouches TCO/Métal/TCO en utilisant comme couche métallique l'argent (Ag), une couche qui a pour rôle de réduire la résistance de la structure. Cette simulation nous a permis d'analyser et d'optimiser la propagation d'une onde électromagnétique d'une longueur de 500 nm à travers diverses combinaisons d'épaisseurs constituant l'électrode tri-couches ZnO/ Ag /ZnO, SnO<sub>2</sub>/ Ag /SnO<sub>2</sub>; les résultats de cette simulation ont mis en évidence que la structure à base de ZnO/ Ag /ZnO dont les épaisseurs de chaque couche sont respectivement 20 nm / 6nm / 20 nm, d'ou le ZnO ayant pour résistivité une valeur de  $5.10^{-3} \Omega/ Cm$ , les résultats obtenus pour cette structure (une transmittance de 90%) montre que cette structure est la plus appropriée en terme de rendement et de faisabilité technique pour l'utilisation comme électrode transparente appliquée dans les cellules solaire organiques.

Notre étude nous a aussi permis d'une part l'optimisation de l'épaisseur de la couche métallique à base d'argent à une épaisseur de 2 nm. un calcul numérique suivie par une simulation d'un phénomène physique (l'effet de peau), en anglais, skin

depth , cependant nous avons démontré d'autre part que le TCO influe sur la perméabilité et l'épaisseur du métal modifiant ainsi cette épaisseur de 2 nm à 6nm , et nous avons aussi procédé à une optimisation de l'angle d'incidence de l'onde électromagnétique. Nous avons remarqué d'après les résultats de cette simulation qu'un angle d'incidence de 30° nous offre le meilleur résultat.

Un champ d'application intéressant pour ce type d'électrode tri-couches est les cellules solaires car ce type de structure nous assure un meilleur compromis entre la transparence et la conductivité.

## **Résumé :**

La demande croissante des besoins énergétiques et les problèmes liés au prix et à l'épuisement prévisible des énergies fossiles impliquent un regain d'intérêt pour les énergies propres et renouvelables pour obtenir une source d'énergie alternative vu l'impact écologique négatif induit par les énergies conventionnelles. Parmi les énergies renouvelables, l'énergie solaire occupe une place prépondérante dans ce domaine où la seule condition à cette alternative est l'orientation et la canalisation de ce flux d'énergie considéré comme inépuisable.

L'énergie solaire photovoltaïque permet la conversion directe du rayonnement solaire en électricité, ceci à l'aide d'un dispositif appelé cellule solaire ou photopile. Ces cellules sont principalement fabriquées à partir du silicium ; mais l'exploitation intensive du silicium présente des contraintes matérielles et économiques; d'où des efforts intenses pour la recherche de nouveaux matériaux et structures pour réaliser d'autres types de cellules avec des techniques de mise en œuvre faciles et permettant des rendements acceptables. C'est dans ce cadre que nous avons opté et orienté notre travail sur la cellule solaire organique particulièrement sur l'électrode constituant cette dernière qui représente un organe indispensable pour la transmission de la lumière et la collection des charges au même temps.

Une grande partie de ce travail est consacré à l'étude d'une électrode tri-couche pour une cellule solaire organique. Cette électrode est à la base d'un empilement de trois couches d'où deux couches périphériques à base de TCO jointées par une fine couche métallique qui est dans notre cas d'étude à base d'argent, considéré comme un bon conducteur.

Dans cette étude nous nous sommes focalisés sur le fonctionnement des cellules solaires organiques à base de polymères conjugués et les structures de leur couche active ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de la conversion photovoltaïque. Une approche continue et complémentaire du travail entrepris sur l'électrode tri-couche. C'est une électrode dont le rôle est important et essentiel pour le drainage du flux lumineux d'une manière optimale de la source lumineuse vers la cellule. Cette optimisation nous a amené à faire un choix adéquat des TCOs utilisés pour l'élaboration de ces électrodes tels que le  $\text{SnO}_2$  et le  $\text{ZnO}$ . Ces TCOs ayant un large gap direct de 3,5 – 4 eV, des propriétés électriques et optiques intéressantes leur permettant d'apporter des améliorations aussi bien au niveau du fonctionnement que du rendement des cellules à base de matériaux organiques.

Dans le but d'améliorer les performances de l'électrode, nous avons disposés des TCOs en couches minces et pris soin d'introduire un film d'argent afin de représenter un système parallèle. La résistivité équivalente de ce système est égale à la plus petite des trois. Cela tout en optimisant les épaisseurs dont cette résistivité est fonction, à travers une simulation afin de trouver un compromis entre épaisseur, résistivité et perméabilité.

**MOTS-CLES :** oxyde conducteur transparent, cellule solaire organique, électrode tri-couche