

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Electronique

Présentée par :

M^{elle} HATEM Djedjiga

Thème :

Structures électroniques à base de matériaux organiques pour application aux cellules solaires photovoltaïques

devant le jury d'examen composé de :

Mr. ZIANI Rezki	Professeur Université M. Mammeri, Tizi-Ouzou	Président
Mr. BELKAID Med Said	Professeur Université M. Mammeri, Tizi-Ouzou	Rapporteur
Mr. NTSOENZOK Esidor	Professeur Université d'Orléans (France)	Examineur
Mr. CHIKOUCHE Ahmed	Directeur de Recherche UDES (Bou-smail)	Examineur
Mr. DJOUADI Djamel	Université A. Mira de Béjaia	Examineur
Mr. LAGHROUCH Mourad	Professeur Université M. Mammeri, Tizi-Ouzou	Examineur

le :05/12/2013

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au sein de laboratoire des technologies avancées du génie électrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Les caractérisations ont été effectuées au sein de l'équipe OPTO-PV du laboratoire IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence) de l'université Paul CEZANNE d'Aix Marseille III, L'élaboration et la caractérisation des cellules solaires organiques a été faite au laboratoire InESS de l'Université de Strasbourg.

Je tiens à adresser d'abord mes remerciements au Professeur BELKAID Med Saïd Doyen de la Faculté Génie Electrique et d'Informatique d'avoir assuré la direction de cette thèse. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude pour son encouragement et son soutien qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail.

Je remercie également, Mr Rezki ZIANI, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en présidant le jury de cette thèse.

Mes remerciements les plus chaleureux vont aussi à : Mr Esidor NTSOENZOK Professeur à Université d'Orléans (France), Mr Mourad LAGHROUCHE Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), Mr Ahmed CHIKOUCHE Directeur de Recherche à l'UDES - Bou-Smail (Alger), Mr Djamel DJOUADI professeur à l'Université A. Mira de Béjaïa pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Mes remerciements vont aussi aux deux personnes qui m'ont aidé avec tous les moyens et m'ont encouragé. Toute ma profonde gratitude à vous Madame SI YOUSSEF Houria et KASDI Rzika.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude pour: Mr Mohamed MEGHERBI pour son aide et ses encouragements, Mr Awadj et au personnel de service des finances de la FGEI (Hamid et Mouloud).

Mes remerciements vont également aux membres du laboratoire LATAGE : K. Medjnoun, A Sidi Said, F. Bouaraba, O. Boudia, O. Ourahmoun, O. Boughias, D.Hocine, H.Allem, R. Zirmi, N. Nemmar, G.Bensbaa, T.Goudjil, D.Salem, N. Ziani, F.Ferhati...

Je dois remercier par ailleurs les membres de l'équipe OPTO-PV particulièrement : T.Wood, Yves Faure, M.Pasquinelli ainsi que les membres de l'InESSet en particulier Y.Jouane et Guy Schmer ingénieur à IPCMS pour leur aide.

Un grand merci à **Li, Yuan** Chercheur à l'Université Wake Forest, Etats-Unis qui m'a aidé à faire les simulations sur les cellules solaires organiques à électrodes tri-couches et d'avoir répondu à mes questions.

Je dédie ce travail

*à ma mère et à mon père
à mes deux frères Yedir et Toufik
et à tout ceux qui me sont chers*

SOMMAIRE

CHAPITRE I: Les polymères conjugués

Introduction.....	0
Définition d'un polymère	1
I.1. Les polymères isolants	1
I.2. Les polymères conjugués	2
I.2.1. Origine de la conduction dans les polymères conjugués.....	2
I.2.2. Les polymères semi-conducteurs.....	4
I.2.2. a – La structure chimique.....	4
I.2.2. b – La structure électronique.....	6
I.3. Les polymères conducteurs	8
I.3.a- Cas général	8
I.3.b- Les porteurs de charge.....	10
i) Les polarons / les bipolarons.....	11
ii) Les solitons	13
I.4. Méthode de génération et transport de charge	15
I.4.1. Principales méthodes de génération de charges au sein des polymères conjugués : principes de création d'espèces chargées.....	15
a) Dopage/dédopage chimique (électrochimique).....	15
b) Dopage/dédopage par équilibre acide-base (cas du polyaniline)	15
c) Injection de charges à l'interface métal/semi-conducteur (contact)	16
d) Photo-génération	16
I.4.2. Transport de charge.....	16
I.4.2.a- Transport par saut	16
Modèles de transport par hopping	18
i) Modèle de Pool-Frenkel	18
ii) Modèle de Mott	19
iii) Modèle de Bassler	19
I.4.2.b Transport par bandes.....	21
I.5. Les matériaux organiques utilisés dans notre étude.....	22
I.5.1. Le poly (3-hexylthiophène)	22
I.5.1.a. La régiorégularité	23
I.5.1.b. L'intérêt de la régiorégularité.....	25
I.5.1.c. Propriétés optiques	25
I.5.1.d. Solubilité	27
I.5.2. Le PCBM ([6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle).....	28

CHAPITRE II: Les cellules solaires organiques

II.1. Cellules solaires à base de polymères conjugués ou PC	29
II.2. Structure conventionnelle	29
i) Largeur de la zone de déplétion	29
ii) La mobilité des charges	30
II.3. Structure Tandem	34
II. 4. Structure Inverse	36
II.5. Structure à fibre optique	37
II.5.1. Principe de fonctionnement	37
II.5.2. Réalisation de la structure à fibre optique	37
II.6. Effet photovoltaïque dans les cellules solaires organiques	38
II.7. Rappel sur les cellules solaires organiques	42
II.7. 1. Structures réalisées	42
II.8. Paramètres intrinsèques influençant le rendement des cellules solaires organiques	44
II.8.1. Paramètres influençant sur l'absorption	44
II.8.1.1. Le gap des polymères conjugués	45
II.8.2. Paramètres influant sur le Transport de charges des OPVs	46
II.8.2.1. Amélioration du transport des charges à la proximité des interfaces	47
II.8.3. Les paramètres influençant la collection de charges	49
II.8.3.1. Problème des interfaces	50
a). A la cathode	50
b). A l'anode	51
II.8.3.2. Amélioration de la collecte des charges interfaces métal / SCO	51

CHAPITRE III: Les TCO et leur application dans les cellules solaires organiques

III.1. Influence du choix de l'électrode transparente sur le rendement et la stabilité de la cellule solaire organique	56
III.2. Partie expérimentale	57
III.2.1. Dépôt de SnO ₂ par APCVD	57
III.2.2. Dépôt de SnO ₂ par Sol-Gel	58
III.2.3. Dépôt de TiO ₂ par APCVD	59

III.3. Résultats de caractérisations.....	60
III.3.1. Cas du SnO ₂ déposé par APCVD.....	60
III.3.2. Cas du SnO ₂ déposé par SOL-GEL	63
III.3.3. Cas de TiO ₂ déposé par APCVD.....	68
III.4. Application des TCO élaborés dans la réalisation des cellules solaires organiques	
Choix d'une structure.....	72
III.4.1. Le choix du RR-P3HT	72
III.4.2. Application du SnO ₂ comme électrode transparente	73
III.4.3. L'application du SnO ₂ et de TiO ₂ Comme couches inter-faciales.....	75

CHAPITRE IV: *Structures à base d'électrode tri-couches*

Pourquoi utiliser ce type d'électrode?	84
IV.1. L'électrode tri-couches	85
IV.2. Resistance carrée dans une électrode multicouches.....	85
IV.3. Etat de l'art des électrodes TCO/Métal/TCO: electrode tri-couche : ITO/Métal/ITO	86
IV.4. Approximation d'un bon conducteur	87
IV.5. Optimisation de l'épaisseur de la couche intermédiaire (métallique)	89
II.5.1. Resistance carrée de la couche intermédiaire (Ag)	89
IV.6. Application cellules solaires organiques.....	92
IV.6.1. Aspect théorique: la méthode de la matrice de transfert	92
IV.6.2. Simulation de la distribution du champ optique cellules solaire organique à base d'électrode tri-couches	99

Annexe expérimental *(Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisation expérimentales)*

A. Techniques d'élaboration

V.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition).....	103
V.1.1. La technique APCVD.....	103
V.2. Principe de dépôt par évaporation PVD.....	104
V.3. Méthode d'élaboration des cellules solaires organiques.....	106
V.3.1. Préparation du substrat.....	106
V.3.2. Nettoyage du substrat	107
V.3.3. Dépôt de la couche organique (polymère).....	107
V.3.3. 1. Dépôt du polymère en solution.....	107
V.3.3. 2. La répartition uniforme de la solution déposée.....	108
V.3.3. 3. Evacuation des solvants.....	108

V.3.4. Dépôt de la cathode en Aluminium.....	109
--	-----

B. Techniques de caractérisation

V.4. Techniques de détermination des propriétés électriques.....	114
V.4.1. Technique de caractérisation par Effet Hall.....	114
V.4.2. Mesure de la résistivité électrique et de la résistance carrée.....	117
V.5. Détermination des propriétés optiques.....	118
V.5. 1. Technique de la sphère intégrante	118
V.5. 2. Détermination du coefficient d'absorption	119
V.5. 3. Mesure de la réflexion et de la transmittance.....	119
V.5.4. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach.....	122
V.5.5. Détermination des constantes optiques par l'ellipsométrie.....	124
V.5.5.1. Exploitation des paramètres ellipsométriques.....	125
V.6. Caractérisations structurales et morphologiques.....	126
V.6.1. Diffraction des rayons X.....	126
V.6.1.1. Principe de fonctionnement	126
V.6.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	128
Conclusion.....	130

Introduction

L'énergie solaire est l'énergie renouvelable par excellence. Respectueuse de l'environnement, elle présente de nombreux avantages spécifiques en raison notamment de l'épuisement prévisible des ressources d'énergies fossiles et l'accroissement des problèmes liés à la dégradation de l'environnement. Elle permet de produire de l'électricité par transformation du rayonnement solaire grâce à des cellules solaires, reliées entre-elles pour former un module solaire photovoltaïque.

Les cellules organiques ont fait l'objet d'énormes progrès . Ceci vient du fait qu'elles présentent plusieurs avantages non négligeables à l'heure actuelle. De nombreux laboratoires tentent d'améliorer leurs performances. Ces dispositifs devraient permettre à brève échéance d'obtenir des cellules solaires à faibles coûts du fait que les procédés utilisés sont à basses températures et les cellules ainsi réalisées sont flexibles. Parmi les améliorations à apporter à celles-ci, on peut citer l'augmentation de leurs durées de vie qui est de l'ordre de 25000 heures, et de leurs rendements de l'ordre 5 à 7% au maximum contre 10 à 30% pour les cellules au silicium

De nombreux travaux de recherche visent à développer de nouvelles structures permettant d'optimiser ces cellules et améliorer leur efficacité et diminuer leurs prix en agissant sur le prix de fabrication. Bien que les cellules solaires organiques à base de l'électrode simple d'ITO (oxyde d'étain dopé indium) sont les plus exploitées , une des voies d'exploration de structures des cellules solaires organiques concerne le remplacement des électrodes actuelles en ITO par des électrodes multi-feuillets de type oxyde/métal/oxyde.

Les composants optoélectroniques, diodes électroluminescentes et cellules solaires, nécessitent l'existence d'au moins une électrode transparente pour pouvoir échanger la lumière avec le milieu extérieur. Les oxydes transparents conducteurs sont alors généralement utilisés, comme le SnO_2 , le ZnO et l'ITO, qui sont de type n. c'est vrai que l'anode actuellement la plus utilisée est composée d'ITO car elle possède une bonne conductivité, une absorption limitée, un coût raisonnable et un alignement favorable des niveaux énergétiques permettant une bonne injection des trous. Néanmoins, elle n'est pas sans présenter certains inconvénients :

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

oxygène pouvant faire varier sa fonction de travail dramatiquement et limitant ainsi une bonne reproductibilité des échantillons

Il est donc nécessaire de rechercher une solution alternative. La solution actuelle pour s'affranchir des deux derniers inconvénients cités est d'ajouter une couche d'interface de PEDOT:PSS qui est déposée par spin-coating sur la couche d'ITO. Cette couche tampon est très efficace pour ajuster les fonctions de travail, pour passiver des défauts de surface et pour aplanir la surface d'ITO. Cependant, le PEDOT:PSS se dégrade sous l'UV, peut introduire de l'eau dans la couche active (car il est déposé en étant dilué dans de l'eau) et est légèrement acide, réduisant ainsi la durée de vie du P3HT:PCBM. Il a aussi été montré qu'il était possible de passiver la surface de l'ITO par d'autres couches que le PEDOT:PSS, comme le ZnPC4P et le MoO₃. Dans les deux cas, un gain dans le rendement final des cellules solaires organiques est obtenu quand elles sont comparées à des cellules solaires organiques équivalentes sans couche d'interface. Ce gain est associé à une collecte des trous facilitée par la diminution de la hauteur de barrière entre le matériau organique et l'ITO. Mais d'autres recherches sont menées pour remplacer le PEDOT:PSS ou remplacer directement l'électrode simple d'ITO donc création de nouvelles structures. Et c'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail.

Notre manuscrit est structuré de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous avons donné un aperçu sur les polymères en général et plus particulièrement les polymères organiques conjugués qui sont la base des cellules solaires organiques.

Le deuxième chapitre, est consacré à la présentation des cellules à base de polymères conjugués: principe de fonctionnement, les différentes structures et leur limitation, les solutions à adopter pour l'amélioration du rendement de la conversion photovoltaïque et enfin un état de l'art sur les cellules solaires organiques réalisées.

Le troisième chapitre, quand à lui, est consacré à la présentation des différentes étapes d'élaboration des films minces de SnO₂ et de TiO₂, les résultats de caractérisations ainsi que leurs applications dans les cellules solaires organiques .

Dans le quatrième chapitre , nous avons présenté les résultats de simulations de la répartition spectrale de l'énergie dans les cellules solaires à base d'électrodes tri-couches.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous avons décrit les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées dans notre travail ainsi les conditions de réalisation des cellules solaires organiques.

En fin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale et les perspectives ouvertes par notre contribution dans ce domaine du photovoltaïque organique.



Chapitre I: Les polymères conjugués

L'emploi des polymères pour la réalisation des cellules solaires est relativement récent. Les polymères présentent des propriétés très différentes de celles des semi-conducteurs classiques tel que le silicium ; il est donc nécessaire de comprendre leurs caractéristiques afin d'assurer leurs performances dans l'application photovoltaïque. Pour cela nous avons consacré ce premier chapitre à l'étude des polymères, l'origine de la conduction des polymères conjugués, leurs différentes structures chimiques et électroniques, la génération de porteurs, le dopage et les mécanismes de transport de charges dans ces matériaux.

Définition d'un polymère

Les polymères sont formés de très longues chaînes, elles-mêmes formées de molécules élémentaires (**unités monomères**) assemblées entre elles par le biais de liaisons chimiques covalentes. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'oxygène. Il existe deux types de polymères :

- les homopolymères
- les copolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité de répétition contrairement aux copolymères qui sont constitués par plusieurs unités différentes.

La différence structurale et géométrique des polymères entraîne une différence marquante des propriétés physiques et mécaniques ; chaque polymère possède des propriétés qui lui sont propres. Les propriétés physiques et mécaniques des polymères sont conditionnées par :

- leur masse
- leur structure
- la température du milieu

I.1.les polymères isolants

Les polymères conventionnels sont dits saturés : par exemple dans le poly(éthylène) $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ chaque atome de carbone est hybridé sp^3 et ne peut former que les liaisons σ avec les atomes voisins. Les transitions électroniques ne peuvent se produire qu'entre le niveau **liant** σ et **antiliant** σ^* ; l'énergie entre les niveaux étant de l'ordre de 6 eV, les polymères saturés sont donc des isolants.

I.2. Les polymères conjugués

I.2.1. Origine de la conduction dans les polymères conjugués

Les atomes de carbone constituent l'essentiel du squelette des polymères. Dans leurs liaisons, seuls les électrons de l'unique orbitale s et des trois orbitales p ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) interviennent.

Quand on associe deux atomes de carbone, leurs orbitales atomiques se recouvrent et forment des orbitales moléculaires. Ce phénomène s'appelle **l'hybridation des orbitales moléculaires**, c'est-à-dire, le regroupement en des niveaux énergétiques identiques de l'orbitale s et d'une, deux ou trois des orbitales p, pour former des liaisons triples, doubles ou simples.

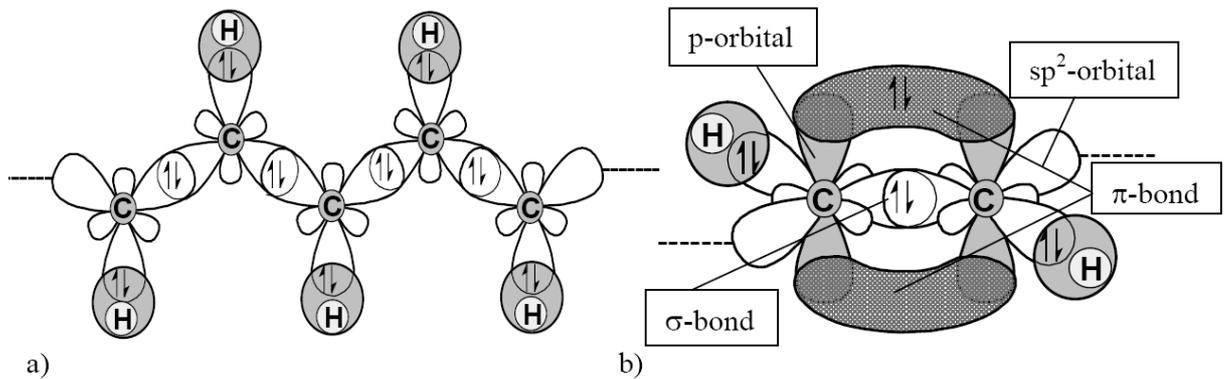


Figure I.1 : double liaison C-C formée par une liaison s et une liaison p (recouvrement des orbitales $2p_z$)[1].

Les polymères conjugués sont formés d'une chaîne principale comportant une alternance de simples (généralement σ) et doubles liaisons (σ et π). Les électrons de la liaison π sont beaucoup moins localisés que les électrons liés à la liaison σ . La molécule ainsi constituée possède donc un nuage d'électrons délocalisés et répartis le long de sa chaîne carbonée.

Par conséquent, les polymères organiques conjugués présentent un caractère **semi-conducteur**, celui-ci est associé à cette **délocalisation électronique** de leur système conjugué le long de la chaîne polymérique.

D'un point de vue énergétique l'assemblage d'atomes, pour former une chaîne de polymères, se traduit par la formation de bandes d'énergie correspondant à des orbitales moléculaires liantes (π et σ) et anti-liantes (π^* et σ^*).

Les électrons π jouent un rôle majeur dans les systèmes conjugués puisque leur ionisation (éjection ou capture des électrons) est aisée. Au niveau moléculaire, les électrons peuvent être éjectés des plus hauts niveaux électroniques (π) occupés de la molécule (*HOMO* : *Highest Occupied Molecular Orbital*) ou capturés dans les plus bas niveaux électroniques (π^*) inoccupés (*LUMO* : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). En effet, au fur et à mesure de l'allongement de la molécule, l'écart entre chacun des niveaux π (ou π^*) diminue, et la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO diminue aussi. (Voir la figure I.5)

A la limite de la chaîne infinie, les orbitales sont si proches qu'elles forment une bande d'énergie. On parle alors de *bande de conduction* (BC, *ensemble des orbitales π^**) et de *bande de valence* (BV, *ensemble des orbitales π*) séparées par une bande interdite d'énergie E_g . Le modèle des bandes permet alors d'expliquer les propriétés originales des systèmes conjugués en phase solide.

Bien que les termes de HOMO et LUMO caractérisent la molécule isolée, il est pourtant d'usage d'employer ces termes en phase solide. Ainsi, même pour un solide, on appellera niveau HOMO, le niveau haut de la bande de valence et LUMO le niveau bas de la bande de conduction. La bande interdite du matériau, E_g , est l'énergie nécessaire pour former une paire électron-trou et séparer ces deux niveaux.

Enfin, on considère que la position du niveau HOMO par rapport au niveau du vide correspond pour un solide à l'*énergie d'ionisation* I_p . De même, la position du niveau LUMO par rapport à celui du vide correspond pour un solide à l'*affinité électronique* A_E .

La figure I.2 représente le diagramme de bandes d'énergie d'un polymère semi-conducteur :

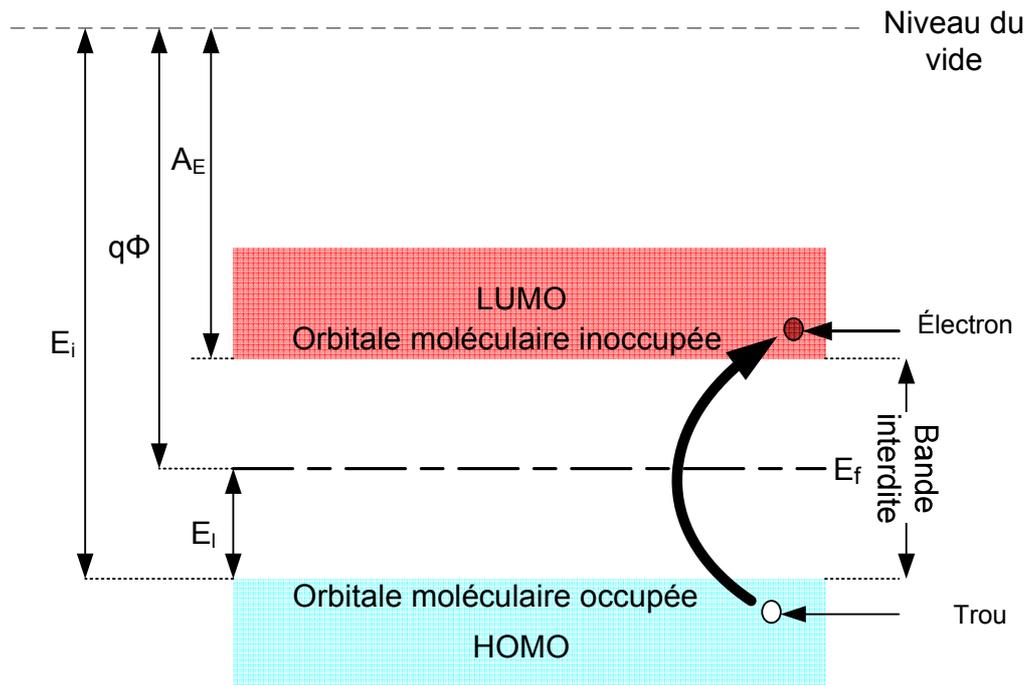


Figure I.2 : le diagramme de bandes d'énergie

E_i : énergie d'ionisation

E_f : énergie de liaison (ne pas confondre avec l'énergie de liaison entre atomes)

Φ : travail de sortie

A_E : affinité électronique

I.2.2. Les polymères semi-conducteurs

II.2.2. a – La structure chimique

Le Tableau qui suit, montre des polymères conjugués classés suivant leur famille de structure chimique

Famille du polymère	Exemple
Polyènique	Poly(acétylène) (PA)
Aromatique	Poly(para-phénylène) (PPP)
Aromatique hétérocyclique	Poly(thiophène) (PT) Poly(3-alkylthiophène) (P3AT) Poly(pyrrole) (PPy)
Aromatique hétéroatome	Poly(para-sulfure de phénylène) (PPS) Poly(aniline) (PANI)
Mixte	Poly(para-phénylènevinylène) (PPV) Poly(para-thiénylènevinylène) (PTV)

Figure I.3: familles de polymères conjugués.

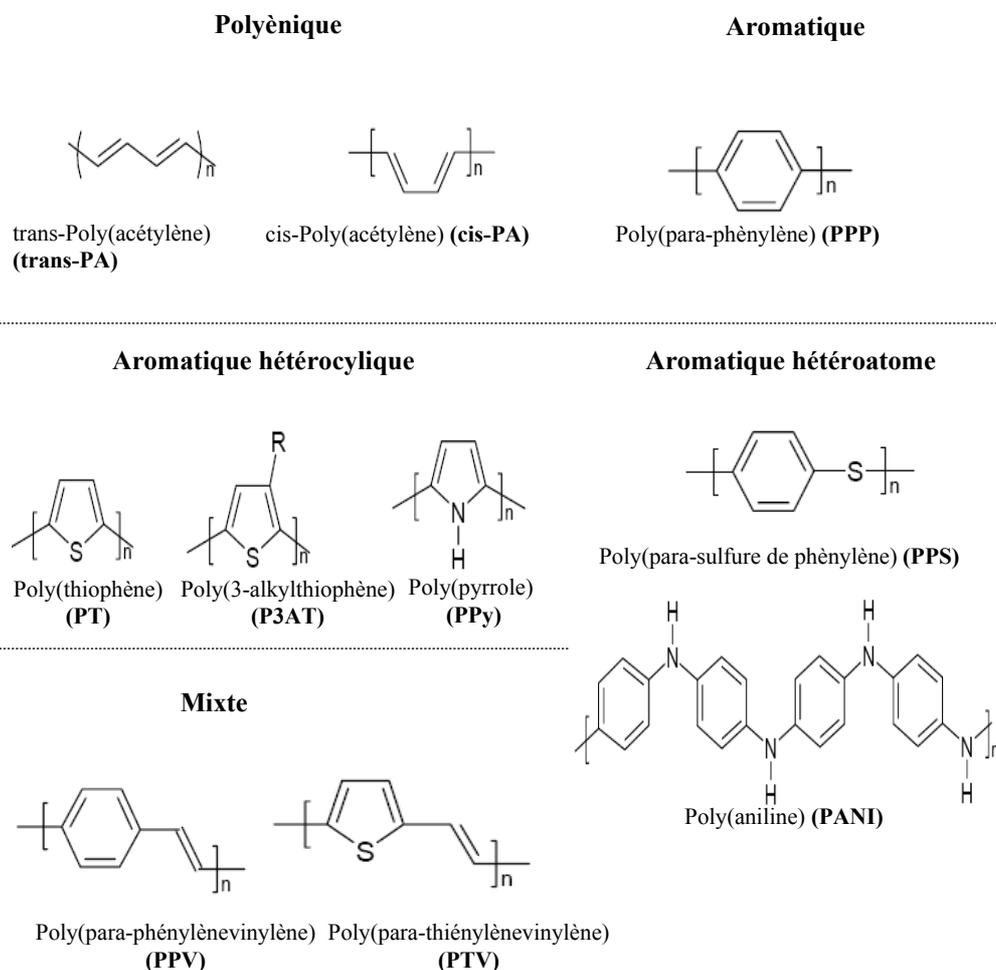


Figure I.4 : structure chimique des polymères conjugués.

I.2.2. b – La structure électronique

Les niveaux des orbitales moléculaires d'une macromolécule dépendent de sa longueur (effective) de conjugaison, c'est à dire du nombre de répétitions n du monomère (unité de répétition de base). La figure I.5 montre l'évolution des niveaux d'énergies HOMO et LUMO en fonction de n .

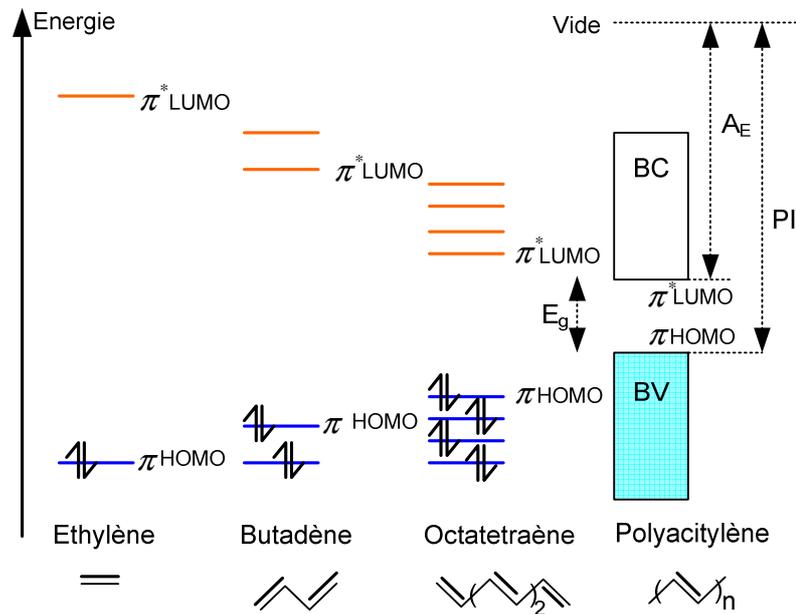


Figure I.5: diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu suite à l'augmentation de la conjugaison. Définition de l'affinité électronique A_E , du potentiel d'ionisation I_P .

Ainsi lorsque n devient grand (limite de la chaîne infinie), il devient impossible de distinguer les niveaux d'énergies. D'une suite discrète de niveaux, on passe à une situation où les niveaux sont regroupés en deux bandes, au sein desquelles ils constituent un quasi-continuum :

- la **bande de valence (BV)** regroupe les états HOMO : elle est pleine à température nulle.
- la **bande de conduction (BC)** regroupe les états LUMO : elle est vide à température nulle.

Ce caractère de bandes est identique à celui des semi-conducteurs classiques.

La zone comprise entre la BV et la BC est appelée bande interdite « **gap** », elle est caractérisée par sa largeur E_g . Il n'y a pas de niveau permis dans cette bande. Elle peut aussi être décrite comme la différence entre le potentiel d'ionisation (I_p : énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO) et l'affinité électronique (A_E : énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans l'état le plus bas LUMO).

I.3. Les polymères conducteurs

Pour pouvoir allier les propriétés mécaniques des polymères à celles conductrices des métaux et ainsi obtenir un polymère conducteur, on effectue une modification chimique de ces polymères semi-conducteurs qu'on appelle le dopage.

Une autre approche consisterait à synthétiser directement un polymère dans lequel la largeur du gap, E_g , serait très faible.

I.3.a- Cas général

Le dopage des polymères conjugués diffère de celui des semi-conducteurs classiques (inorganiques).

Le principe du dopage des semi-conducteurs classiques consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) dans le matériau par substitution des atomes d'origine. Du fait de la rigidité du réseau cristallin le diagramme des bandes du matériau n'est pas modifié et le dopage n ou p revient à introduire dans le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence) un niveau délocalisé comme le montre la figure I.6.

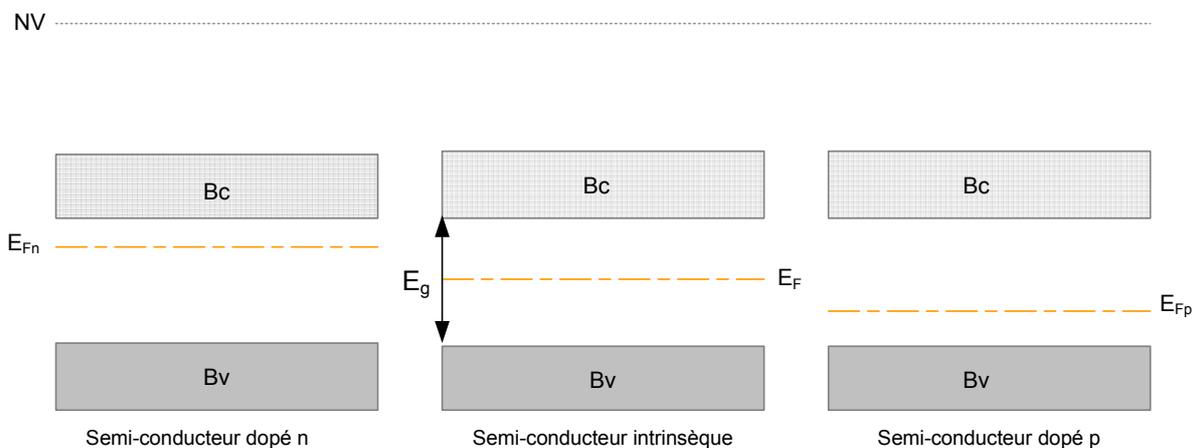


Figure I.6: dopage des semi-conducteurs inorganiques

Le dopage des polymères conjugués consiste en une **réaction d'oxydoréduction du polymère**. Celle-ci peut être effectuée soit par voie électrochimique, soit par exposition à des gaz, soit en solution contenant des espèces oxydantes (type p) ou réductrices (type n).

Lorsqu'une charge est introduite dans la chaîne du polymère, elle engendre une déformation de la chaîne due au fort couplage électron-phonon.

Du fait la déformation du réseau, des états appartenant aux bandes de valence et de conduction sont profondément modifiés. Ils sont déplacés et apparaissent comme des états localisés dans le gap (voir figure I.7). Cette situation est différente du cas classique d'un schéma de bandes rigides ; nous ne sommes plus dans un schéma de bandes rigides.

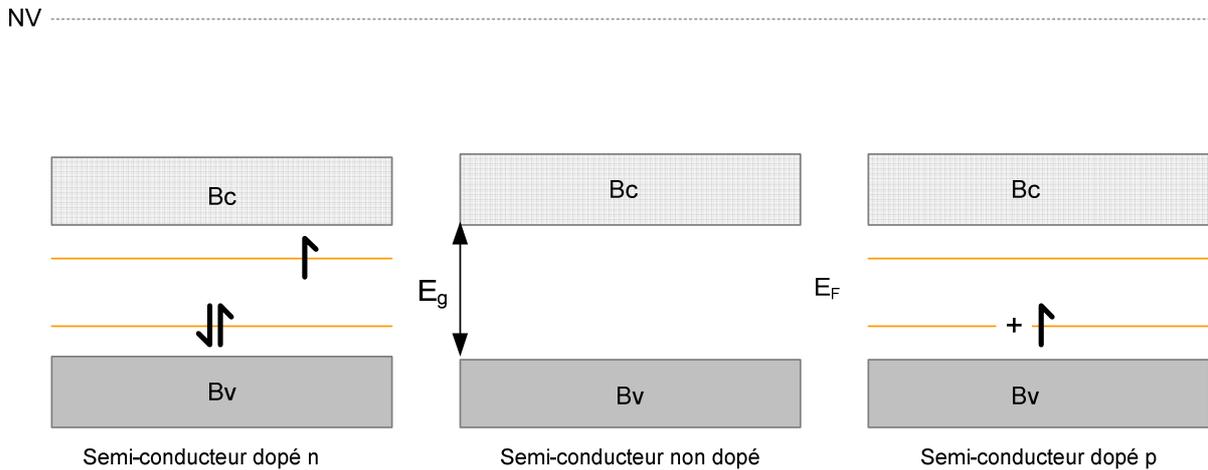


Figure I.7 : dopage des polymères conducteurs.

Parallèlement, le nombre d'états qui restent dans la bande de valence et dans la bande de conduction diminue. Pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué, la neutralité du système est assurée par l'insertion d'un contre-ion au voisinage de la chaîne. Contrairement au dopage des semi-conducteurs classiques, **le dopage** des polymères conjugués **est réversible** et facilement contrôlable.

Les espèces introduites (porteurs de charge) permettent d'assurer le transport électronique dans ces matériaux. En fonction du dopant et du taux de dopage, on peut observer une transition isolant-conducteur, voire dans certains cas, isolant-métal (voir la figure I.8).

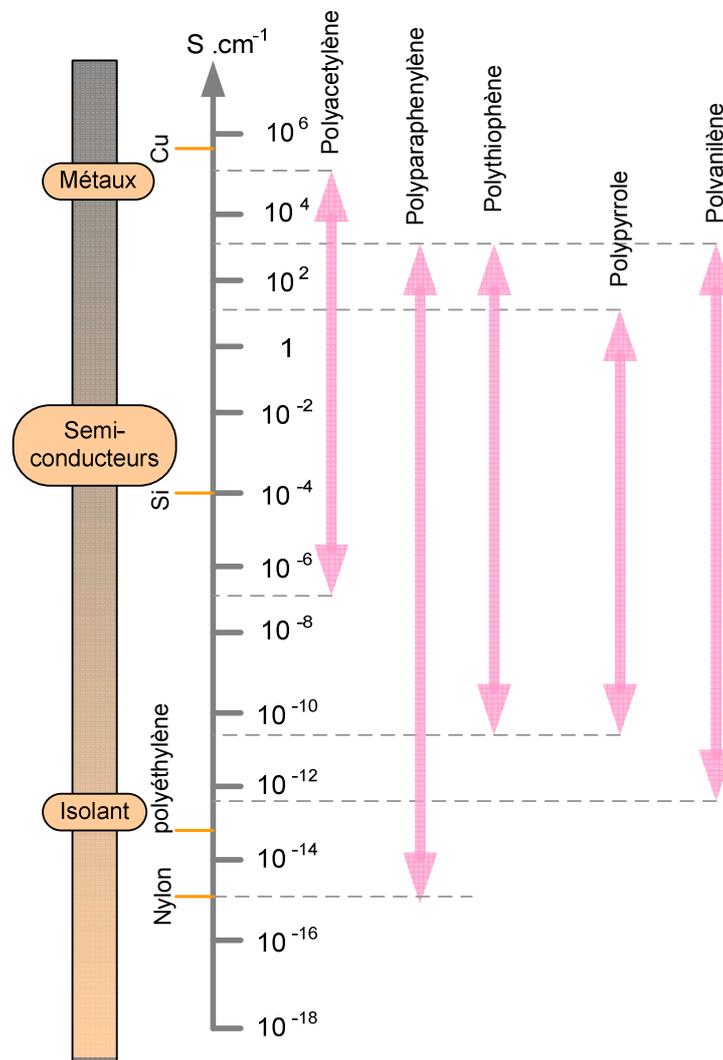


Figure I.8 : évolution de la conductivité électrique de polymères conjugués dopés.

I.3. b- Les porteurs de charge

Lors du processus de dopage, l'introduction des charges modifie localement l'alternance des simples et doubles liaisons, ce qui en retour localise les porteurs de charges sur la chaîne. Les quasi-particules ainsi formées peuvent se classer en deux types :

i) Les polarons / les bipolarons

Le **polaron** (ou ion radical pour les chimistes) est une charge positive ou négative, unique, associée à une déformation locale de la chaîne polymère; il est localisé sur un nombre fini de cycles. Le polaron est à la fois un porteur de charge et un porteur de spin valeur $\frac{1}{2}$. Le déplacement cohérent ou par saut des polarons le long du squelette de la macromolécule (contribution intrachânes) ou de chaîne à chaîne (contribution interchaîne) contribue au transport électronique dans le matériau.

D'un point de vue énergétique, la déformation associée au polaron fait apparaître deux niveaux d'énergie créés se situant dans le gap : un niveau occupé par un seul électron proche de la bande BV, et un niveau symétrique proche de la BC vide dans le cas d'un polaron positif.

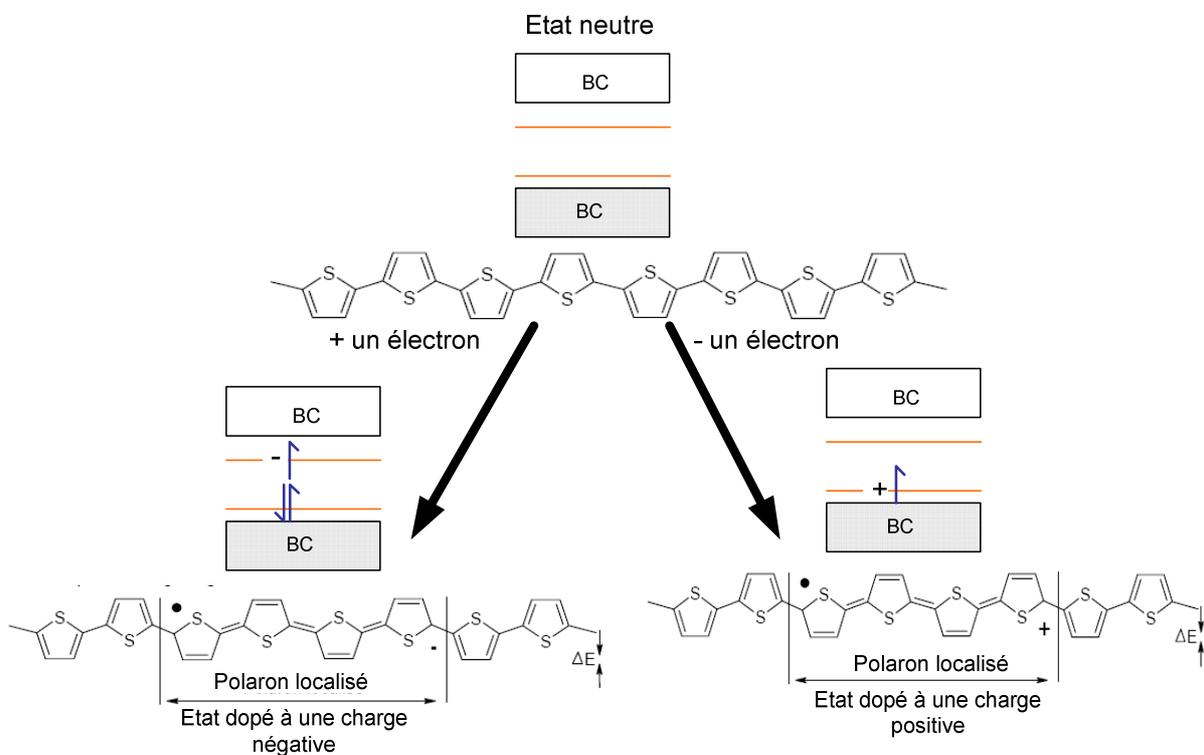


Figure I.9: mécanisme d'apparition d'un polaron dans le polythiophène.

Supposons que l'on ait créé un polaron et que l'on vienne enlever (ou rajouter) un deuxième électron. Deux scénarii sont envisageables :

- A : création d'un deuxième polaron de même signe, à côté du premier

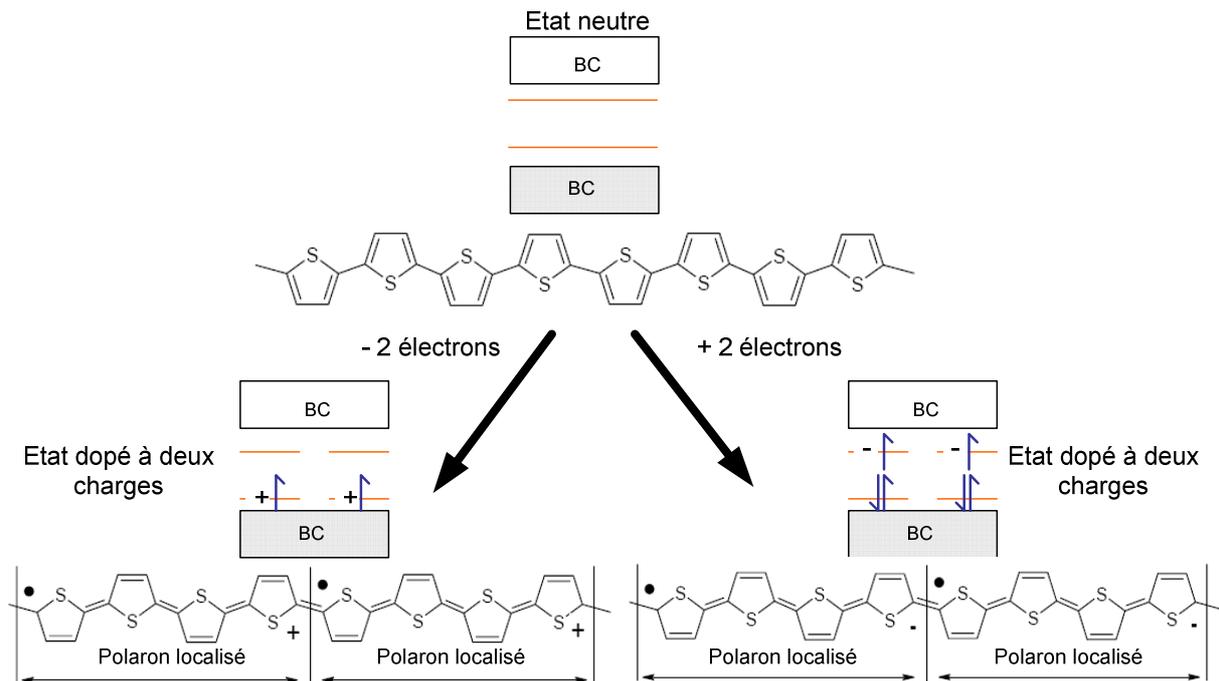


Figure I.10 : mécanisme de dopage avec 2 polarons sur la chaîne de polythiophène

• **B** : élimination ou création d'un électron supplémentaire au polaron existant. Une nouvelle quasi-particule est créée, le **bipolaron**, dans lequel deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne. Le bipolaron porte une charge (valeur $\pm 2e$) mais possède un spin nul ($s = 0$)[2].

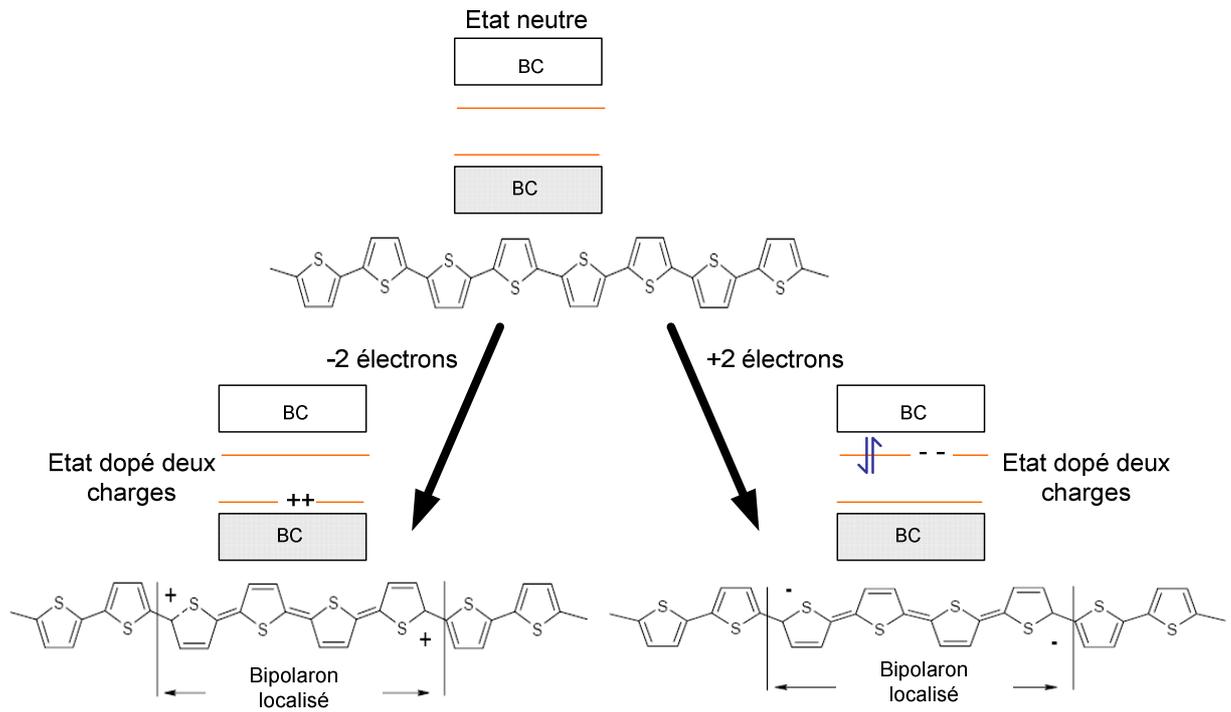


Figure I.11 : mécanisme de dopage avec 1 bipolaron sur la chaîne de polythiophène

Le scénario qui va se réaliser est celui qui minimise l'énergie de la chaîne. Le bilan énergétique entre la création de deux polarons et celle d'un bipolaron est en première approximation, et à faible taux de dopage, environ égal à la différence ($\Delta E - U$) entre l'énergie de déformation élastique de la chaîne ΔE , associé à une quasi-particule et l'énergie de répulsion coulombienne U , entre les deux charges associées dans la même déformation locale. Si $\Delta E > U$, le scénario **B** (bipolaron) sera favorisé et inversement [2].

Lorsque le taux de dopage devient important, les quasi-particules interagissent (recouvrement des fonctions d'ondes). On parlera alors de bande polaronique ou bipolaronique.

ii) Les solitons

Lors du dopage des systèmes à état fondamental dégénéré (cas du trans-polyacétylène) il apparaît une quasi particule dite « soliton chargé ». Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant une phase inverse de l'alternance des doubles et simples liaisons. Les solitons présentent une relation spin-charge différente de celle des polarons. Le soliton chargé possède une charge $\pm q$ mais un spin nul ($s = 0$) alors qu'un soliton neutre ($q = 0$) possède un spin $s = 1/2$. A fort taux de dopage les solitons peuvent former une bande de solitons. Dans ces systèmes, les solitons chargés assurent le transport électronique.

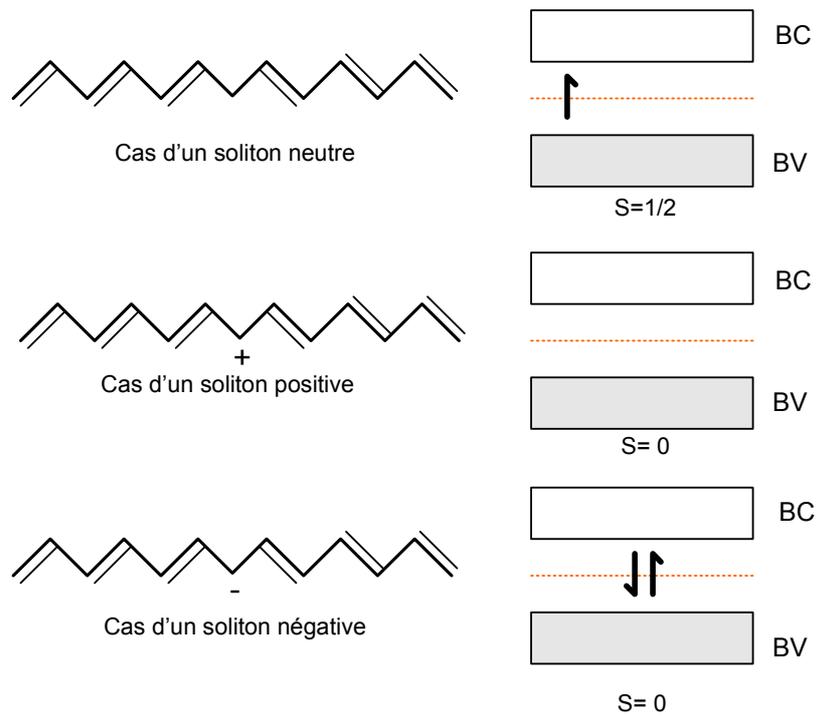


Figure I.12 : mécanisme de dopage avec des solitons pour le trans-polyacétylène.

I.4. Méthode de génération et transport de charge

Dans ce paragraphe nous allons décrire les principales méthodes de génération des charges au sein des polymères conjugués et les différents mécanismes de transport dans ces matériaux.

I.4.1. Principales méthodes de génération de charges au sein des polymères conjugués : principes de création d'espèces chargées

a) Dopage/dédopage chimique (électrochimique)

. Type- n



δ : le taux de dopage

A^- : contre-ion

. Type-p



A^+ : contre-ion

b) Dopage/dédopage par équilibre acide-base (cas du polyaniline)

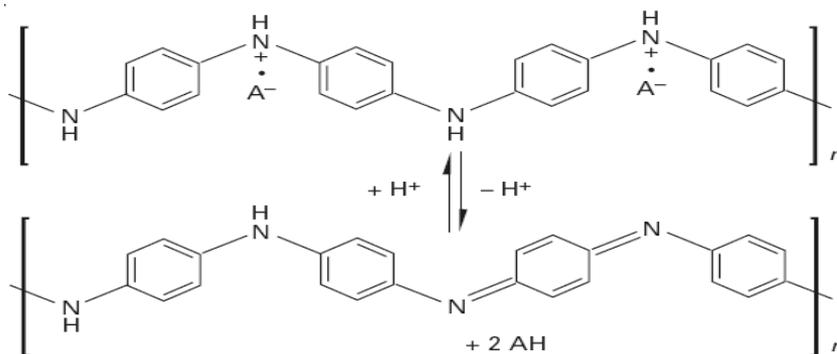
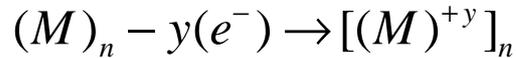


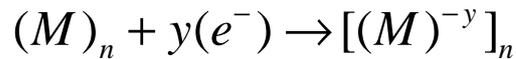
Figure I.13 : dopage et dédopage par équilibre acide-base

c) Injection de charges à l'interface métal/semi-conducteur (contact)

Injection de trous dans la « HOMO » (radical cation) :



Injection d'électrons dans la « LUMO » (radical anion) :



y : nombre d'anions ou cations créés

d) Photo-génération

L'absorption d'un photon crée une espèce excitée appelé **exciton** qui donne naissance à une paire électron-trou qui, après séparation, deviennent des « porteurs libres » qui pourront être transportés.



y est le nombre de paires électron-trous créés

I.4.2. Transport de charge**I.4.2.a- Transport par saut**

Les polymères conjugués diffèrent des semi-conducteurs classiques par la nature des porteurs de charge, qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés mais des défauts chargés auto-localisés (polarons et bipolarons dans les polymères constitués de cycles benzéniques ou solitons dans le polyacétylène). Ces états localisés ont une densité importante et apportent donc leur contribution à la conduction. Cette particularité a une conséquence directe sur les mécanismes de transport de charges, puisque la conduction va procéder par sauts ou "hopping" des porteurs de charges d'un état localisé à un autre [3] plutôt que par propagation cohérente des électrons et des trous dans le réseau cristallin.

Le terme "hopping" désigne en fait le franchissement des barrières de potentiel par effet tunnel, assisté par des phonons. Ce processus peut être limité par deux facteurs : la distance séparant les deux sites R et l'écart énergétique entre les deux sites $E_i - E_j$

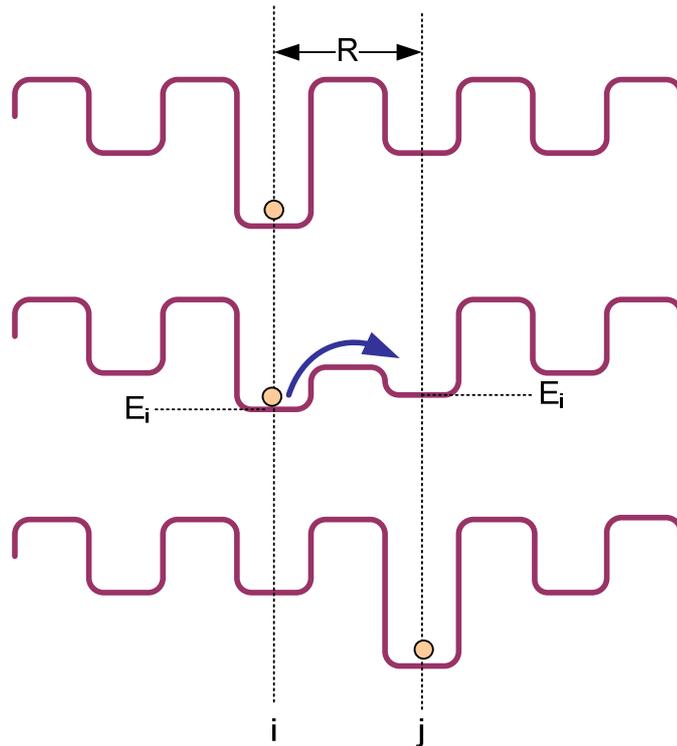


Figure I.14 : mécanisme de transport par saut (hopping).

La vitesse de saut inter-sites est donnée par [4] :

$$\gamma = \gamma_0 f(E_i) [1 - f(E_j)] \exp\left[\frac{E_i - E_j}{KT}\right] \exp\left[\frac{-2R_{ij}}{a}\right]$$

$f(E_i)$: probabilité d'avoir une charge dans le site i

$[1 - f(E_j)]$: probabilité d'avoir aucune charge dans le site j

$\exp\left[\frac{E_i - E_j}{KT}\right]$: probabilité de passer de i vers j.

γ_0 : constante représentant le couplage charge-phonon et de la densité d'états des phonons.

Dans les polymères conjugués, on rencontre principalement deux types de transport :

- le transport intramoléculaire (ou intrachaîne) c'est-à-dire le long d'une même chaîne polymère.

- le transport intermoléculaire (ou interchaînes) : la proximité des chaînes de polymères peut également entraîner le chevauchement d'orbitales 2pz (l'orbitale 2pz est perpendiculaire au plan moléculaire) appartenant à deux chaînes polymères différentes, ce qui permet à l'électron de changer de chaîne.

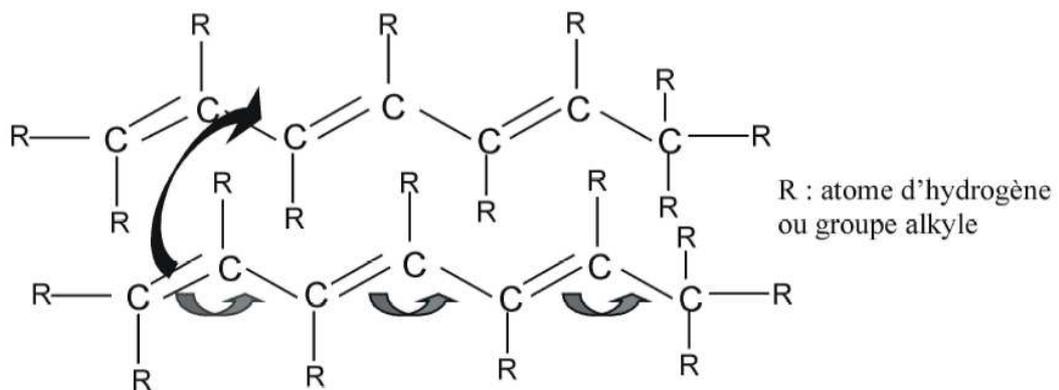


Figure I.15 : transport intramoléculaire (flèche grise) et intermoléculaire (flèche noire).

- **Modèles de transport par hopping**

- i) **Modèle de Pool-Frenkel**

Le transport des charges est caractérisé par la valeur de la mobilité μ , définie comme le rapport entre la vitesse moyenne et le champ électrique appliqué. De nombreuses investigations menées sur les matériaux organiques montrent que la mobilité est dépendante de la température et du champ électrique. Dans le cas unidimensionnel, la dépendance en champ électrique, décrite par l'effet Pool-Frenkel. Ce mécanisme est assisté par le champ et la mobilité est fortement dépendante du champ. Elle est donnée par la relation suivante [5] :

$$\mu(E) = \mu(0) \exp\left[\frac{e}{KT} \beta \sqrt{E}\right]$$

ii) Modèle de Mott

Le modèle de Mott est développé pour les semi-conducteurs non cristallins. Il est caractéristique de comportements rencontrés dans les milieux désordonnés. C'est un modèle qui est généralement attribué à un mécanisme de conduction par saut de portée variable entre états localisés (variable range hopping).

L'expression de la conductivité relative à ce modèle est donnée par la relation [6] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right]$$

T_0 est une constante dont la valeur est reliée à la plus haute barrière énergétique rencontrée par une charge lors du transport par sauts.

iii) Modèle de Bassler

C'est un modèle qui caractérise l'existence de désordre de position et désordre d'énergie ; il est appelé désordre de Bässler.

Pour ce modèle l'expression de la mobilité est donnée par [5] :

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\partial}{3KT} \right)^2 + C \left(\left(\frac{\partial}{KT} \right)^2 - \Sigma^2 \right) E^{1/2} \right]$$

Σ : désordre de position

∂ : variance de la DOS (désordre de l'énergie)

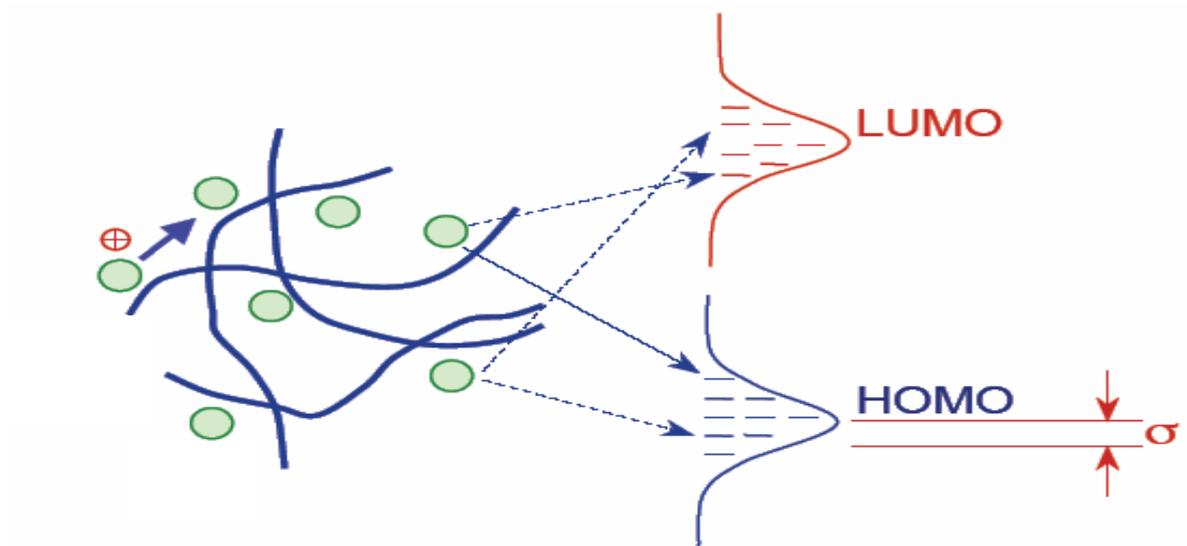


Figure I.16 : densité d'états Gaussienne du LUMO et du HOMO d'un matériau organique désordonné.

Le fort désordre de position (quand $\Sigma > \frac{\partial}{KT}$) entraîne une diminution de μ quand le champ augmente.

I.4.2.b Transport par bandes

Ce mode de transport est gêné par les vibrations du réseau et la température (phonons, T) car il y a un fort couplage entre les configurations électroniques et la géométrie. La notion de piège est importante dans ce modèle (un piège est un état localisé).

- *Dépendance de la température :*

$$\left. \begin{aligned} \frac{\mu}{q} &= \frac{D}{KT} \\ D &= \ell v \\ v &= \frac{a}{\tau_r} \\ \tau_r &= \frac{\hbar}{J} \end{aligned} \right\} \mu = \frac{qJa\ell}{\hbar KT} \quad n = 1-2 \text{ pour un cristal parfait}$$

μ : mobilité

q : charge de l'électron

D : diffusivité

ℓ : libre parcours moyen

v : vitesse

a : maille de réseau

τ_r : temps de résidence

J : intégrale de transfert

$$\mu \propto T^{-n}$$

I.5. Les matériaux organiques utilisés dans notre étude

I.5.1. Le poly (3-hexylthiophène)

Comme les PPVs, les poly (3-alkylthiophènes) ou P3ATs appartiennent à la famille des polythiophènes qui sont très largement utilisés dans la conception des dispositifs électroniques et optoélectroniques organiques.

Les polythiophènes résultent de la réaction chimique de polymérisation de thiophène qui est un hétérocycle sulfuré. La figure I.17 montre l'unité de répétition monomère de polythiophène non substitué

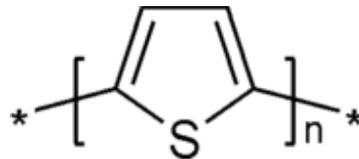


Figure I.17 : unité de répétition monomère de polythiophène non substitué

Les poly (3-alkylthiophènes) ou P3ATs, sont obtenus par greffage de chaînes alkyl C_nH_{2n+1} sur le squelette de polythiophène. La figure I.18 représente l'unité de répétition monomère

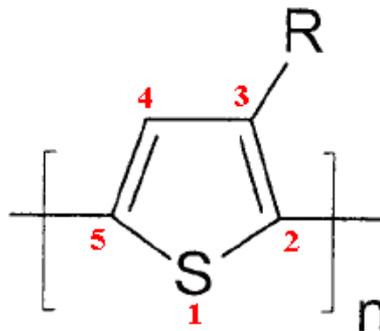


Figure I.18 : unité de répétition monomère d'un poly(3-alkylthiophène).

L'asymétrie des thiophènes trisubstitués conduit à trois couplages possibles lorsque deux monomères sont reliés entre la position 2 et 5. Ces couplages sont

- 2,5' tête à queue (Head to Tail)
- 2,2' tête à tête (Head to Head)
- 5,5' queue à queue (Tail to Tail)

Les trois configurations possèdent les mêmes propriétés

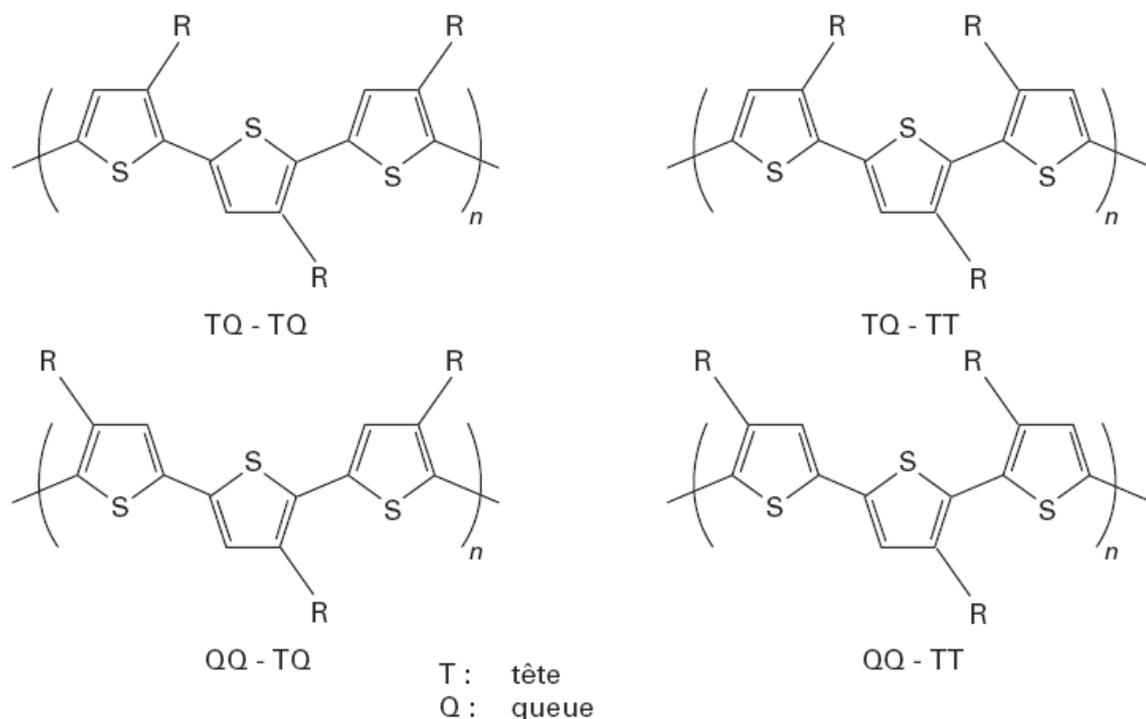


Figure I.19 : les trois couplages possibles lorsque deux monomères sont reliés entre la position 2 et 5.

Parmi les poly(3-alkylthiophènes) le polymère que nous avons choisi comme élément photoconducteur est le poly(3-hexylthiophène), noté **P3HT**.

I.5.1.a. La régiorégularité

Comme cité précédemment l'asymétrie des thiophènes trisubstitués conduit à trois couplages (figure I.19).

La position des chaînes peut être non contrôlée : on parlera alors des P3AT régioaléatoires. Au contraire, si on contrôle cette position, on parlera alors des P3ATs régioréguliers (RR-P3ATs). Ces derniers possèdent les mêmes propriétés électroniques que les PTs régioréguliers et une structure qui favorise l'*auto organisation*.

Des études très récentes ont montré l'existence des zones cristallines de structure lamellaire dont la taille est comprise entre 80 et 130 Å incorporées dans une autre matrice amorphe du poly(3-hexylthiophène) régiorégulier. D'autres paramètres ont été extraits comme la distance interchaînes dans le plan (d_{cc}) $a = 16 \text{ Å}$ ou dans la distance de répétition le long de la chaîne $c = 3,9 \text{ Å}$ [7]. En changeant la longueur de la chaîne alkyl, seule la distance interchaînes (d_{cc}) change. Les valeurs obtenues sur le P3DDT sont $a = 26 \text{ Å}$, $b = 3,8 \text{ Å}$ et $c = 3,9 \text{ Å}$. Nous remarquons que ces grandeurs sont très importantes lorsqu'on travaille avec des films polymères.

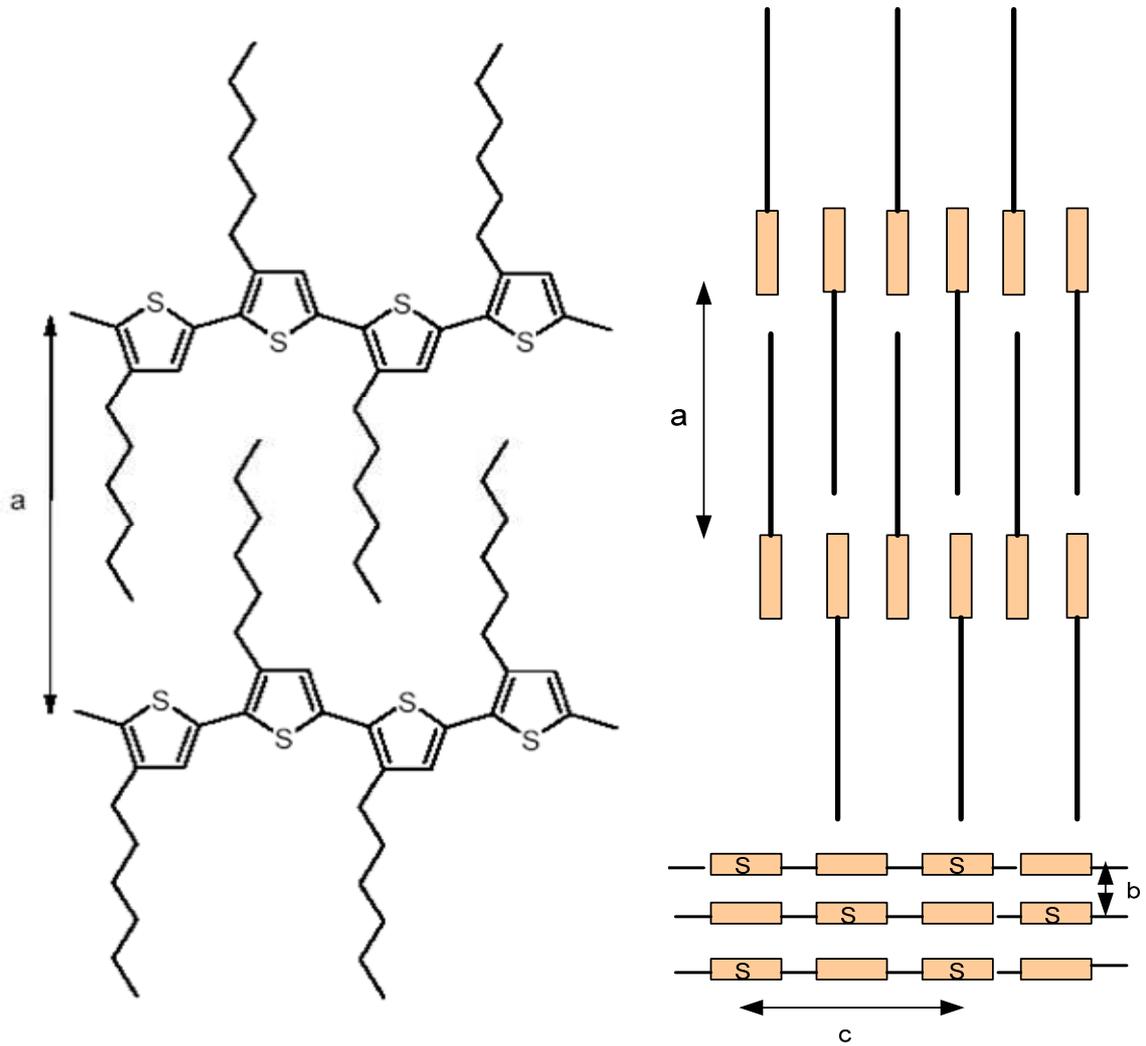


Figure I.20 : structure cristallographique du poly(3-héxylthiophène) régio-régulier.

I.5.1.b. L'intérêt de la régiorégularité

Elsenbaumer et al. remarquèrent l'effet de la régiorégularité sur les propriétés des PTs : un copolymère de 3-méthylthiophène et de 3-butylthiophène à blocs aléatoires possède une conductivité de $50 (\Omega.cm)^{-1}$, alors qu'un copolymère plus régiorégulier avec un rapport 2/1 de couplage TQ et TT présentent une conductivité plus importante, soit de $140 (\Omega.cm)^{-1}$. Des films de poly(3-(octylphenyl)thiophène) POPT régioréguliers avec plus de 94 % de TQ possèdent des conductivités de $4 (\Omega.cm)^{-1}$ à comparer avec les $0,4 (\Omega.cm)^{-1}$ du POPT régioaléatoire [8].

Les P3AT préparés en utilisant le Zinc par la méthode de Rieke se présentent sous forme des films flexibles et couleur de bronze avec un éclat métallique. D'un autre côté les P3ATs régioaléatoires correspondants produisent des films amorphes de couleur orange. Enfin, Yu et Holdcroft [9] ont montré que l'absorption et les maxima d'absorption des P3HT se produisent à des longueurs d'onde décroissantes (énergie croissante) lorsque le taux de couplage TT croit.

I.5.1.c. Propriétés optiques

Les systèmes π étendus de P3HT conjugués sont à l'origine de l'une des propriétés les plus intéressantes qui est la propriété optique. La conjugaison repose sur la superposition des orbitales π des cycles aromatiques qui à son tour nécessite que les cycles thiophènes soient coplanaires (figure I.21).

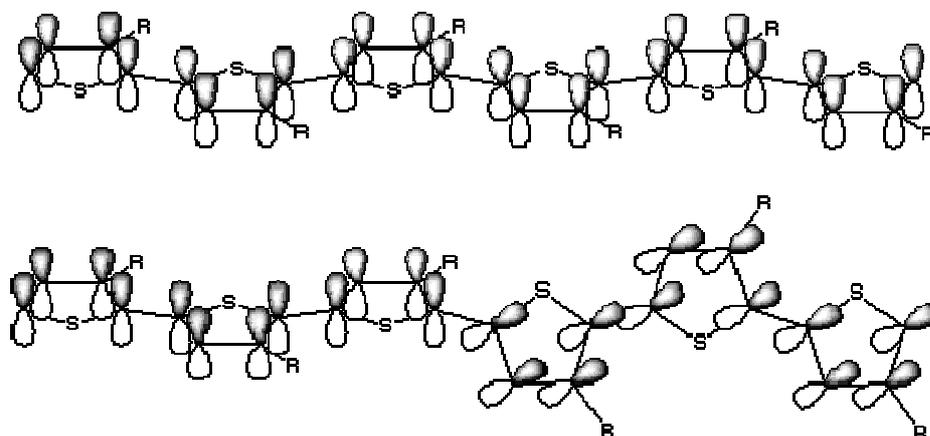


Figure I.21 : Orbitales π conjuguées d'un polythiophène (PT) coplanaire et substitué.

Le nombre de cycle détermine la longueur de conjugaison : plus la longueur de conjugaison est grande, plus la séparation entre niveaux d'énergie sera faible et plus la longueur d'onde d'absorption sera importante ; la bande d'absorption est décalée vers la partie rouge du spectre lorsque la longueur de conjugaison augmente.

Les tableaux suivants (*Tableau.I.1* et *Tableau.I.2*) montrent des données volta-métriques et optiques de P3HT : poly(3-hexylthiophène), P3OT : poly(3-octylthiophène) et P3DDT : poly(3-didokylthiophène) [10].

P3AT	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
P3HT	-5,20	-3,53	1,67
P3OT	-5,25	-3,55	1,70
P3DDT	-5,29	-3,55	1,74

Tableau.I.1 : données volta-métriques de P3HT, P3OT et P3DDT

P3AT	λ_{\max} [nm(eV)]	Coefficient d'absorption α
P3HT	500(2,48)	$1,75 \cdot 10^5$
P3OT	512(2,42)	$1,38 \cdot 10^5$
P3DDT	515(2,41)	$1,12 \cdot 10^5$

Tableau.I.2 : données optiques de P3HT, P3OT et P3DDT

Les courbes représentées sur la figure *Figure I.22* montrent les spectres d'absorption de P3HT, P3OT et P3DDT.

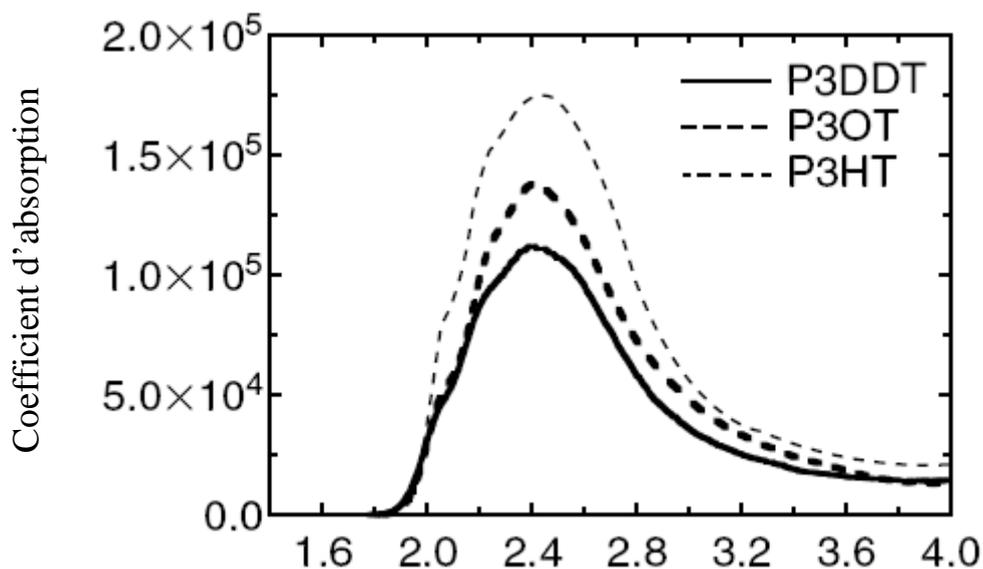


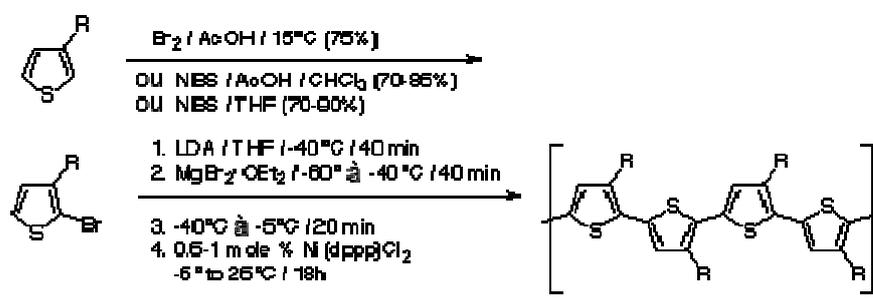
Figure I.22: coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons absorbés en (eV)[10].

I.5.1.d. Solubilité

Les poly(thiophènes) ou *PTs* non substitués sont caractérisés par une excellente stabilité expérimentale. Cependant ils sont peu solubles et solubles uniquement dans des solutions comme le trifluorure et le pentafluorure d'arsenic. Le greffage de la chaîne alkyl conduit à l'amélioration de la solubilité des *PTs*.

Le poly(3-hexylthiophène) est le poly(alkylthiophène) soluble à chaîne alkyl $R = C_6H_{13}$. Il se dissout à température ambiante dans certains solvants organiques classiques comme le chloroforme, le tétrahydrofurane (THF), le toluène et l'ortho-xylène. Le film de P3HT peut donc être réalisé à la tournette.

a) Méthode de McCullough



b) Méthode de Rieke

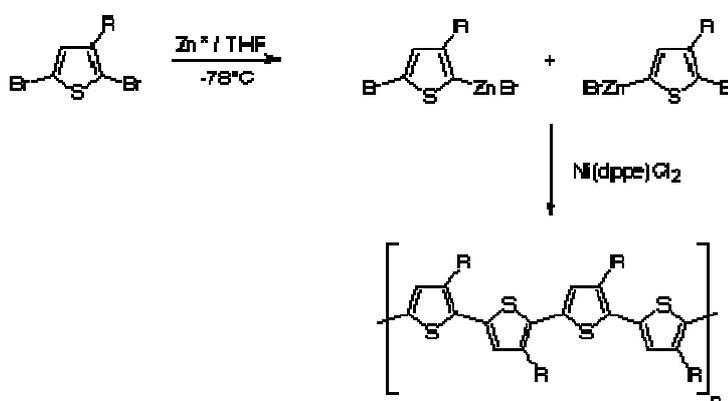


Figure I.23: méthodes de synthèse du P3HT par voie chimique

Pour que les méthodes de McCullough et de Rieke produisent des PAT structurellement homogènes, elles nécessitent des températures basses, une déshydratation et une désoxygénation, et des monomères bromés.

I.5.2. Le PCBM ([6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle)

Le PCBM ([6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle) est un semi-conducteur organique de type *n* (accepteur d'électrons) constitué d'une unité fullerène C₆₁ (un C₆₀ classique portant un méthylène –CH₂– latéral) substitué avec un groupe phényle (C₆H₅) d'un côté ainsi qu'avec un ester d'acide butyrique (–(CH₂)₃–COOH) et de méthanol HOCH₃, formant, de l'autre côté, un groupe butyrate de méthyle –(CH₂)₃–COO–CH₃. La faible LUMO de 4,3 eV [11] du PCBM ajoutée au fait de sa faculté de conduire les électrons avec une mobilité très élevée, d'ordre de 10⁻²cm².V⁻¹.s⁻¹, fait de lui un bon candidat pour l'utilisation dans le cadre de cellules photovoltaïques en polymères [12,13] pour former des jonctions *p-n* avec des polythiophènes comme le P3HT, voire le PEDOT ou encore des composites tels que le PEDOT:PSS.

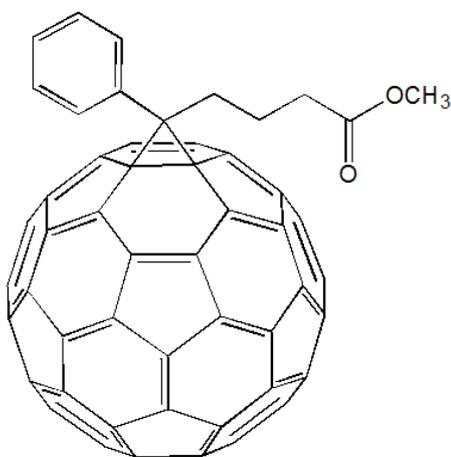


Figure I.24: structure chimique du PCBM.



*Chapitre II: Les cellules solaires
organiques*

II.1. Cellules solaires à base de polymères conjugués ou PC

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

II.2. Structure conventionnelle

La couche active d'une cellule conventionnelle peut être constituée :

2.1-d'un seul type de semi-conducteur (type n ou p) ; la structure ainsi formée est dite de type Schottky. La dissociation des porteurs photo-générés s'effectue à l'interface du semi-conducteur avec l'électrode métallique. Ce type de structure présente un inconvénient lié aux faibles épaisseurs de la région photo- active et à la migration des charges dans le même matériau, ce qui implique une importante recombinaison des charges (figure II.1)

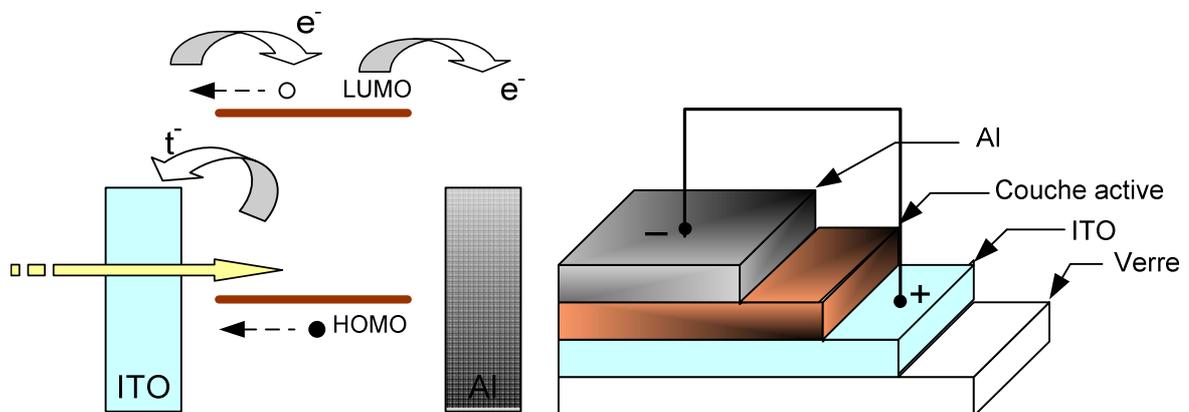


Figure II.1 : structure d'une cellule de type Schottky (à droite). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al (à gauche).

i) Largeur de la zone de déplétion

La dissociation des excitons nécessite un champ électrique. Celui-ci apparaît lors de la mise en contact d'un métal et d'un semi-conducteur. L'étendue de la région dans laquelle règne ce champ dépend de la qualité du contact ; dans le cas le moins favorable, le champ électrique n'est présent qu'à l'interface. Seuls les excitons atteignant l'interface seront alors dissociés.

Si le contact est un contact Schottky idéal, le champ électrique s'étend dans le semi-conducteur sur une épaisseur du film appelée zone de déplétion. La largeur W de la zone de déplétion peut être déterminée si l'on fait les hypothèses suivantes [11] :

- la résistance de la barrière Schottky doit être plus grande que la résistance du volume.
- on se place dans le cadre de l'approximation thermoionique.
- la détermination de la distribution de la densité d'états par la mesure de la capacité suppose que tous les états impliqués peuvent suivre la modulation de la barrière.

Sous ces conditions, la largeur de la zone de déplétion W s'écrit [12] :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0(\Phi_{SC}-\Phi_m)}{qN}} \quad (\text{II.1})$$

Avec:

ε_r : la constante diélectrique relative du matériau organique,

ε_0 : la permittivité du vide, q la charge électrique élémentaire,

N : la densité de charges.

$q\Phi_{SC}$ et $q\Phi_m$ représentent les travaux de sortie, respectivement, du semi-conducteur et du métal.

Cette largeur peut être modifiée artificiellement en appliquant une tension aux bornes de la cellule photovoltaïque. L'expression de la largeur W devient alors

$$W = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0(V_{bi}+V)}{qN} \quad (\text{II.2})$$

V_{bi} étant le potentiel de la barrière Schottky et V la tension continue appliquée.

La capacité C mesurée est la capacité de la zone de déplétion Schottky et s'écrit :

$$C = \frac{\varepsilon_r\varepsilon_0}{W} \quad (\text{II.3})$$

En combinant les deux équations, on obtient

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi}+V)}{q\varepsilon_r\varepsilon_0N} \quad (\text{II.4})$$

Le tracé de $1/C^2$ en fonction de V doit être une droite si la capacité est le résultat d'une zone de déplétion de type Schottky. Pour $1/C^2 = 0$, on en déduit V_{bi} , ce qui permet alors de remonter à la valeur de W pour une tension nulle ($V = 0$). La forme de la courbe représentant $1/C^2 = f(V)$ et la valeur de W sont deux paramètres permettant d'évaluer la qualité de la structure entre le semi-conducteur et le métal.

ii) La mobilité des charges

Afin de déterminer la valeur minimale de la mobilité requise pour une cellule solaire, nous considérons la densité de courant délivrée par une cellule :

$$J = \frac{Q}{St} = \frac{CV}{St} \quad (\text{II.5})$$

Q : la charge totale

S : la surface de la cellule

t : le temps de transit (que mettent les charges pour traverser un épaisseur L)

V : la tension fournie par la cellule

C : la capacité de la jonction

Le temps de transit peut être donné par la relation suivante

$$t = \frac{L^2}{2D} \quad (\text{II.6})$$

L étant l'épaisseur de la couche active et D le coefficient de diffusion donné par la relation d'Einstein

$$D = \frac{kT\mu}{q} \quad (\text{II.7})$$

k : la constante de Boltzmann

q : la charge

μ : la mobilité des charges

En reportant les équations II.6 et II.7 dans l'équation II.5 on obtient :

$$J = \frac{CV}{S} \cdot \frac{2kT}{L^2q} \cdot \mu \quad (\text{II.8})$$

Sachant que

$$C = \frac{\varepsilon S}{L} \quad (\text{II.9})$$

où ε est la permittivité du matériau

La relation donnant J devient :

$$J = \varepsilon \cdot V \cdot \frac{2kT}{L^3q} \cdot \mu \quad (\text{II.10})$$

D'où la relation de la mobilité :

$$\mu = \frac{L^3q}{\varepsilon \cdot 2kTV} \cdot \frac{J}{V} \quad (\text{II.11})$$

2. 2- de deux semi-conducteurs de type différents, la structure ainsi constituée est dite de type hétérojonction. La dissociation des porteurs photogénérés s'effectue alors à l'interface des deux semi-conducteurs. Cette même structure peut être réalisée par :

2.2-a) un système bicouche (deux couches superposées) dans lequel le matériau donneur (ou de type p) est en contact avec l'ITO, et le matériau accepteur (de type n) avec

l'électrode métallique (Al ou Au). La zone de dissociation des excitons se situe à l'interface entre ces deux couches (figure II.2)

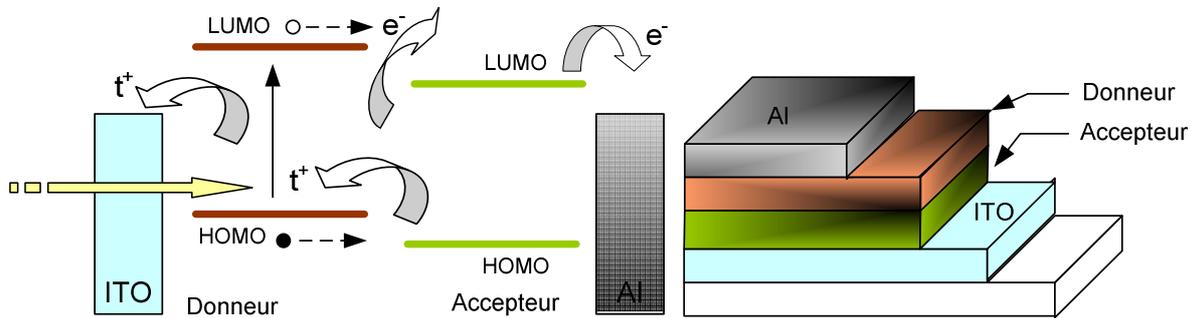


Figure II.2 : structure d'une cellule hétérojonction (à droite). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à gauche).

2.2-b) Un système à **réseau interpénétré** des deux matériaux (mélange accepteur-donneur) ; les cellules de ce type présentent une plus grande interface D/A (Donneur /Accepteur). Les excitons atteignent également plus vite les sites de dissociation. L'inconvénient de ce type de structure réside dans la maîtrise de la morphologie de la structure (figure II.3)

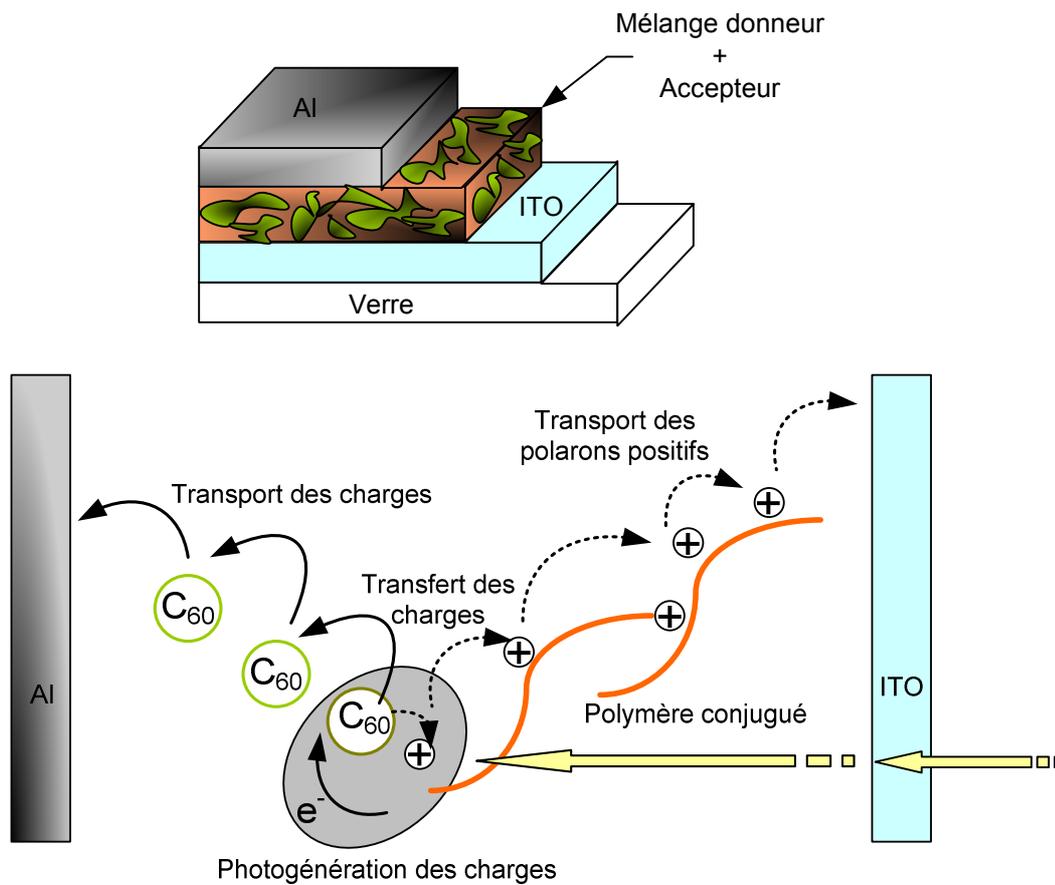


Figure II.3 : structure d'une cellule à réseau interpénétré et mécanisme de transfert de charge.

Le schéma de la figure suivante (figure II.4) donne les alignements nécessaires pour un transfert de charges dans le cas d'une structure A/D.

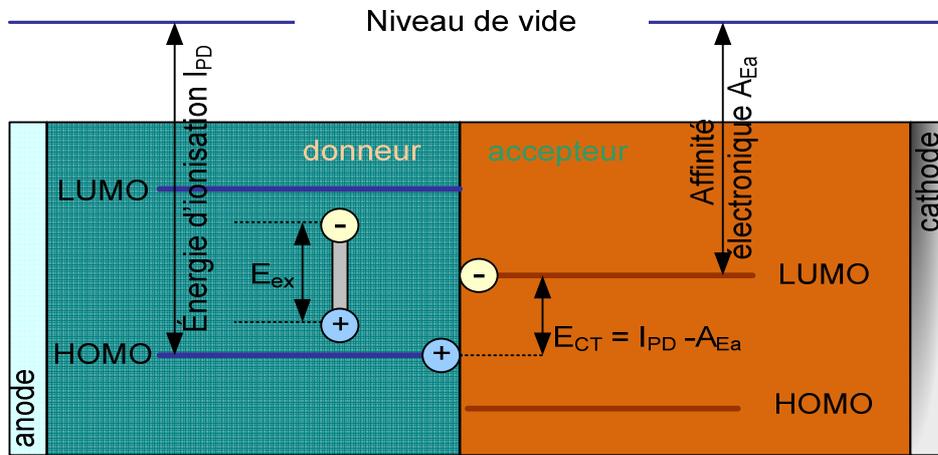


Figure II.4 : transfert de charge dans le cas d'une structure D/A.

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 :

$$I_{pd} - A_{Ea}$$

Le transfert de charges est défavorable si

$$E_{ex} < I_{pd} - A_{Ea}$$

Si par contre

$$E_{ex} > I_{pd} - A_{Ea}$$

Avec :

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 suivant :



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 $I_{pd} - A_{Ea}$.

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

II.3. Structure Tandem

Des méthodes physiques, plutôt reliées à l'architecture du dispositif, ont également été développées comme solutions alternatives. On peut citer par exemple, le cas des cellules tandems. Ces cellules photovoltaïques connectées en série offrent de nombreux avantages. Les spectres d'absorption des deux couches actives peuvent être combinées (voir Figure II.5) ainsi que la tension de circuit ouvert.

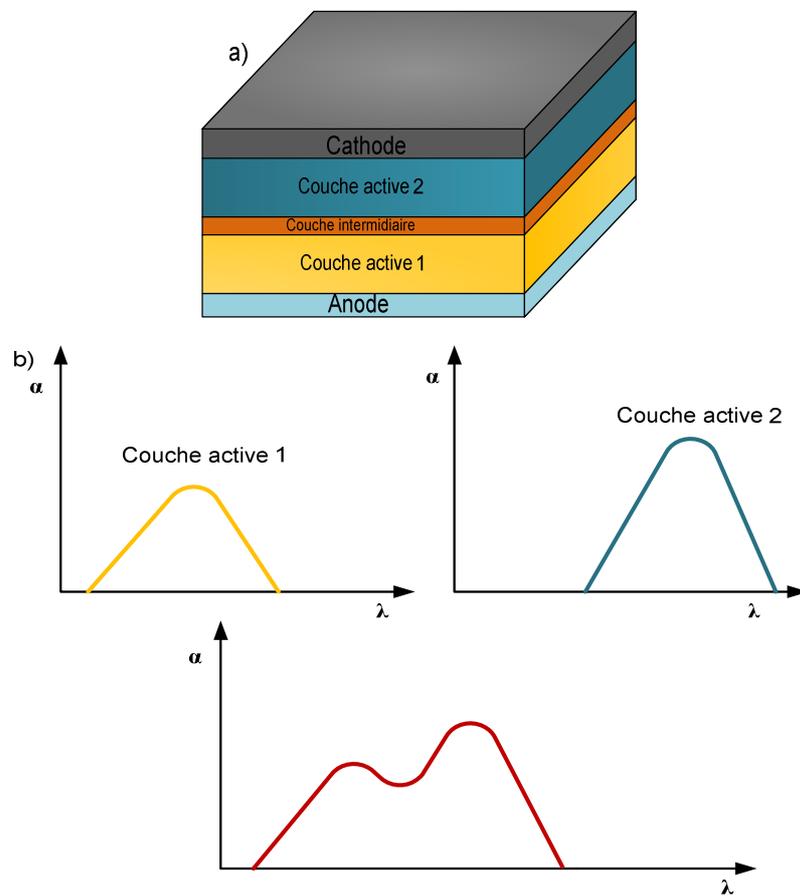


Figure II.5 : a) structure générale d'une cellule tandem . b) spectres d'absorption des couches actives composites et de la bicouche correspondant à la structure tandem .

Nous montrons dans le paragraphe suivant l'augmentation de la tension de circuit ouvert V_{CO} en utilisant l'association en série des cellules solaires.

Sachant que la cellule tandem n'est qu'une association en série de deux à plusieurs cellules, nous pouvons représenter cette association par le schéma électrique suivant (figure II.6)

- Cas de deux cellules :
-

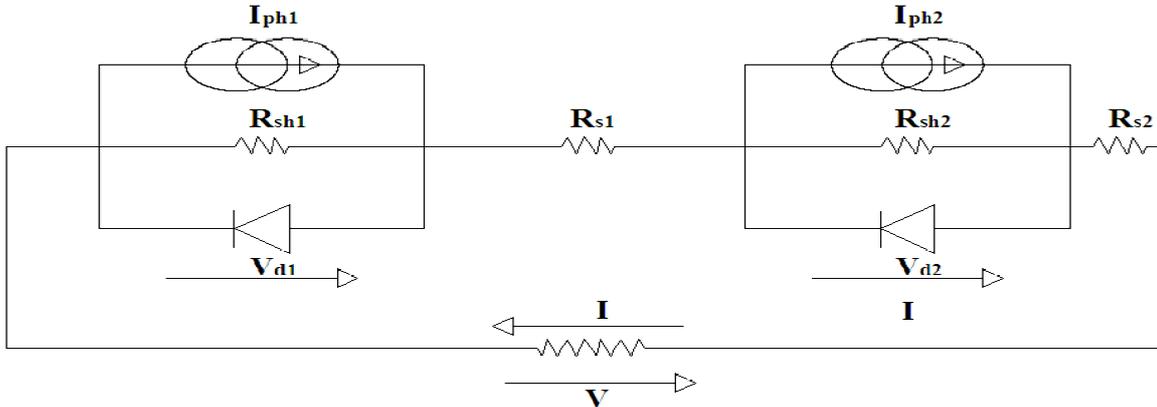


Figure II.6 : schéma électrique équivalent de deux cellules montées en cascade.

Nous avons :

$$V = V_{d1} - R_{s1} \cdot I + V_{d2} - R_{s2} \cdot I \tag{II.12}$$

$$V = V_{d1} + V_{d2} - (R_{s1} + R_{s2}) \cdot I \tag{II.13}$$

$$V_{CO} (I = 0) \Rightarrow V_{CO} = V_{d1} + V_{d2} \tag{II.14}$$

Dans le cas où la cellule 1 et la cellule 2 sont identiques (de même composition) on aura

$$V_d = V_{d1} = V_{d2} \Rightarrow V_{CO} = 2 \cdot V_d \tag{II.15}$$

- Cas générale (association série de n cellules)

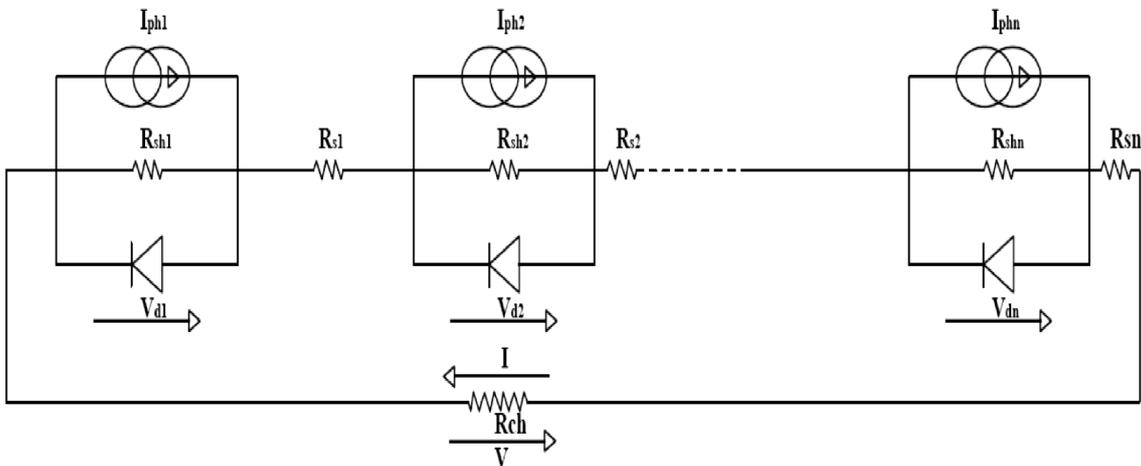


Figure II.7 : schéma électrique équivalent de plusieurs cellules montées en cascade.

$$V = V_{d1} + V_{d2} + \dots + V_n - (R_{s1} + R_{s2} + \dots + R_{sn}) \cdot I \quad (\text{II.16})$$

$$V_{CO} (I = 0) \Rightarrow V_{CO} = V_{d1} + V_{d2} + \dots + V_n \quad (\text{II.17})$$

Dans le cas où les cellules sont identiques (de même composition) on aura

$$V_d = V_{d1} = V_{d2} = \dots = V_n \Rightarrow V_{CO} = n \cdot V_d \quad (\text{II.18})$$

Nous voyons clairement que l'association de plusieurs cellules en série engendre l'augmentation de la tension du circuit ouvert (V_{CO}).

Il existe d'autres approches visant à maximiser l'intensité lumineuse au sein de la couche active.

II. 4. Structure inverse

La structure inverse des cellules photovoltaïques organiques est apparue ces dernières années. Dans cette structure, les cellules sont illuminées par la cathode qui est une électrode transparente, d'où sont collectées et extraites les charges négatives (-) comme le montre la figure II.8. L'ITO reste également le principal matériau utilisé pour la cathode dans la structure inverse. L'électrode anodique se trouve à l'opposé de la structure et est définie par un métal opaque, tel que l'argent (Ag) dont le travail d'extraction est relativement important.

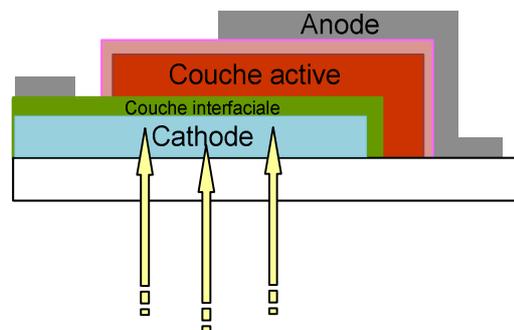


Figure II.8: Illustration en section d'une structure inverse d'une cellule photovoltaïque organique.

Les cellules photovoltaïques organiques inverses présentent aujourd'hui des performances photovoltaïques très proches de celles présentées par les cellules conventionnelles [13]. Elles restent cependant encore en-dessous des meilleurs résultats de rendement enregistrés par les structures conventionnelles [14]. L'intérêt de ces cellules ne se limite cependant pas au seul rendement, qui peut être amélioré avec un retour d'expérience plus important. La structure inverse présente surtout deux avantages indéniables par rapport à celle conventionnelle : (i) elle présente souvent des performances de stabilité, dans un environnement naturel, beaucoup plus élevées, et (ii) fournissent une plus forte flexibilité

dans les conceptions des cellules et plus particulièrement pour des structures à jonctions multiples ou tandem.

II.5. Structure à fibre optique

Une autre voie intéressante est proposée par une équipe de chercheurs de Wake Forest University, qui consiste à remplacer la structure planaire utilisée habituellement par une structure coaxiale réalisée à partir d'une fibre optique multi-mode [15].

II.5.1. Principe de fonctionnement

Sous illumination dans l'axe de la fibre, les photons se propagent le long du cœur de la fibre et, au cours des multiples réflexions, pénètrent dans la partie organique électro-active où ils génèrent des paires « électron-trou ». Les photons non absorbés traversent le polymère et sont réfléchis sur la couche conductrice extérieure et dirigés à nouveau sur l'hétérojonction polymère où ils peuvent être encore absorbés. Ils augmentent ainsi sensiblement le taux de génération des excitons, ainsi que la surface d'interaction [15].

II.5.2. Réalisation de la structure à fibre optique

a. une fine couche conductrice d'ITO (Indium Tin Oxyde) transparente est d'abord déposée par un procédé **Sol-Gel** sur le cœur de la fibre optique dont on a préalablement supprimé l'enveloppe.

b. un premier film polymère est déposé sur l'ITO par trempage dans une solution du précurseur.

c. après séchage, un second film polymère du deuxième composant est réalisé par la même méthode de trempage. L'épaisseur des deux polymères D/A est de 300nm.

d. l'ensemble est ensuite recouvert par évaporation thermique d'une couche conductrice (AL/LiF) très mince de 300 nm environ qui joue le rôle de la deuxième électrode. On obtient ainsi une structure coaxiale, dans laquelle la jonction PN est radiale

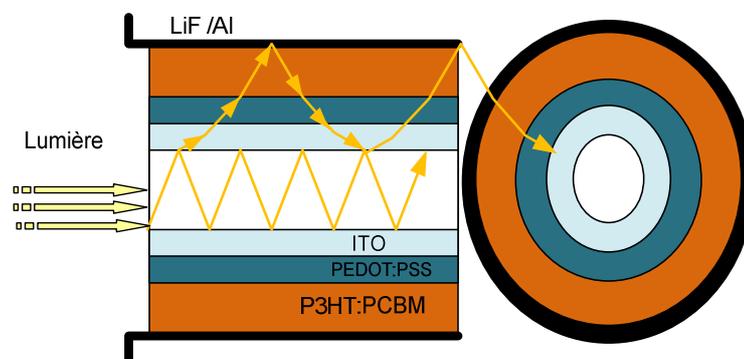


Figure II.9 : schéma de l'architecture cellulaire PV fibres.

II.6. Effet photovoltaïque dans les cellules solaires organiques

L'organigramme suivant représente les principaux mécanismes mis en jeu lors de la conversion photovoltaïque dans une cellule solaire organique figure II.10

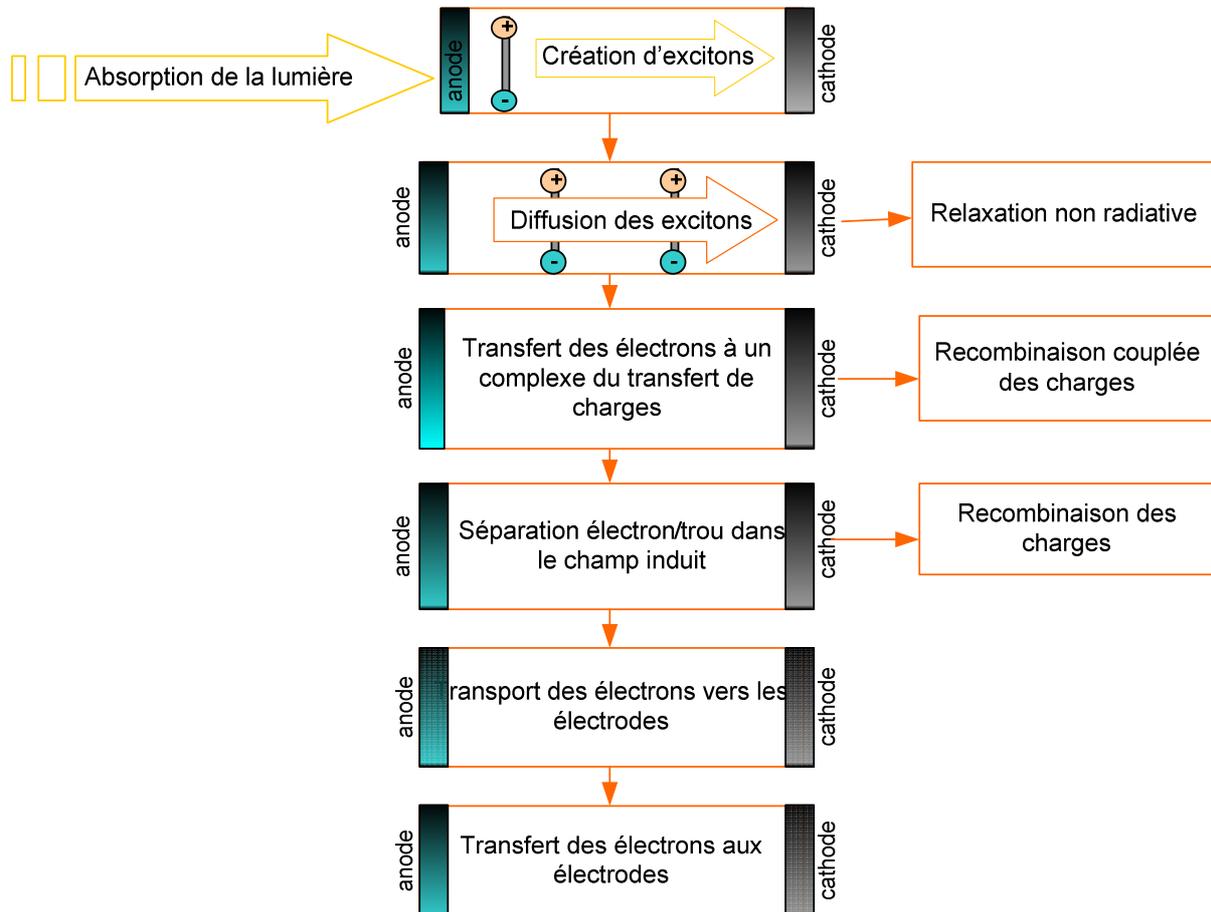


Figure II.10 : les principaux mécanismes mis en jeu lors de la conversion photovoltaïque dans une cellule solaire organique.

Le processus de conversion photovoltaïque commence par l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap du semi-conducteur. Un gap de 1,1eV permet l'absorption de 70% de radiation solaire alors que la plupart des semi-conducteurs organiques possèdent un gap supérieur à 2eV (<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% à 90 % de la lumière 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 est défini comme étant **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 et 0,5 eV ce qui ne permet pas une dissociation thermique.

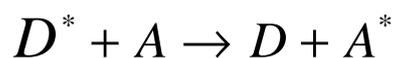
Idéalement les excitons générés atteignent un site de dissociation et comme un tel site peut se trouver à l'autre bout de la couche active ou à l'interface semi-conducteur de type n/semi-conducteur de type p (SC_n/SC_p), il faut que la longueur de diffusion des excitons soit au moins égale à l'épaisseur de la couche active. Notons que la longueur de diffusion dans les matériaux organiques est de l'ordre 10 nm [16] d'où des efficacités de diffusion électroniques faibles et limitantes.

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

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 Frenkel. La dissociation de l'exciton peut être effectuée à l'aide d'un champ électrique interne.

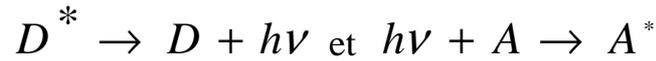
Le problème qui se pose est la faible valeur du champ électrique moyen dans un matériau organique qui est typiquement de l'ordre de 10^5 V/cm [17]. Un exciton d'énergie de liaison de type Frenkel ne peut être dissocié ; la solution est d'assurer la dissociation par un transfert de charges entre des molécules 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 une 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 :

- a) **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 :



b) **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 :

- ✓ **Le transfert de Forster** : ce mécanisme implique l'existence d'une molécule donneuse D et d'une molécule acceptrice A. Le processus est très rapide (<1 ns) et de longue portée (~10 nm). 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 suivante donne un exemple de transfert de Forster efficace d'une façon non radiative figure II.11 (a)

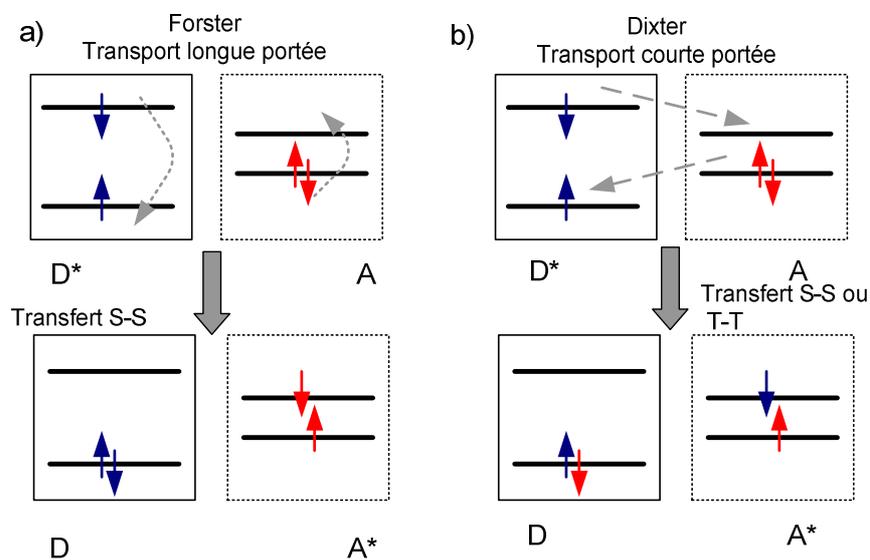


Figure II.11 : mécanisme de transfert de charges non radiatif.

La figure II.12 suivante montre un exemple de transfert de Forster où par suite l'accepteur se désexcite d'une façon radiative en émettant dans le rouge

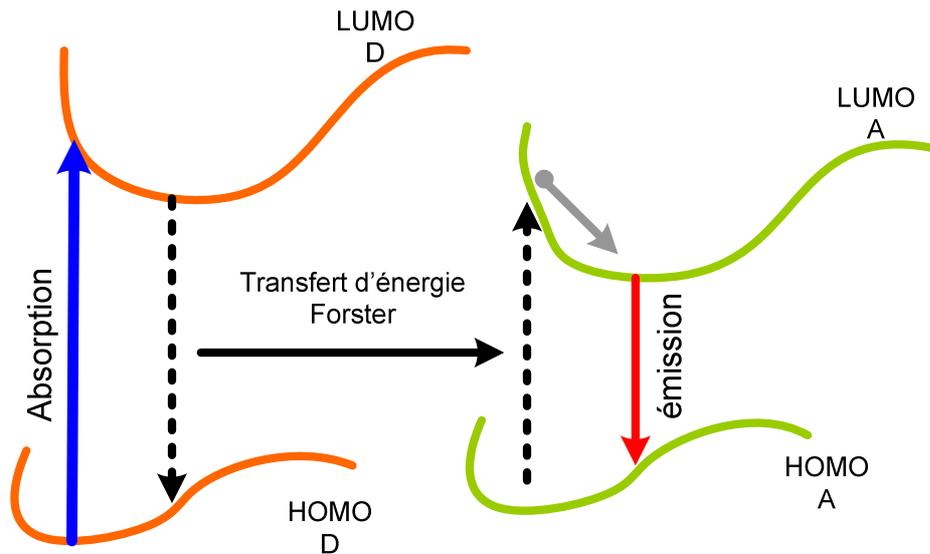


Figure II.12 : figure montrant le transfert Forster.

- ✓ **Le transfert de Dexter** : c'est un échange direct d'excitons entre molécules donnatrices et acceptrices qui peut s'opérer par saut (ou diffusion) de l'excitation entre les nuages électroniques des molécules voisines. 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 par la représentation schématique de la figure II.11 (b).

Le processus de transfert de charges est le plus rapide de tous les processus en composition $t \sim 10^{-15}$ ns [18].

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 photocourant.

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 que pour 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 dissociés l'efficacité de collectes charges des charges libres aux électrodes 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 faible travail de sortie.

Estimation du rendement limite des cellules solaires organiques

Le rendement de conversion énergétique (η) est donné par l'expression suivante [16] :

$$\eta_{global} = \eta_A \cdot \eta_{TC} \cdot FF \cdot eV_{max}/h\nu$$

où :

η_A est l'efficacité d'absorption du matériau.

η_{TC} est l'efficacité de transfert de charges, elle dépend du champ interne.

FF est le facteur de forme

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

II.7. Rappel sur les cellules solaires organiques réalisées

II.7. 1. Structures réalisées

Trois grandes familles de polymères ont été utilisées pour la réalisation des cellules solaires organiques à base de polymères conjugués. Les structures chimiques de ces polymères sont représentées sur la figure II.13

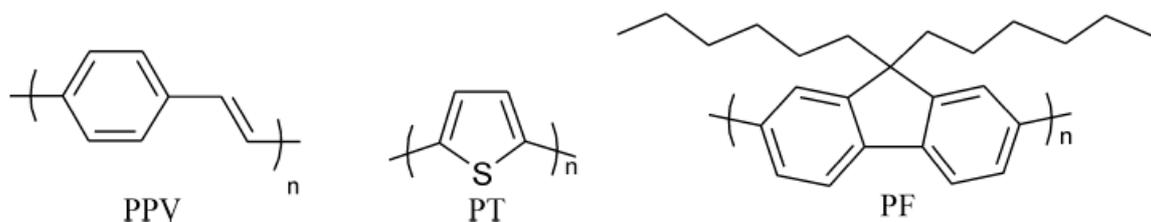


Figure II.13 : structures chimiques des polymères utilisés

Des études de cellules photovoltaïques de structure *ITO/PPV/Al* ont montré des propriétés photovoltaïques sous illumination avec une tension de circuit ouvert de 1 V, un courant de court-circuit de l'ordre de 1 mA/cm² et un rendement de conversion de 0,1 % [19,20].

Dans cette structure, la zone de déplétion est formée à l'interface *Al/PPV*. Cette cellule a été aussi caractérisée pour des faibles intensités lumineuses [21]. Sous un éclairage de 0,23 mW/cm², en tenant compte de la réflexion, un rendement de conversion de 0,07 % a été obtenu.

Les faibles performances obtenues avec la structure ITO/PPV/Al sont principalement dues à la faible mobilité des trous dans le PPV, semi-conducteur de type p et du fait que la conduction est assurée uniquement par le même matériau.

La découverte du transfert de charges entre le polymère conjugué et le C60 [22] a permis d'élaborer et d'étudier des cellules photovoltaïques basées sur ces deux matériaux et améliorer le rendement.

La configuration hétérojonction en volume, appelée aussi **réseau interpénétré**, a été introduite par G. Yu et al. en 1995 [23]. Une cellule photovoltaïque à partir d'un mélange de MEH-PPV et de C60 a été ainsi réalisée. Cette cellule a fourni un rendement très significatif de **2,9 %** sous un éclairement **monochromatique** d'intensité 20 mW/cm².

Tout comme les PPV les dérivés du **polythiophène** ont été aussi largement utilisés dans les dispositifs photovoltaïques ; la cellule de type Schottky à base de poly (**3-méthylthiophène**) ou **P3MT** a été très largement étudiée par Glenis et al. [24, 25,26].

Le dépôt de la couche active est réalisé par voie électrochimique sur une électrode d'or. Le photocourant délivré par cette cellule (**Al/P3MT/Au**) dépend principalement de la structure et de la régiorégularité du polymère.

Une autre structure de type Schottky à base de poly (**butylthiophène**) **P3BT ITO/P3BT/Au** a été réalisée par L. SICOT [27] avec un rendement de **1,6x10⁻⁴ %** sous un éclairement en lumière blanche de **100 mW.cm⁻²** ; ce rendement est passé à **5. 10⁻³ %** sous un éclairement de **50 mW.cm⁻²** avec une cellule **ITO/P3BT + C60/AlO**.

Une Cellule solaire polymère de 1 m² sur PET+ITO a été réalisée au **Riso National Laboratory** ce qui a montré la faisabilité d'une production industrielle de cellules de grande surface malgré les faibles performances

$$V_{CO}=0.73 \text{ V}, I_{sc}=20 \mu\text{A}/\text{cm}^2, \eta=0.0046\% \text{ et ne durée de vie } t_{1/2} = 63 \text{ h}$$

ITO sur substrat polymère

D'autres cellules ont été réalisées sur des substrats flexibles (polymères) parmi lesquels nous pouvons citer :

- Cellule 5*5 cm² sur polyester/ITO, couche active : MDMO-PPV : PCBM 3% [29]
- Cellule 5*5 cm² sur polyester/ITO, couche active : P3HT : PCBM 1.54% sans optimisation [30].

Anode en nanotubes de carbone

En 2006 Van de Lagemaat et al., Rowell et al., ont opté pour l'utilisation des nanotubes de carbone comme anode des cellules SWCNT/PEDOT, couche active : P3HT : PCBM 1.5% non optimisé et SWCNT sans PEDOT avec couche active : P3HT :PCBM 0.47% non optimisé ont été réalisées [31]. Ensuite une cellule à base SWCNT avec couche active : P3HT : PCBM d'un rendement de 2.5% a été réalisée sur substrat flexible (PET)[32].

Anode en polymère conducteur

Des cellules "tout polymère " avec anode en polymère conducteur (PEDOT ou PANI) sur substrat polymère ont été développées par Winther-Jensen et al., Aernouts et al. avec un rendement de 0.2% pour une cellule de 4.2 cm² avec une anode en PEDOT sur PET et une couche active : MEH-PPV : PCBM [33].

II.8. Paramètres intrinsèques influençant le rendement des cellules solaires organique (OPVs)

Les rendements des cellules solaires organiques actuelles, de l'ordre de 5%, sont insuffisants pour la commercialisation de ce type de cellules.

Dans ce chapitre, nous nous intéresseront aux principaux paramètres influençant les performances des cellules photovoltaïques organiques en général et de celles à base de réseau interpénétré en particulier. Nous présenterons en parallèle quelques stratégies qui ont été employées pour l'amélioration de chaque processus intervenant dans la conversion photovoltaïque : l'absorption de la lumière, le transfert de charges, le transport de charges et la collection de charges qui sont des paramètres intrinsèques influençant le rendement des OPVs.

II.8.1. Paramètres influençant sur l'absorption

Dans les cellules photovoltaïques organiques, le matériau doit absorber le maximum de lumière sur une épaisseur assez faible.

Considérons un matériau organique d'une épaisseur e , traversé par un flux énergétique monochromatique ϕ_0 . Le flux énergétique traversant une épaisseur x du film organique est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$\phi(x) = \phi_0 \cdot \exp(-\alpha x) \quad (\text{II.19})$$

α est le coefficient d'absorption du matériau, exprimé généralement en cm⁻¹. On désigne la densité optique DO par la valeur $\log(\phi_0/\phi)$

- Pour un matériau organique solide, elle est donnée donc par la relation :

$$DO = 0.43 \cdot \alpha \cdot e \quad (\text{II.20})$$

- Pour un matériau organique en solution :

$$DO = c \cdot \epsilon \cdot l \quad (\text{II.21})$$

où \mathcal{E} est le coefficient d'absorption molaire exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, l est l'épaisseur de la cuve contenant la solution exprimée en cm et c la concentration du matériau dissout exprimée en mol.L^{-1} .

La transmission T exprimée en pourcentage, est définie par la relation :

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} = \exp(-DO) \quad (\text{II.22})$$

L'efficacité d'absorption d'une cellule photovoltaïque serait d'environ 85% [34] si chaque photon pouvait transférer toute son énergie à un électron, cependant, ce n'est pas le cas vu que le transfert d'énergie peut se faire uniquement selon la bande d'énergie propre à chaque semi-conducteur.

Les semi-conducteurs organiques possèdent un coefficient d'absorption élevé mais seulement une partie de la lumière contribue à la génération du photo-courant, ceci est dû à :

II.8.1.1. Le gap des polymères conjugués

Le gap des semi-conducteurs organiques est supérieur à 2 eV. Cette énergie correspond à une longueur d'onde d'absorption de 620 nm ce qui limite l'absorption à 30% du spectre solaire.

En effet, un gap de 1,1 eV est nécessaire pour absorber 77 % du rayonnement solaire [35]. Les polymères offrent l'avantage de pouvoir contrôler leurs propriétés optoélectroniques via le contrôle de la structure (longueur du conjugaison). En effet, en augmentant la longueur de la chaîne conjuguée, on peut réduire la bande interdite (Voir chapitre I).

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{II.23})$$

Cependant la réduction de la bande interdite entraîne d'autres problèmes comme :

- la réduction de la tension du circuit ouvert de la cellule

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \text{Ln}\left(\frac{I_{sc}}{I_s} + 1\right) \quad (\text{II.24})$$

$$V_{co} = \frac{nE_g}{q} - \frac{nkT}{q} \text{Ln}\left[\left(\frac{qN_cN_v}{I_{sc}}\right)\left(\frac{L_n}{n\tau_n} + \frac{L_p}{p\tau_p}\right)\right] \quad (\text{II.25})$$

- la tension du circuit ouvert est de forme: $V_{co} = a - bT$

$$\text{d'où } a = V_{co}(T = 0) = \frac{nE_g}{q} \text{ et } b = \frac{dV_{co}}{dT}$$

le problème se pose aussi dans le cas des cellules solaires à réseaux interpénétrés puisque la tension de circuit ouvert est donnée par:

$$V_{CO} < E^{HOMO_d} - E^{LUMO_a}$$

E^{HOMO_d} correspond au potentiel d'oxydation de l'accepteur (potentiel d'ionisation)

E^{LUMO_a} correspond au potentiel de réduction de l'accepteur (affinité électronique)

par conséquent il faut trouver d'autres alternatives pour augmenter l'absorption sans réduire le gap, ce qui sera parmi les objectifs de notre travail (nous cherchons à améliorer l'absorption dans la couche active et la collection de charges dans l'électrode transparente: électrode tri-couche)

II.8.2. Paramètres influant sur le transport de charges des OPVs

Le transport de charges est caractérisé par la valeur de la mobilité μ définie par le rapport entre la vitesse moyenne des charges et le champ électrique appliqué. La valeur de la mobilité dépend de nombreux facteurs ; parmi les plus importants nous pouvons citer :

- la densité de pièges (présence de défauts dans le matériau) dues aux impuretés, au désordre structuraux des chaînes polymères ou à la présence d'oxygène. La présence d'un défaut sur une chaîne polymère interrompt le transport intramoléculaire en faveur du transport intermoléculaire (interchaînes) . Ce qui réduit la mobilité des porteurs de charges .
- la taille des domaines formés par le donneur et l'accepteur.
- la masse molaire du polymère utilisé (qui dépend de la longueur de la chaîne polymérique)
- l'organisation naturelle des chaînes de polymères : c'est un enchevêtrement conduisant à un certain désordre où les deux processus de transport de charges intra et interchaînes seront très limités.
- pénétration des molécules d'eau et d'oxygène dans la couche photoactive.
- La faible longueur de diffusion des excitons dans le polymère

II.8.2.1. Amélioration du transport des charges à la proximité des interfaces

Dans ce cadre, divers traitements physiques peuvent être envisagés. Le plus commun est un traitement thermique par variation de la température du substrat.

L'application d'un recuit à une température supérieure à la transition vitreuse du composé et une différence de potentiel externe supérieure au V_{CO} améliorent nettement les caractéristiques d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT-PCBM. Le recuit génère un réarrangement des chaînes et l'application du champ externe induit une meilleure orientation de celles-ci. De plus, comme une augmentation de V_{CO} est observée, les chemins de court-circuit sont réduits [36].

A l'heure actuelle, d'importants efforts sont toujours destinés à optimiser la morphologie de la couche active. Dans l'idéal, la taille des zones d'un même matériau doit être inférieure à la longueur de diffusion (L_D) d'un exciton qui, pour un matériau organique est de l'ordre de 10 – 15 nm [37]. Chaque exciton doit donc être formé en un point suffisamment proche d'une jonction donneur/accepteur afin d'atteindre un site de dissociation avant recombinaison. Une fois la séparation effectuée, les charges doivent ensuite être transportées jusqu'aux électrodes. Une fois encore, la morphologie de la couche active joue un rôle prépondérant dans ce processus. Afin d'assurer un transport efficace, il est en effet indispensable d'avoir des réseaux continus très organisés de chaque matériau.

Pour résumer, il convient de trouver le juste milieu entre un mélange intime des constituants d'une part (favorable à la génération des charges), et la formation de chemins de percolation vers les électrodes d'autre part (favorable à la collection des charges). Dans l'idéal, la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique devrait donc ressembler à celle représentée sur la (figure II.14).

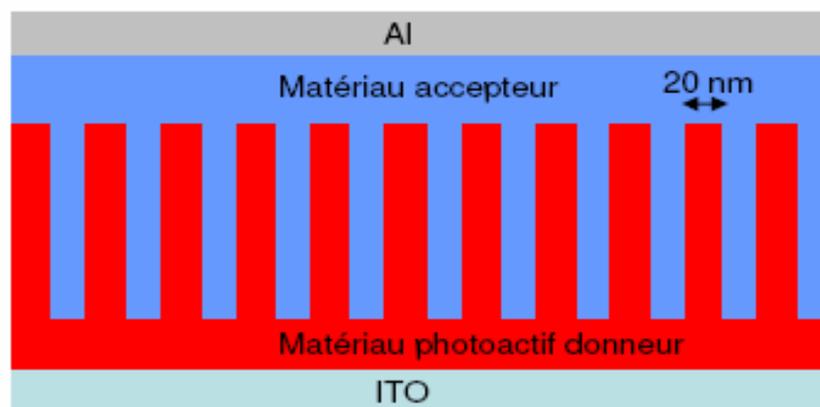


Figure II.14 : morphologie de la couche active d'une cellule à hétérojonction en volume-cas idéal.

Dans les structures interpénétrées, il est important de contrôler :

- **Le seuil de percolation** : si un bon rapport D/A est réalisé, le seuil de percolation peut être atteint pour le transport de charge, augmentant remarquablement le rendement. Pour des concentrations en fullerène supérieures au seuil de percolation de 17 % en volume, le champ interne sépare les porteurs générés par la lumière incidente, et un photo-courant est délivré aux électrodes [38].
- **La morphologie** : pour les systèmes interpénétrés, le point crucial est la séparation des phases entre donneur et accepteur. Un lien fort est attendu entre rendement et morphologie pour permettre la séparation des phases et le transport de charge bipolaire dans le volume.

Des films inhomogènes avec des petites cavités et/ou une grande résistance série conduisent à un faible facteur de forme FF et à la diminution de la tension de circuit ouvert V_{CO} [38]. Une structure interdigitée est considérée comme favorable pour une opération photovoltaïque efficace ; cette architecture conduit à la conception de blocs de copolymères permettant le contrôle de la séparation de phases (Figure II.15).

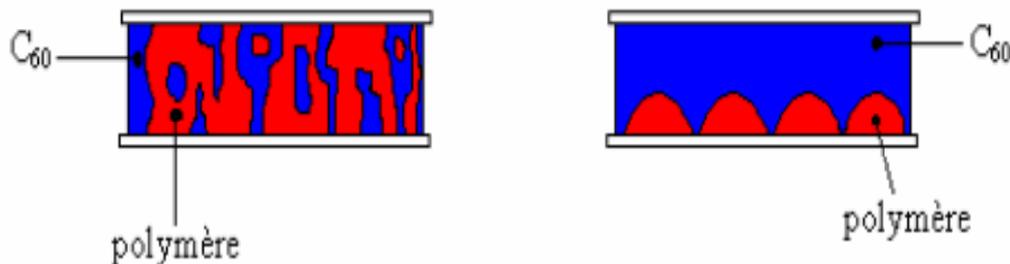


Figure II.15 : différences morphologiques entre structure interpénétrée et interdigitée [26]

Des applications récentes montrent que la mobilité des porteurs de charges est très dépendante des masses molaires du polymère utilisé, sans en perdre de vue le degré de la régiorégularité influençant la mobilité des porteurs de charges ; pour ces raisons, la polymérisation doit permettre l'obtention d'un polymère de haute masse molaire et un degré de régiorégularité élevé (enchaînement tête-queue- tête-queue) [39] .

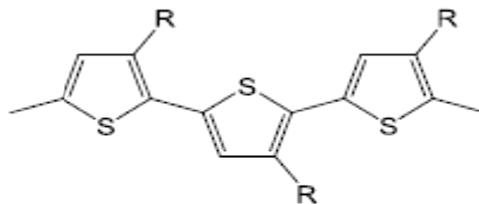


Figure II.16.a : enchaînement tête queue-tête queue (P3HT) .

La régiorégularité (exemple de P3HT) est un paramètre important qui affecte la morphologie cristalline et par conséquent les performances photovoltaïques. Kim et al.[40] et Urien et al.[41] montrent l'influence de la régiorégularité sur la nanostructure et donc les rendements des dispositifs. Ces auteurs montrent que *plus le facteur de régiorégularité est important, meilleurs sont les rendements de conversion photovoltaïque.*

Récemment, Claire H. Woo [42] a montré qu'une plus grande régiorégularité du P3HT améliore non seulement la densité optique mais aussi le transport de charges. Cependant, ces mêmes auteurs ont noté un effet délétère induit par un fort taux de régiorégularité par rapport à la stabilité du mélange P3HT : PCBM. En effet, après un recuit prolongé des cellules, on s'aperçoit (Figure II.16.b) que la stabilité est affectée par le taux de régiorégularité du P3HT. Cette étude s'apparente à un vieillissement accéléré et on retiendra qu'une fraction de régiorandom permet de stabiliser la couche active.

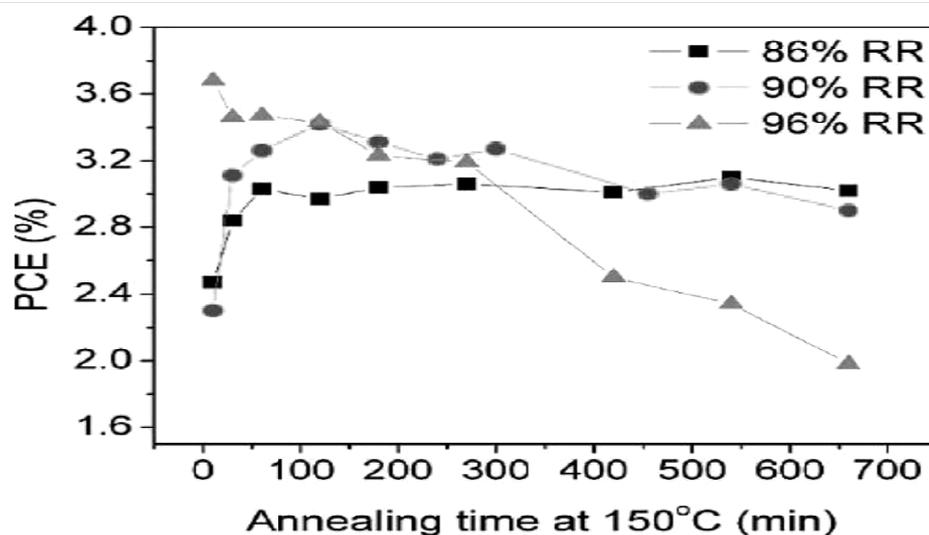


Figure II.16.b : efficacité moyenne de dispositifs à base de P3HT : PCBM pour différentes durées de recuits à 150°C [42].

II.8.3. Les paramètres influençant la collection de charges

Le rôle des électrodes est essentiel à la collecte et à l'extraction des charges inhérente au bon fonctionnement des cellules photovoltaïques en général. Récemment, plusieurs études ont mis en évidence l'importance des **interfaces** entre les couches actives et les électrodes anodique et cathodique [43]. Ces travaux ont montré que les performances et la durée de vie des cellules photovoltaïques sont fortement dépendantes des propriétés intrinsèques des électrodes et de leurs interfaces.

II.8.3.1. Problème des interfaces

a). A la cathode

Il peut apparaître une diffusion à partir des métaux de cathode vers le polymère qui devient dopé, avec déplacement de la barrière d'injection qui se situe alors entre la zone ainsi dopée et le polymère vierge. Des liaisons covalentes polymère-métal (aluminium) s'établissent avec génération à ce niveau d'une barrière pour l'injection des charges, comme le montre les deux exemples suivants :

1. J. Nishinaga et al. ont montré que les spectres de photoluminescence de films de C_{60} pur ou dopé par des atomes d'aluminium sont différents (Figure II.17). Dans le cas du C_{60} dopé, un pic à 1,95 eV est caractéristique d'une transition bande à bande HOMO-LUMO qui est normalement interdite du fait de la symétrie de la molécule. Les auteurs en ont déduit que la rupture de symétrie provenait de la formation d'une véritable liaison covalente entre le C_{60} et l'aluminium [43].

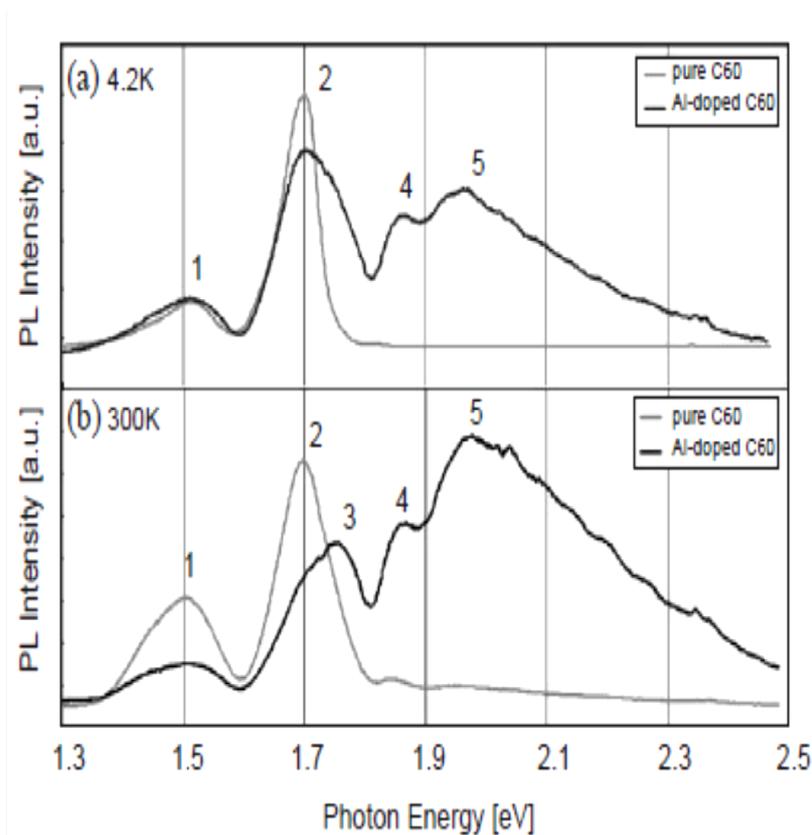


Figure II.17. : le spectre PL (photoluminescence) du film C_{60} pur et des films Al- C_{60} (a) température 2.4K (b) température ambiante.

2. M. Lögdlund et J. L. Brédas ont étudié l'interaction entre l'aluminium et le poly(p-phenylenevinylene) et ses dérivés, et les étapes initiales de formation de l'interface métal/polymère conjugué dans le cas des OLEDs [44]. L'aluminium réagit et forme des liaisons covalentes avec les ponts vinyliques dans le poly(p-phenylenevinylene), le poly(2,5-diméthoxy-p-phenylenevinylene) et le poly(2,5-dialdéhyde-p-phenylenevinylene). Dans les trois cas l'aluminium induit des modifications importantes sur les chaînes du polymère. Les auteurs indiquent qu'un transfert d'électrons des atomes d'aluminium vers les chaînes de polymère rend le polymère ainsi réduit plus **réactif à l'oxygène** ou à des traces d'eau pouvant notamment provenir des couches de PEDOT constituant les dispositifs.

b). A l'anode

L'ITO classiquement utilisé peut générer de l'oxygène qui peut diffuser vers les matériaux organiques dégradant ainsi les couches actives.

K. Norrman et al.[45] ont étudié l'influence de la couche de PEDOT-PSS sur la dégradation de cellules photovoltaïques organiques dans la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/C₁₂-PSV/C₆₀/Al. Ils ont montré que le PSS qui a un caractère acide migre vers l'interface C₁₂-PSV/C₆₀ où il réagit avec C₁₂-PSV formant des particules de PSS:HBA. Ils ont constaté que la couche C₆₀ est elle aussi très sensible vis à vis de la couche PEDOT:PSS et est vraisemblablement responsable de la production des particules (PSS:HBA). Toutefois les particules détectées par microscopie de fluorescence ne semblent présenter aucune incidence sur les propriétés photovoltaïques des cellules. Un mécanisme possible de dégradation pour le dispositif photovoltaïque en présence d'humidité est la diffusion de l'excès de PSS provenant du PEDOT sur toute l'épaisseur de la couche active.

II.8.3.2. Amélioration de la collecte des charges aux interfaces métal / SCO

Une autre approche physique pour les performances des cellules ainsi que leur durée de vie est d'améliorer les interfaces électrodes /SCO. Ceci peut se faire en introduisant une couche tampon qui peut être de nature organique ou inorganique .

L'anode la plus utilisée est l'alliage d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Cet alliage possède une transmittance élevée entre 70 % et 90 % sur toute la gamme du visible (380-780 nm), ce qui permet à la lumière de traverser l'anode et d'être absorbée par la couche active sans trop de pertes.

Afin d'éviter les pertes dues à la diffusion dans le matériau absorbant, une couche diélectrique, avec un indice de réfraction élevé, peut être insérée entre la couche active et la cathode. Elle permet ainsi de piéger la lumière diffusée. Le problème qui se pose dans cette option est de trouver le matériau idéal constituant cette couche diélectrique : ce doit être un matériau non absorbant et un bon conducteur pour permettre une bonne collection d'électrons sur la cathode.

A titre d'exemple, on peut citer le PEDOT :PSS (poly(3,4 éthylendioxythiophène) qui est un polymère conducteur utilisé comme couche intermédiaire entre l'anode et la couche

active pour augmenter le travail d'extraction électronique de l'électrode d'ITO . Il diminue également la rugosité de la couche d'ITO et facilite le dépôt de la couche organique (diminution de la tension superficielle).

Des couche tampons entre la couche active et la cathode ont aussi été développées. Elle sont souvent de nature inorganique puisque le travail d'extraction des couches polymériques est souvent inadéquat par rapport à celui du métal utilisé pour la cathode (aluminium en général). L'oxyde de titane (TiO_2) est par exemple utilisé pour améliorer la durée de vie des cellules en tant que couche barrière à l'oxygène et à l'humidité et pour empêcher la collecte des trous par la cathode.

De plus en plus des équipes utilisent également des couches fluorées (à base de fluorure de lithium LiF) au niveau de l'électrode négative. Le rôle de cette couche n'est pas parfaitement compris. Il semblerait que ce composé diminue les interactions négatives entre l'aluminium et le PCBM et la diffusion de la cathode au sein de la couche active.

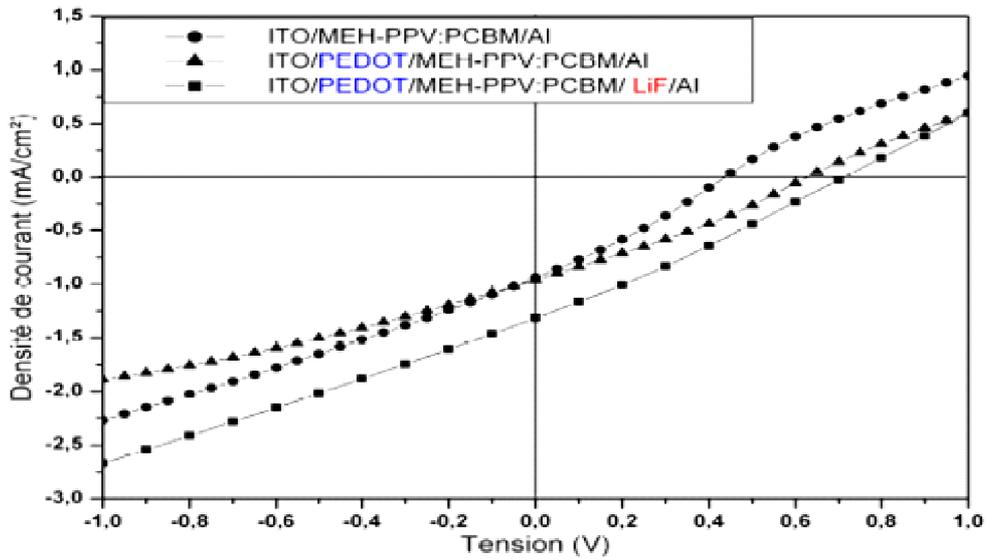
L'épaisseur de la couche de LiF ne doit pas dépasser quelque dizaines de nanomètres pour ne pas compromettre la collecte efficace des électrons .

Le tableau II.1 nous montre l'influence des couches interfaciales sur le rendement de conversion des cellules solaires organiques à réseau interpénétré MEH-PPV : PCBM avec et sans couche interfaciale.

Structures	V_{co} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	Rendement en %
ITO/MEH-PPV :PCBM/ AL	0.436	1	0.29	0.3
ITO/PEDOT.PSS/MEH-PPV:PCBM/AL	0.627	1	0.3	0.4
ITO/PEDOT.PSS/MEH-PPV:PCBM/LIF/AL	0.712	1.3	0.27	0.6

Tableau II .1 : comparaison des paramètres photovoltaïques de la structure MEH-PPV:PCBM. [46]

De même, ces couches interfaciales améliorent la caractéristique courant-tension (I-V) de la cellule grâce à un meilleur contact ohmique.



Figure

II. 18 : comparaison des caractéristiques I-V de la structure à base du réseau interpénétré MEH-PPV : PCBM avec et sans couches interfaciales [46].

Les matériaux les plus utilisés comme couches interfaciales dans les cellules solaires organiques sont présentés dans le tableau suivant [48]:

P-Type (transport de trous)	N-Type (transport d'électrons)
PEDOT:PSS MoO ₃ V ₂ O ₅ WO ₃ NiO	LiF Cs ₂ CO ₃ TiO _x ZnO C ₆₀

Tableau II.2 : résumé des principaux matériaux utilisés comme couche tampon dans les dispositifs OPVs.

La plupart des cellules solaires élaborées sont de type *ITO/polymère/Al* ; elles sont réalisées en utilisant des films d'ITO avec différentes résistances de surface.

La figure II.19 représente les spectres de transmission des différents types d'ITO utilisés pour la réalisation des cellules solaires organiques

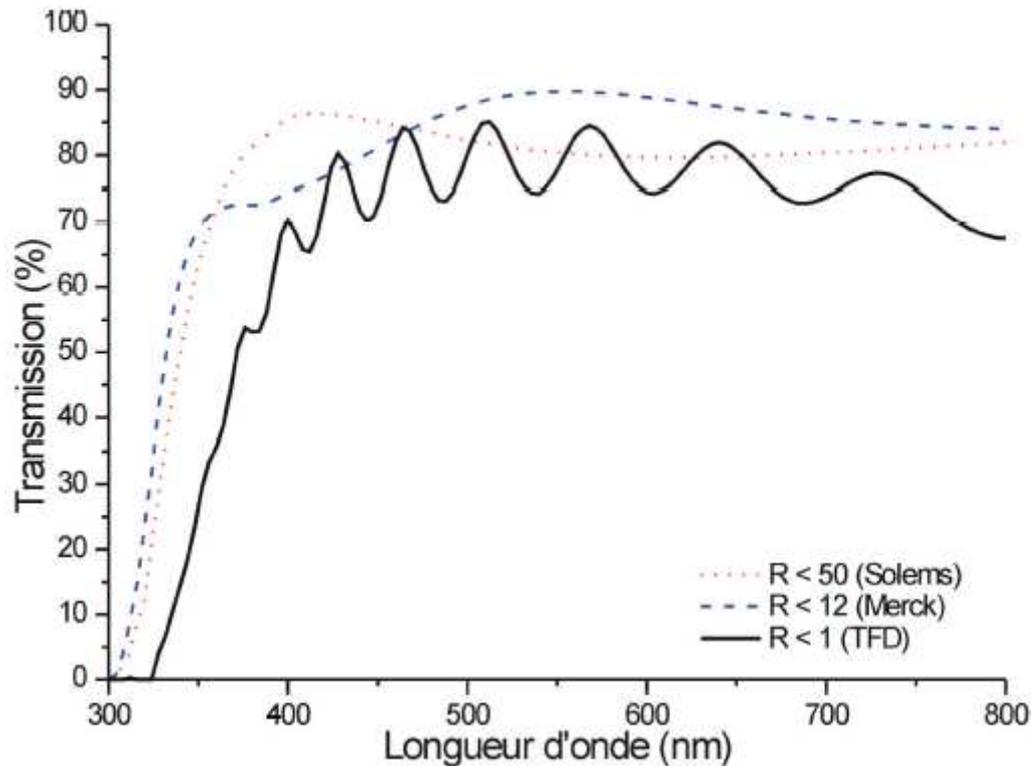


Figure II.19 : Spectres de transmission des différents types d'ITO utilisés pour la réalisation des cellules.

Les trois types d'ITO utilisés pour la réalisation des cellules solaires organiques se présentent sous forme d'un film déposé sur un substrat de verre de 1mm d'épaisseur. Le tableau suivant représente les caractéristiques des trois types d'ITO : Solems, Merck et Thin Film Device (TFD)

	Solems	Merck	TFD
Épaisseur de la couche d'ITO	100 nm	200 nm	50 nm
Rugosité	1,7 nm	6 nm	10 nm
Résistance	<50 Ω/\square	<10 Ω/\square	<1 Ω/\square
Transmittance (350 nm-800 nm)	80 % - 86 %	70 % - 90 %	30 % - 84 %

Tableau II.3: les trois types d'ITO utilisés pour la réalisation des cellules solaires organiques.

L'utilisation d'un TCO au sein de la structure de la cellule constitue un moyen de contribution à l'amélioration du rendement physique.

L'ITO est un matériau dont le prix est cher à cause de la rareté de son constituant essentiel qui est l'indium, ce qui incite à réfléchir à remplacer ce TCO par d'autres TCOs présentant presque les mêmes propriétés optiques et électriques tel que le ZnO, le SnO₂ et d'autres.

L'utilisation d'autres types d'électrodes transparentes est parmi les solutions pour une amélioration du rendement des cellules solaires organiques.



*Chapitre III: élaboration des TCO et
leur application dans les cellules
solaires organiques*

III.1. Influence du choix de l'électrode transparente sur le rendement et la stabilité de la cellule solaire organique

Nous avons vu que 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 et l'utilisation de couches interfaciales entre la couche active et les électrodes peut contribuer à l'amélioration à la fois du rendement et de la stabilité de la cellule solaire. L'objectif du choix est de contribuer à l'amélioration du rendement de la conversion photovoltaïque en maximisant l'absorption de la couche photo-active, par conséquent l'augmentation de la densité du photo-courant, en minimisant les pertes en réflexion et en absorption au niveau de l'électrode transparente. Le problème que l'on rencontre avec les couches minces servant d'électrodes pour de nombreux dispositifs comme cellules solaires, est qu'elles doivent être à la fois conductrices et transparentes dans des bandes de régions spectrales adéquates pour leur utilisation. Cependant, les métaux possèdent généralement, du fait de leur concentration élevée en porteurs de charges, une haute réflectivité dans le visible. D'autre part, les matériaux les plus utilisés pour leur transparence dans le visible sont les verres mais ils ne sont pas conducteurs.

Il existe une grande famille d'oxydes qui sont des matériaux transparents dans le visible et peuvent devenir conducteurs s'ils s'écartent de leur stoechiométrie et possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure, introduisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié.

On appelle ces oxydes des **Oxydes Conducteurs Transparents (TCOs)**, qui sont des semi-conducteurs dégénérés de type n, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe proche de la bande de conduction, voire même à l'intérieur de celle-ci. Cela signifie que leur bande de conduction est déjà remplie même à température ambiante ce qui les rend conducteurs. De plus, leur gap élevé (3 à 4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap et les rend donc transparents dans le visible.

Les TCOs dont l'ITO est le plus utilisé dans le photovoltaïque organique présentent des propriétés électriques et optiques très recherchées car ces caractéristiques les rendent prometteurs

pour de nombreuses applications où il est nécessaire d'avoir une bonne conductivité électrique et transparence optique élevée ; ceci est le cas pour les électrodes transparentes ou les couches antireflets à la surface des cellules solaires à conversion photovoltaïque. Ce qui fait de ces TCOs des matériaux d'un grand intérêt pour la conversion photovoltaïque, dans le but d'améliorer le rendement de conversion de ces dernières.

Cette partie de notre travail, s'inscrit dans le cadre de la réalisation des couches interfaciales d'une cellule solaire organique ou une électrode transparente en faisant un choix adéquat de TCO.

Nous allons présenter la méthode de réalisation dans la pratique, des couches minces des TCOs qui sont : le SnO_2 et TiO_2 , en donnant les résultats d'élaboration et de caractérisations obtenus.

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Dépôt de SnO_2 par APCVD

Le dépôt CVD sous pression atmosphérique nécessite un appareillage simple. Un précurseur est entraîné dans le réacteur CVD, un four tubulaire horizontal de type « Nabertherm » par un gaz inerte, tel que l'argon. Les films minces du SnO_2 sont déposés par APCVD en utilisant le dichlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) comme précurseur. Après avoir chauffé ce précurseur, ses vapeurs sont transportées à l'intérieur du four à l'aide d'un gaz porteur qui est l'argon. Un flux d'oxygène est injecté simultanément à l'intérieur du four porté à la température de 480°C , ces deux éléments entrent en réaction pour former du SnO_2 qui se dépose sur le substrat préalablement introduit dans un tube en verre pyrex à l'intérieur du four.

Le schéma de notre montage expérimental est représenté sur la Figure III.1:

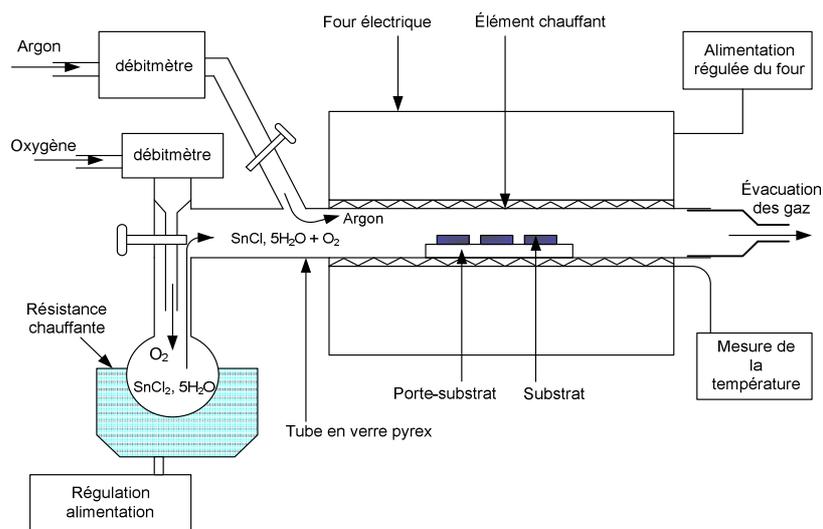
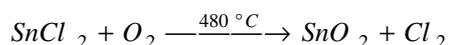


Figure III.1 : dépôt du SnO_2 par APCVD

Dans notre cas nous avons utilisé le chlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) pour la réalisation des films de SnO_2 et la réaction qui a eu lieu dans ce cas est la suivante [52] :



Durant la réalisation de nos films de SnO_2 déposés par APCVD nous nous sommes référés aux travaux de R. Karşlıođlu et al., R.Y. Korotkov et al. et M.S. Belkaid et al. [53, 54,55].

III.2.2. Dépôt de SnO_2 par Sol-Gel

La couche mince du SnO_2 a été obtenue à partir d'une solution homogène transparente dont le précurseur de base utilisé est le chlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le méthanol comme un solvant et l'acide acétique comme catalyseur de la réaction. La procédure de préparation de la solution est la suivante :

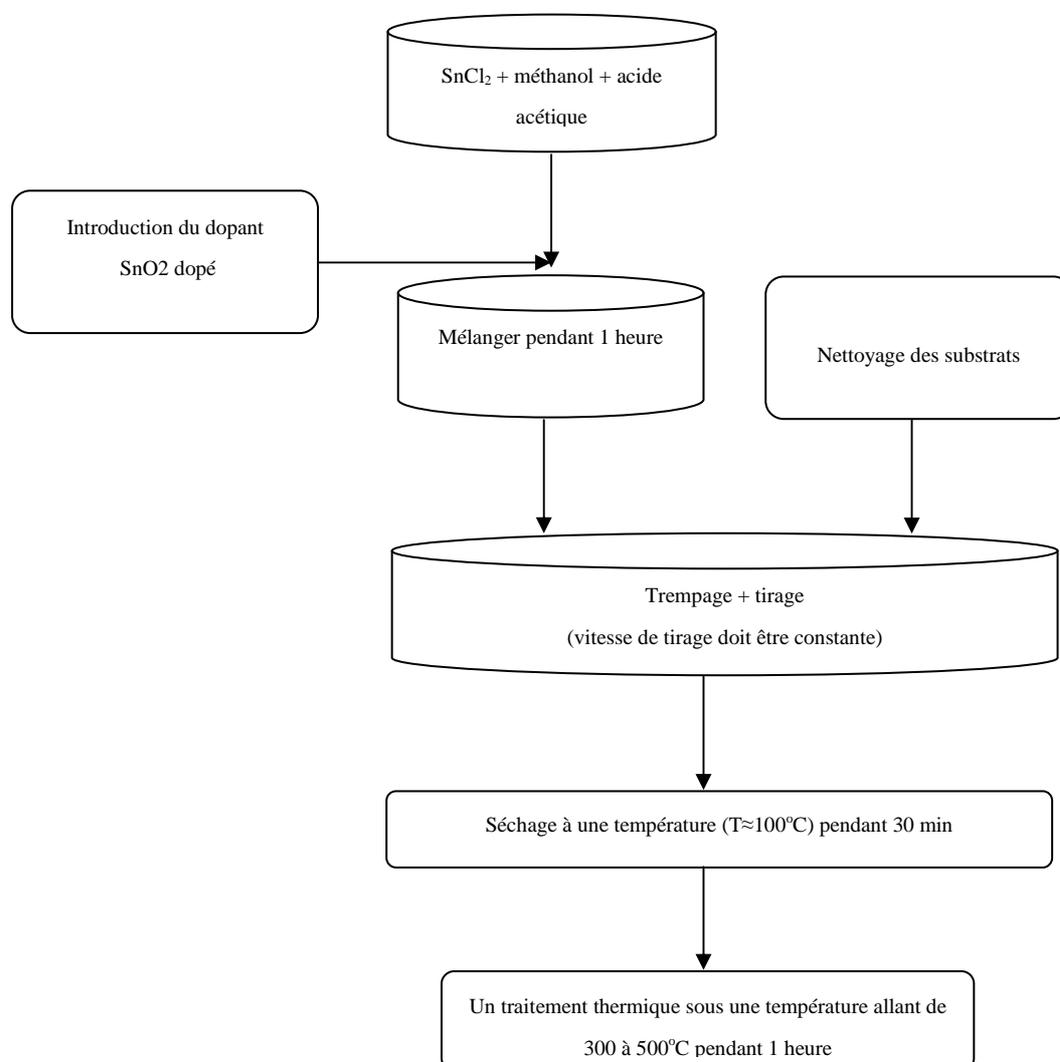


Figure III.2 : représentation schématique de la procédure Sol-Gel utilisée pour la préparation des films de SnO_2 .

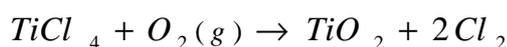
Le substrat choisit pour notre étude est une lame de verre. Le mode opératoire du nettoyage du substrat est le suivant :

- brossage avec du détergent, rinçage à l'eau distillée
- nettoyage avec de l'acétone pendant 5 min
- rinçage à l'eau distillée
- nettoyage à nouveau avec de l'eau distillée pendant 5 min
- séchage avec de l'azote

Le dépôt obtenu sur le substrat après son immersion dans la solution préparée à été séché à 100°C pendant 30 minutes puis soumis à un traitement thermique à 480°C pendant 60 mn dans un four tubulaire horizontal « Nabertherm ». Le recuit de cet échantillon a été fait à 500°C durant 60 mn, ceci pour avoir une structure cristalline. Dans le cas de réalisation des films de SnO₂ déposés par voie sol-gel nous nous sommes référés aux travaux de O. Culha et al [56,57].

III.2.3. Dépôt de TiO₂ par APCVD

Les films de TiO₂ ont été réalisés par la technique APCVD (en utilisant le même montage expérimental représenté dans la figure III.1) à partir de la réaction de TiCl₄ avec l'oxygène. Le procédé consiste à chauffer le TiCl₄ dans la gamme 70 °C à 100 °C sous un flux d'oxygène sec, puis les vapeurs du précurseur seront portées par le gaz d'azote ou d'argon et réagissent avec l'oxygène et déposées sur les substrats préalablement introduits dans le tube en verre à l'intérieur du four. La réaction chimique fondamentale qui se produit sur la surface des substrats pour former des films minces de TiO₂ est la suivante:



Les propriétés des films dépendent de trois paramètres de dépôt qui sont la température, la pression de l'oxygène et le temps de dépôt (ou durée de la réaction chimique). Nous avons fixé une température de dépôt et une pression d'oxygène pendant que nous avons fait varier la durée du dépôt et cela pour avoir les résultats valables pour notre application.

Paramètres de dépôt	valeurs
Température de dépôt (°C)	490
Flux de TiCl ₄ solution (L/min)	0.3
Flux d'oxygène (L/min)	0.2
Temperature of the TiCl ₄ solution (°C)	70
Temps de dépôt (min)	1–10

III.3. Résultats de caractérisations

La morphologie de surface des films déposés a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'ellipsométrie a été utilisée pour déterminer l'indice de réfraction des films déposés et la résistivité de ces films a été déterminée en utilisant la technique de mesure par effet Hall. La transmission des films déposés a été mesurée avec la technique de la sphère intégrante. Nous donnerons dans ce qui suit un résumé des résultats de nos caractérisations.

III.3.1. Cas du SnO₂ déposé par APCVD

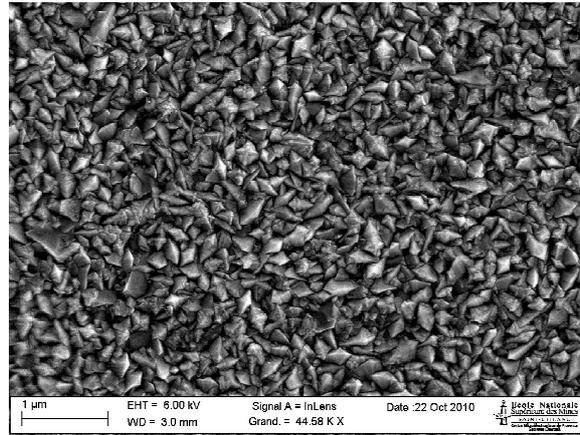


Figure III.3 : image MEB d'un échantillon de SnO₂ déposé à 480°C.

D'après la figure III.3, nous constatons que dans le cas de SnO₂ déposé par APCVD à T=480°C les grains ont une forme pyramidale avec une taille allant jusqu'à 200 nm. Durant la réalisation des films de SnO₂ nous avons remarqué que la taille des grains augmente en augmentant la durée de dépôt.

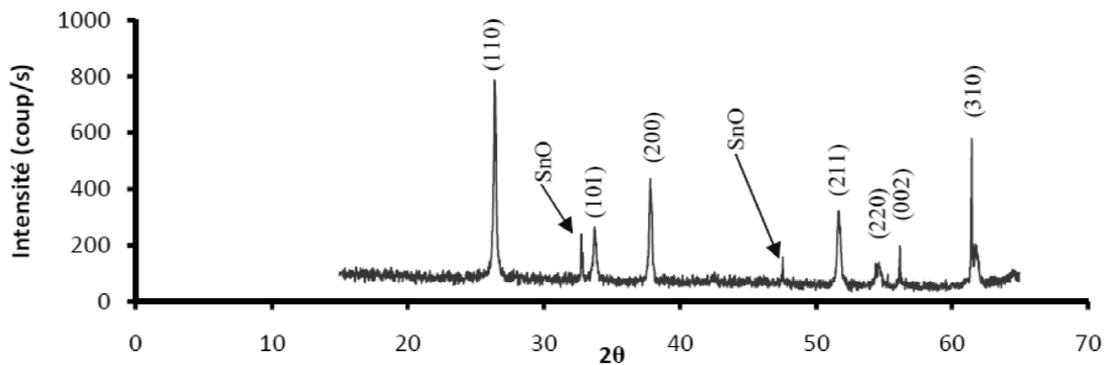


Figure III.4: Spectre DRX d'un échantillon de SnO₂ recuit à 500°C.

La figure III.4 montre le spectre DRX d'un échantillon de SnO₂ réalisé dans les mêmes conditions après recuit à 500° C. De ce diagramme nous déduisons que les films SnO₂ ont une structure poly-cristalline et présentent une orientation préférentielle selon (110).

Des mesures d'ellipsométrie nous ont permis de déterminer l'indice de réfraction des films de SnO₂ déposés. Le résultat est représenté sur la figure III.5.

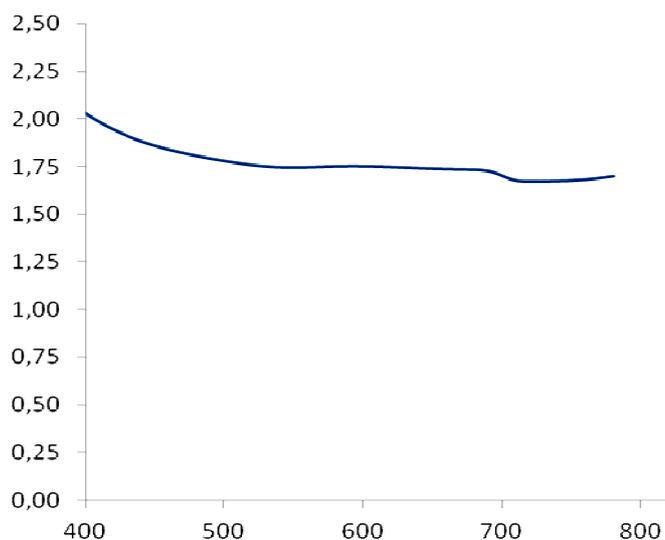


Figure III.5: l'indice de réfraction d'une couche de SnO₂ déposé APCVD à 480°C.

Nous avons pu aussi avoir les spectres de transmission et de la réflexion (Figure III.6 et Figure III.7) obtenus par la sphère intégrante ces spectres montrent que: les films de SnO₂ déposés par APCVD présentent une transparence de 80% et une réflexion entre 10 et 20%.

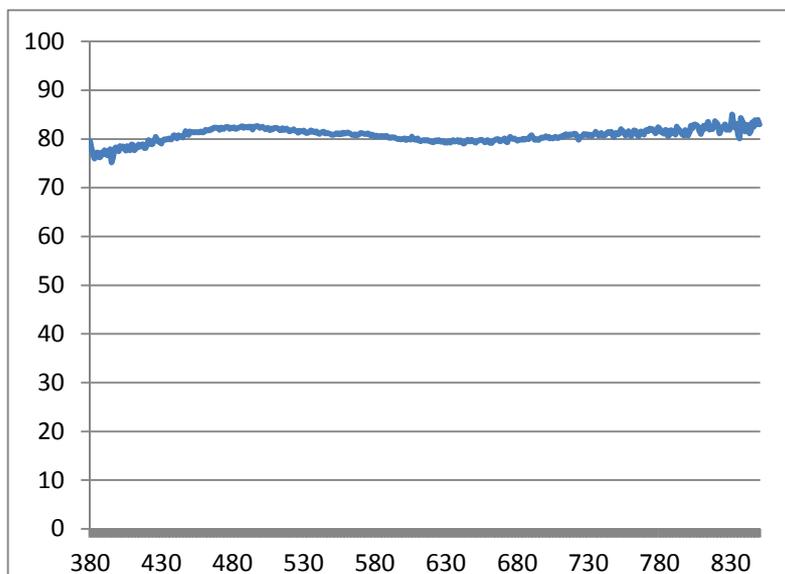


Figure III.6: mesures de la transmission d'une couche de SnO₂ déposée par APCVD déposé à T=480°C.

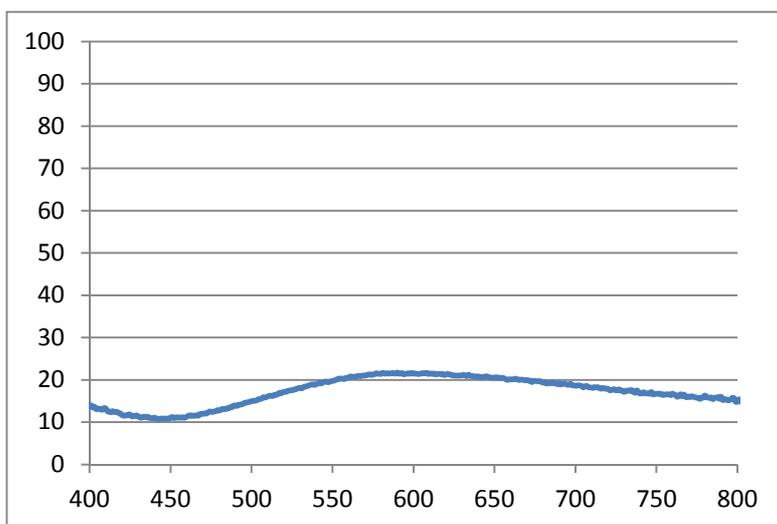


Figure III.7: mesures de la réflexion d'une couche de SnO₂ déposée par APCVD déposé à T=480°C.

La figure III.8 représente les résultats de mesures par effet hall pour les mêmes couches du SnO₂ (couches de SnO₂ élaborées dans les mêmes conditions déposées sur l'ITO)

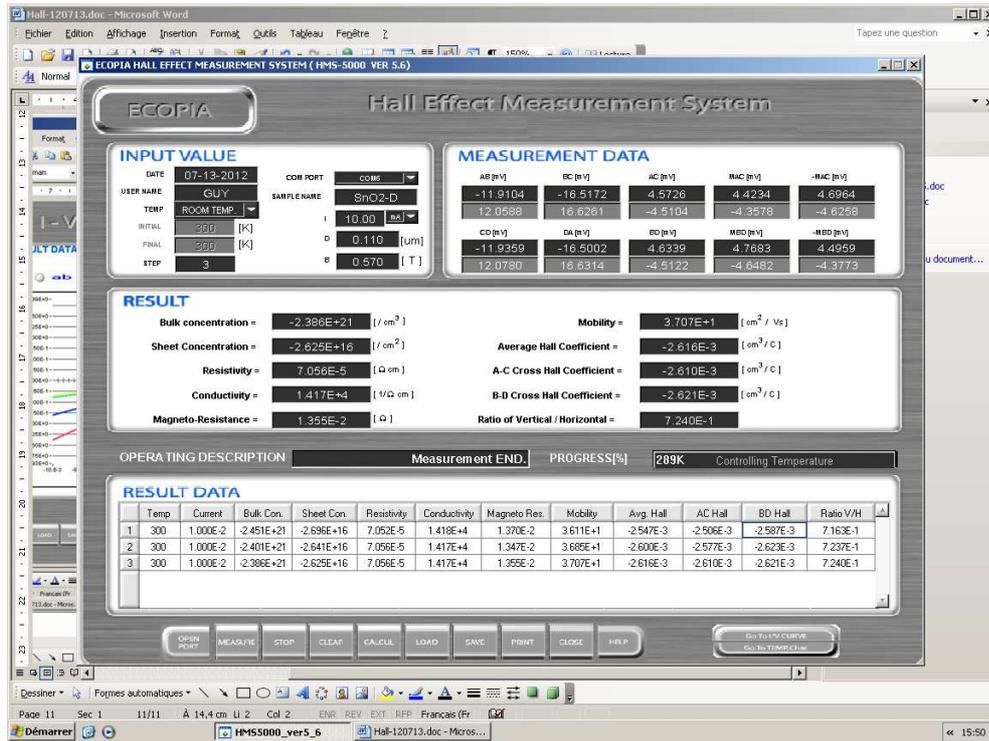


Figure III.8: résultats de mesures par effet hall d'un film SnO_2 déposé sur l'ITO (dans les mêmes conditions).

Ces films présentent:

- une bonne conductivité: la valeur de leur résistivité est de $7,6 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$
- une concentration en volume de $2,38 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$
- une concentration surfacique de $2,62 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$
- une mobilité de Hall égale à $37 \text{ cm}^2/\text{V.s}$

III.3.2. Cas du SnO_2 déposé par Sol-Gel

Les figures III.9.a) et III.9.b) représentent des images MEB de couches minces de SnO_2 obtenues à l'aide de la technique Sol-gel et après avoir subi un recuit à une température 500°C durant 60 minutes. Nous remarquons sur la figure (a) la formation des îlots de largeur de ($20 \mu\text{m}$ à $30 \mu\text{m}$) séparés par des fissures. Ces fissures sont peut être dues aux processus de séchage et traitement thermique effectué ainsi que l'enlèvement de la matière organique après un recuit sous une température 500°C . La figure (b) avec un agrandissement $\times 30000$, nous montre la formation des grains de forme colonnaire qui se regroupe des fois pour former des zones présentant des formes de fleurs.

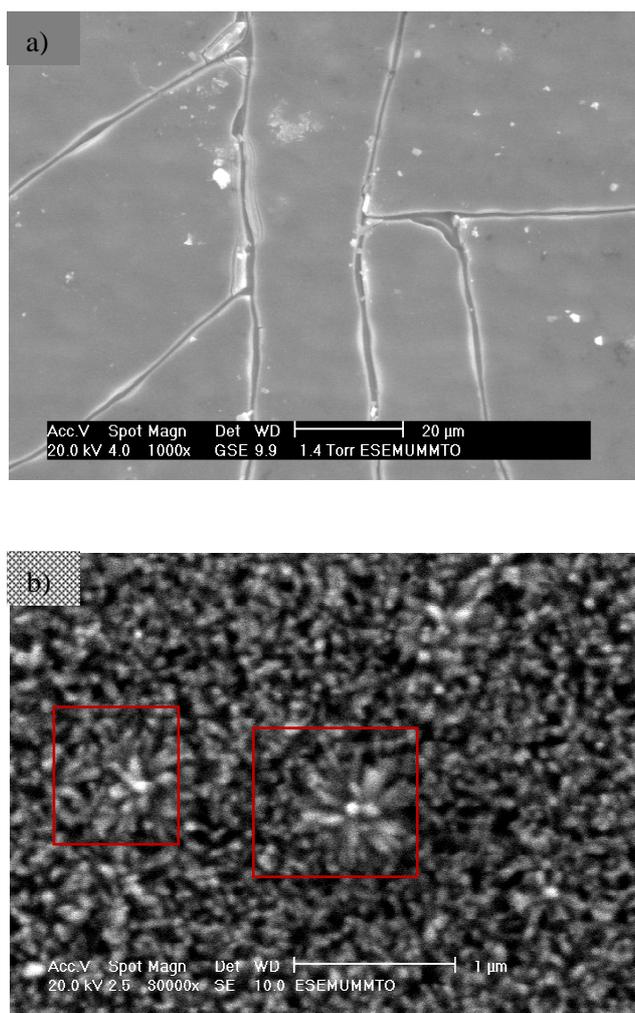


Figure III.9: image MEB d'un échantillon de SnO₂ déposé avec la technique sol-gel.

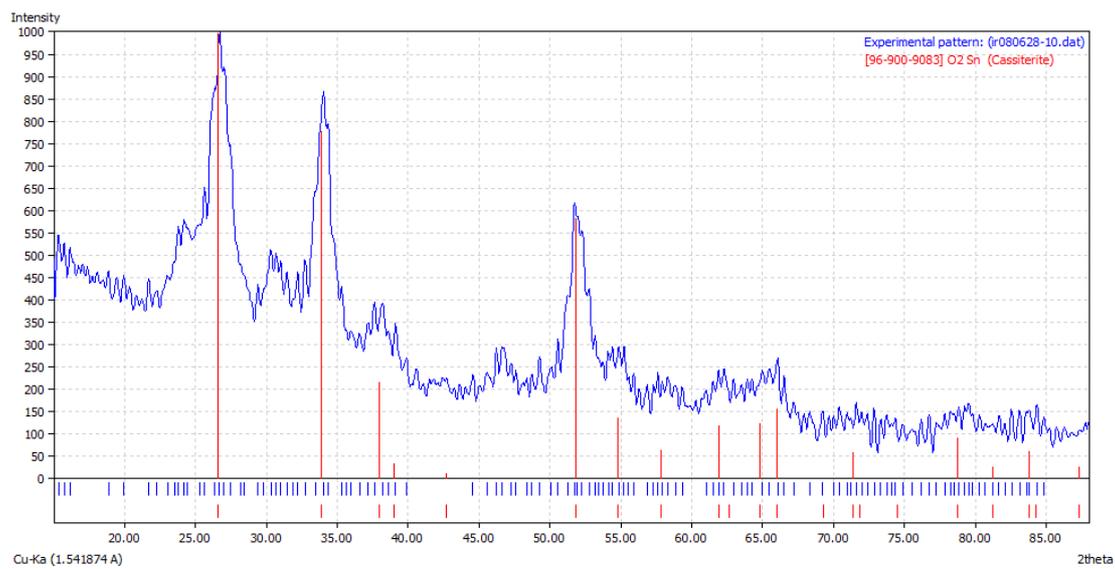


Figure III.10 : spectre DRX d'un échantillon de SnO₂ recuit à 500°C.

La figure III.10 montre un spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de SnO₂ obtenu dans des conditions de température suivantes : séchage rapide à une température T= 100°C suivi d'un séchage d'une demi-heure dans un four tubulaire sous air à une température de 300 °C. Le dépôt obtenu est soumis à un recuit de 500 °C durant une heure, ceci pour avoir une structure cristalline du film. Le spectre de diffraction obtenu nous montre clairement la présence d'une seule phase qui est celle de SnO₂ avec une structure tetragonale. Nous remarquons aussi sur le spectre de diffraction du dépôt obtenu la présence des pics de SnO₂ dans les directions cristallographique hkl indiqués sur le tableau III.1 ; nous constatons que les orientations cristallographiques préférentielles de SnO₂ obtenu sont suivant les directions (110), (101), et (211) ce qui montre une meilleure cristallinité du film SnO₂. Ceci est en accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs [59,60,61,62].

2 théta	d (Å)	hkl
26,668	3,351	110
33,929	2,650	101
38,101	2,369	200
52,230	1,765	211
54,937	1,675	220
58,357	1,590	002
62,260	1,210	310

Tableau III.1 : les valeurs hkl de SnO₂ obtenu à 500°C

La figure III.11 présente le spectre de dispersion d'énergie (EDS) d'un échantillon recuit à 500°C ; les pics indexés sont caractéristiques de chaque élément chimique contenu dans la couche mince de SnO₂ déposée. Les concentrations massique (Wt %) et atomique (At %) de l'oxygène et de l'étain sont respectivement données dans le tableau III.2. On remarque aussi la présence d'autres pics : le pic caractéristique du silicium (substrat SiO₂), les pics caractéristiques du carbone (C), du sodium (Na), et du magnésium (Mg). Ces pics sont associés aux contaminants d'air présents dans la couche. Le pic associé au silicium est d'une intensité importante, ceci est dû à la forte pénétration des électrons utilisés de l'appareillage EDS.

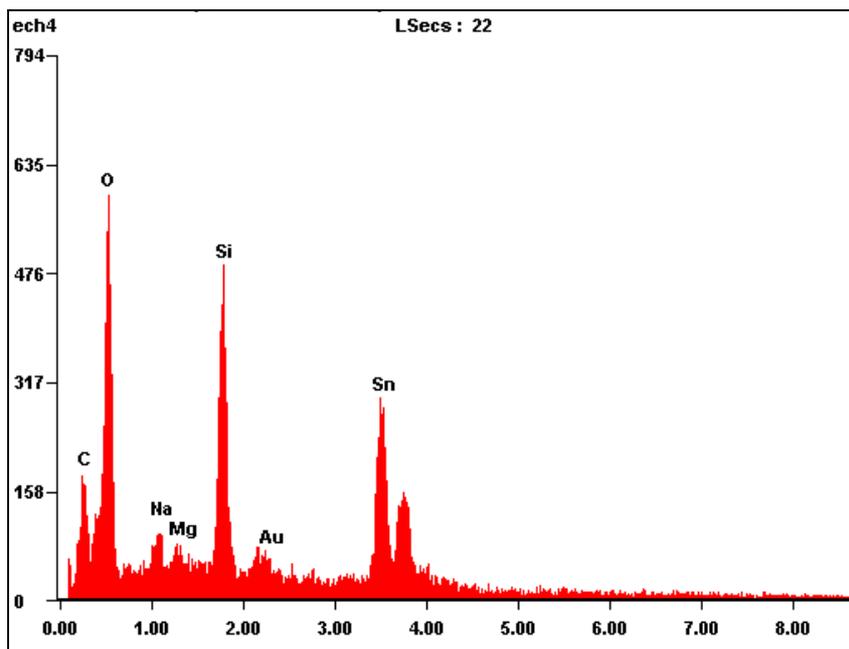


Figure III.11: spectre EDS d'un échantillon de SnO_2 recuit à 500°C [63].

<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>O K</i>	39,02	82.60
<i>SnL</i>	60.98	17.40

Tableau III.2: les concentrations massiques (Wt %) et atomiques (At %) de l'oxygène et de l'étain d'un film SnO_2 déposé avec la méthode sol-gel.

Le spectre EDS montré sur la figure III.11 confirme qu'il y a une combinaison des atomes d'étain avec les atomes d'oxygène provenant du méthanol et de l'acide acétique. Ceci peut donc expliquer la formation de l'oxyde d'étain SnO_2 après avoir recuit l'échantillon sous une température de 500°C .

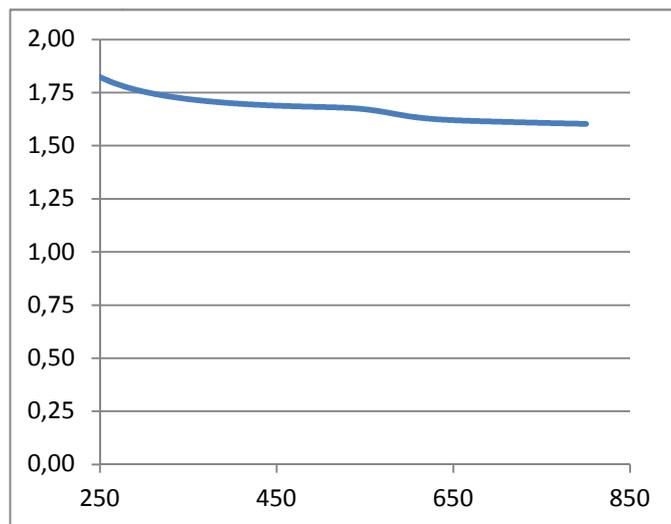


Figure III.12: l'indice de réfraction d'une couche de SnO_2 par sol-gel avec recuit à 500°C .

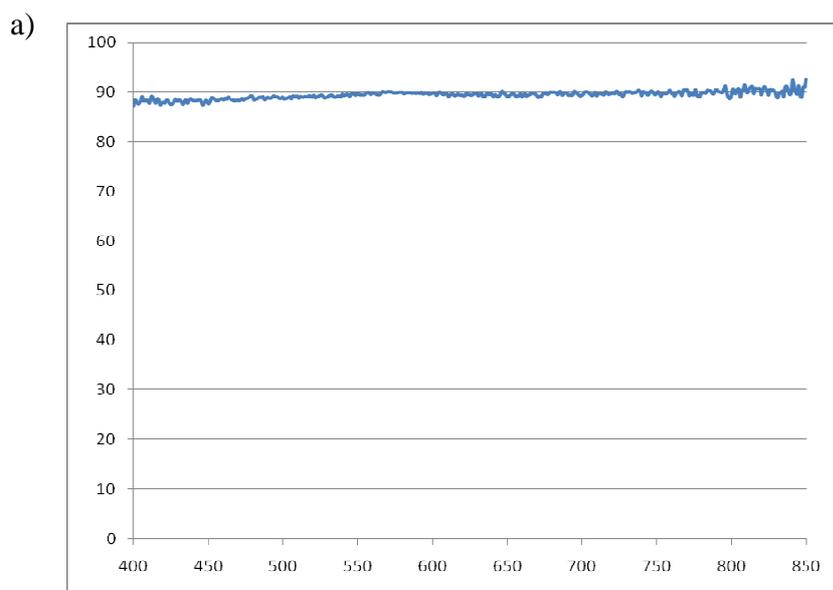


Figure III .13-a: spectre de transmission d'une couche de SnO_2 dopé F déposée par sol-gel.

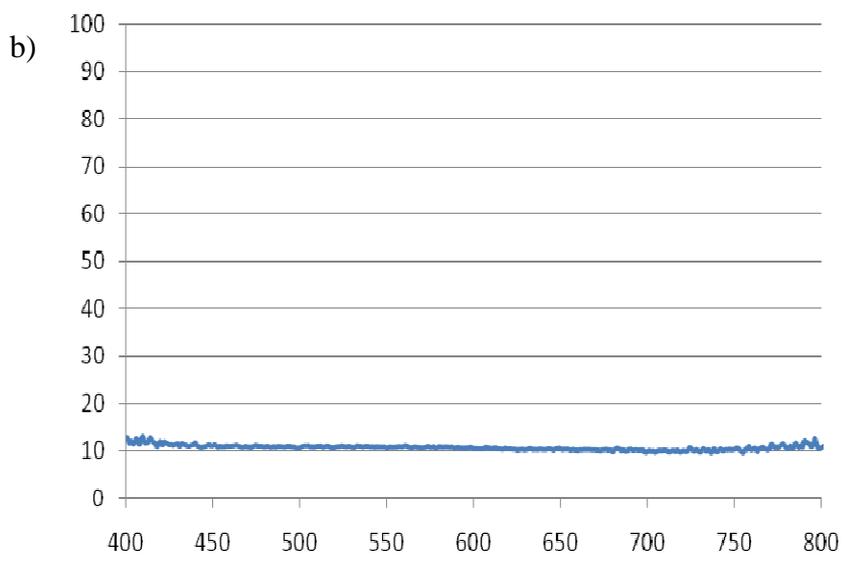


Figure III .13-b: spectre de réflexion d'une couche de SnO_2 dopé F déposée par sol-gel.

Les films de SnO_2 déposés par Sol-Gel présentent une transparence de 90%, une réflexion de 10 % et un indice de réfraction de 1,70 dans la gamme du visible.

III.3.3. Cas de TiO_2 déposé par APCVD

L'utilisation de la diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la structure polycristalline des films d'oxyde de Titane. Le spectre obtenu montre aussi que la couche de TiO_2 déposée par APCVD à 490°C (sans recuit) en utilisant du TiCl_4 comme précurseur présente une structure rutile qui est la phase la plus stable pour le TiO_2 . C'est un des résultats intéressants, par rapport à l'utilisation d'autres précurseurs qui ne peuvent permettre l'obtention de la structure rutile stable de TiO_2 que lorsque la température de dépôt est supérieure à 600°C [64].

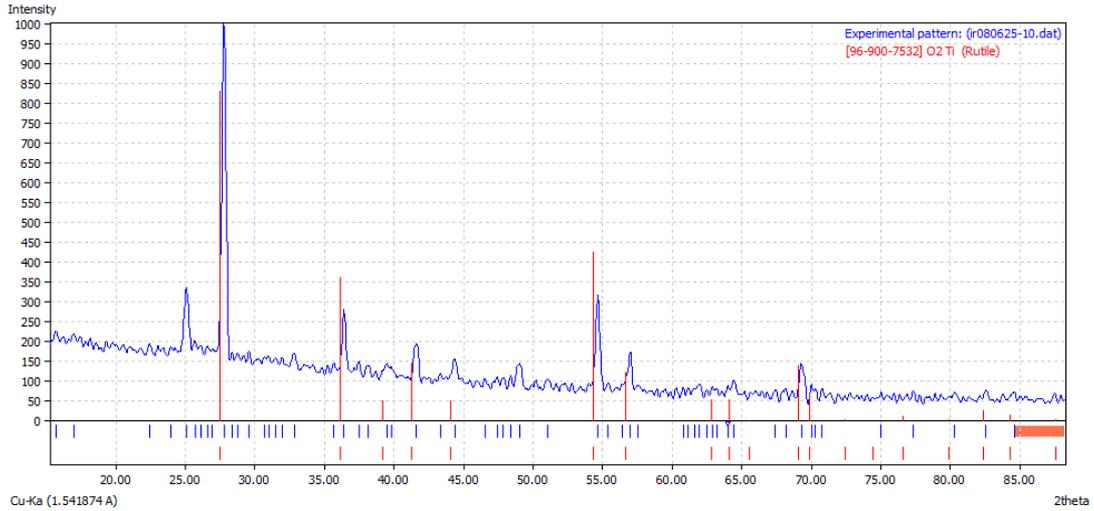


Figure III.14 : spectre DRX d'un échantillon de TiO_2 déposé à $490^\circ C$ sans recuit.

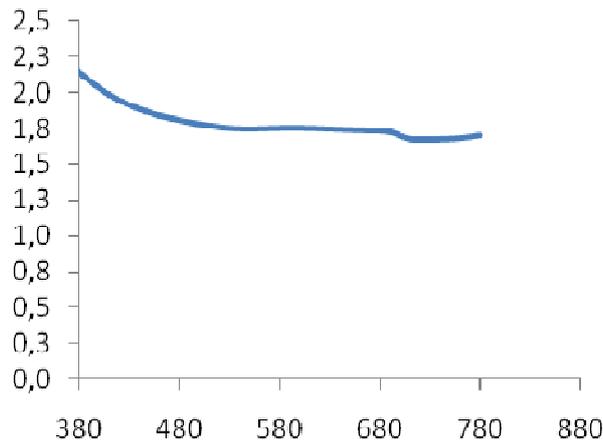
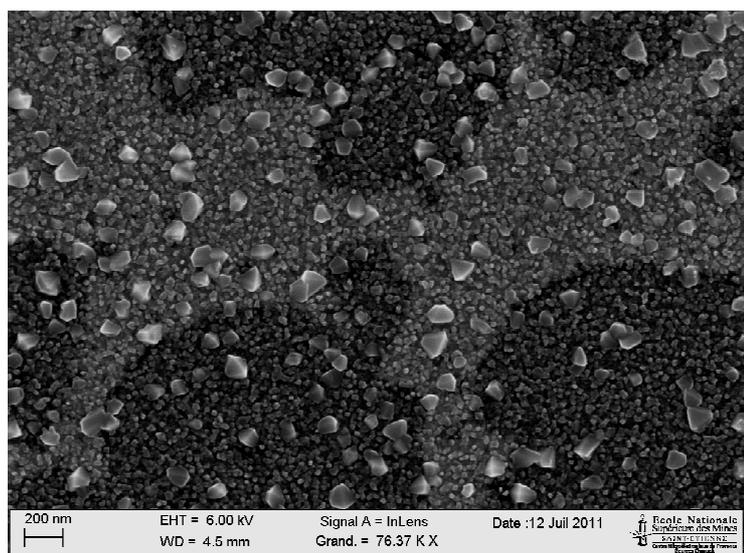


Figure III.15: indice de réfraction d'une couche de TiO_2 déposée par APCVD.

Les films de TiO_2 déposés par APCVD à $490^\circ C$ (sans recuit) présentent un indice de réfraction de 1,8 dans la gamme du visible. Il est important de noter que plus l'épaisseur de la couche est importante plus l'indice de réfraction est élevé [58] et plus la matière est dense. Nous avons remarqué lors de l'élaboration des films de TiO_2 , que lorsque le temps de dépôt augmente la taille des grains augmente également. D'autres études montrent que l'indice de réfraction des films préparés par la méthode APCVD augmente avec la température de recuit [65] mais il est également observé que la transmission diminue en augmentant la durée du dépôt (nous savons qu'il y a une proportionnalité entre le temps de dépôt et l'épaisseur des films préparés).

Si nous avons à choisir la meilleure caution pour l'application photovoltaïque nous avons besoin d'optimiser le temps de dépôt et la température de recuit pour obtenir simultanément un indice de réfraction important et une transmittance élevée.

La morphologie des films de TiO_2 est donnée par l'image de MEB de la figure III.16



TiO_2/ITO

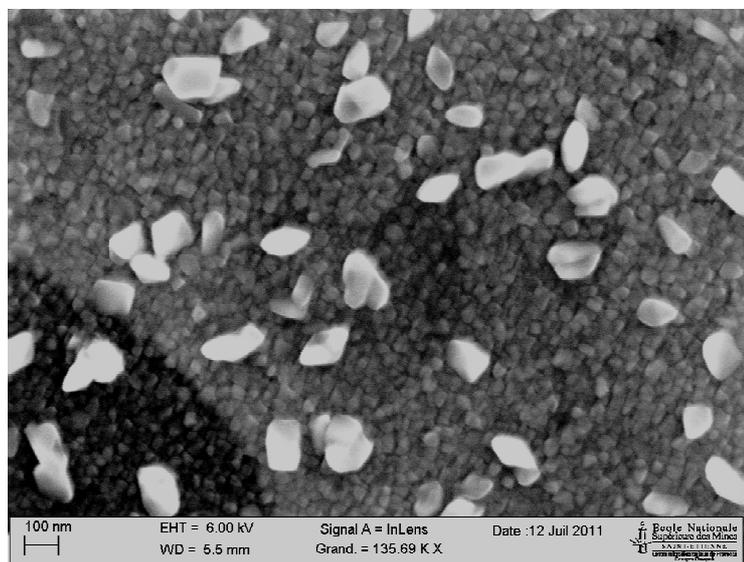


Figure III.16: morphologie des films de TiO_2/ITO donnée par image MEB

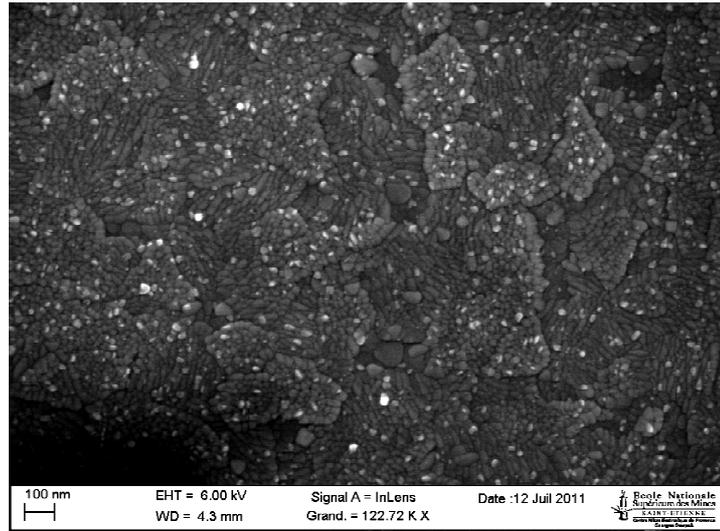


Figure III.17: morphologie des films de ITO donnée par l'image MEB avant le dépôt de TiO_2 .

La morphologie de la surface révèle des nano-grains de TiO_2 , qui se combinent pour former un film dense significativement.

Dans le cas d'application dans une cellule solaire organique, la rugosité de surface de l'ITO cause un problème de court-circuit du moment que l'épaisseur de la couche active ne dépasse pas des fois quelques dizaine de nanomètres. Le dépôt d'une couche fine de TiO_2 déposée par APCVD peut nous aider à améliorer l'état de surface afin d'éviter au maximum les court-circuits.

Les résultats des caractérisations par effet hall d'un film TiO_2 déposé sur l'ITO (voir figure Figure III.18) renforce l'idée de l'utilisation des films de TiO_2 obtenus comme couches interfaciales. Ces films présentent:

- une bonne conductivité: une résistivité de $4,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
- une concentration en volume de $4,66 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$
- une concentration surfacique de $1,8 \cdot 10^{16} / \text{cm}^2$
- une mobilité de $3,18 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$

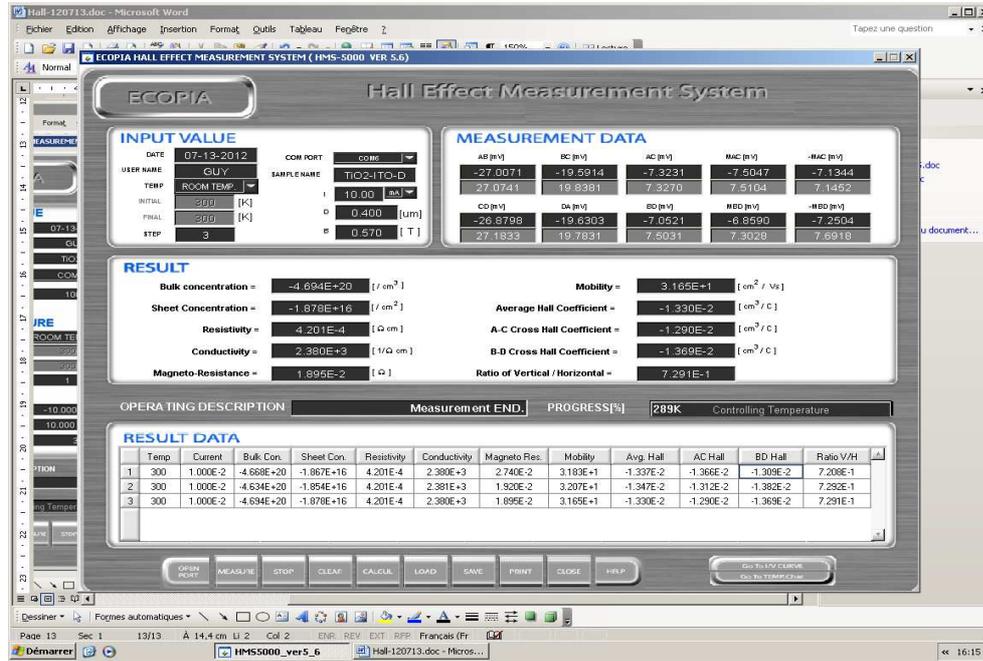


Figure III.18: résultats de mesures par effet hall d'un film TiO_2 déposé sur l'ITO

III.4. Application des TCOs élaborés dans la réalisation des cellules solaires organiques (choix d'une structure)

Dans le cadre des applications dans les structures photovoltaïques des films que nous avons élaborés nous nous sommes intéressés à l'amélioration de l'efficacité de l'absorption en minimisant la réflectivité dans ces structures.

L'objectif du choix de la structure est de contribuer à l'amélioration du rendement de la conversion photovoltaïque en maximisant l'absorption et en augmentant la densité du photocourant en minimisant les pertes en réflexion ce qui implique l'augmentation de l'efficacité d'absorption dans la couche photo-active et améliorer le photocourant généré I_{ph} donc le courant de court-circuit.

III.4.1. Le choix du RR-P3HT

Comparé à d'autres polymères conjugués ayant une bande interdite assez large tels que PPV (2,7eV)[66], MDMO-PPV(2,48 eV), MEH-PPV (2,1 eV)[67], PPP(3eV)[68] et d'autres poly(3alkylthiophènes) :P3OT, P3DDT, le P3HT régiorégulier ayant un gap de 1,67 eV [69] et un coefficient d'absorption $\alpha = 1,75 \cdot 10^5$ représente un très bon choix pour notre application.

Les tableaux suivants montrent des données volta-métriques et optiques de : P3OT, P3HT et P3DDT.

P3AT	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
P3HT	-5,20	-3,53	1,67
P3OT	-5,25	-3,55	1,70
P3DDT	-5,29	-3,55	1,74
P3AT	λ (nm)	Coefficient d'absorption α	
P3HT	500	$1,75 \cdot 10^5$	
P3OT	512	$1,38 \cdot 10^5$	
P3DDT	515	$1,12 \cdot 10^5$	

Tableau III. 3: données volta-métriques et optiques de P3HT, P3OT et P3DDT [70].

La régiorégularité qui est à l'origine de la formation des zones cristallines dans les films du P3HT permet l'amélioration de la mobilité des charges sachant que la densité du courant délivrée est dépendante de celle-ci. Actuellement les meilleurs rendements sont obtenus pour le mélange P3HT:PCBM.

III.4.2. Application du SnO₂ comme électrode transparente

Pour son application dans les cellules solaires, il faut que le TCO choisi ait une forte transmittance dans le visible.

Le choix du SnO₂ déposé par APCVD par exemple comme électrode transparente repose sur ses propriétés optiques et électroniques très intéressantes, soit:

- un gap de 3,6 à 4,06 eV
- une forte transmittance : plus de 85 % dans le visible dans le cas du SnO₂ dopé F.
- un indice de réfraction n entre 1,7 et 1,9
- bon conducteur surtout s'il est dopé fluor.
- moins coûteux que l'ITO dont la rareté de l'indium constitue un frein pour son utilisation
- une bonne stabilité thermique, chimique et mécanique
- une faible toxicité, comparé à d'autres TCO.

Les résultats de nos caractérisations montrent que le SnO₂ élaboré par la technique APCVD constitue ainsi un très bon candidat pour remplacer l'ITO dans la réalisation des cellules solaires organiques.

Nous devons noter que dans le cadre de nos élaborations expérimentales des films de SnO₂, ceux obtenus par sol-gel (SnO₂:F) présentent une transmittance plus élevée comparés aux films non dopés et aux films de SnO₂ déposés par APCVD. Cependant ces derniers présentent, malgré des opérations de recuit, une morphologie moins bonne que ceux obtenus par APCVD, ils présentent de plus des dislocations dans leur structure.

Nous avons ainsi utilisé des films SnO_2 déposés à la place de l'ITO pour la réalisation des cellules solaires organiques et nous avons tracé les caractéristiques $J(V)$ de ces dernières (voir Figure.19 et III. 20).

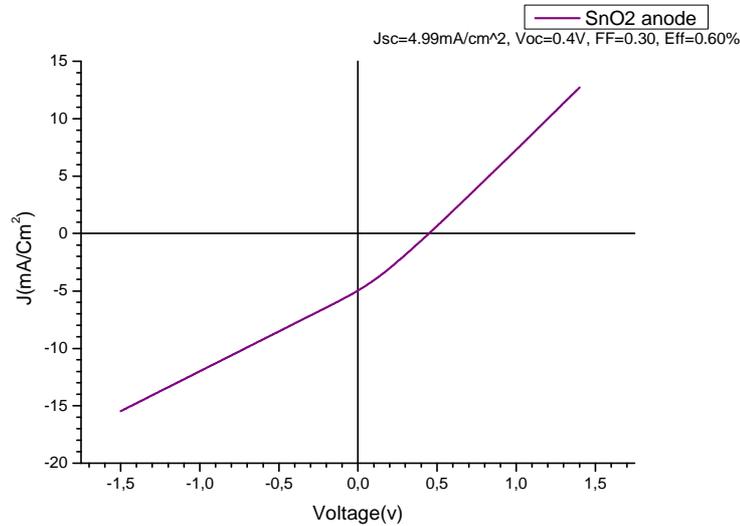


Figure III. 19: caractéristiques $J-V$ d'une cellule solaire avec électrode en SnO_2 déposée par APCVD

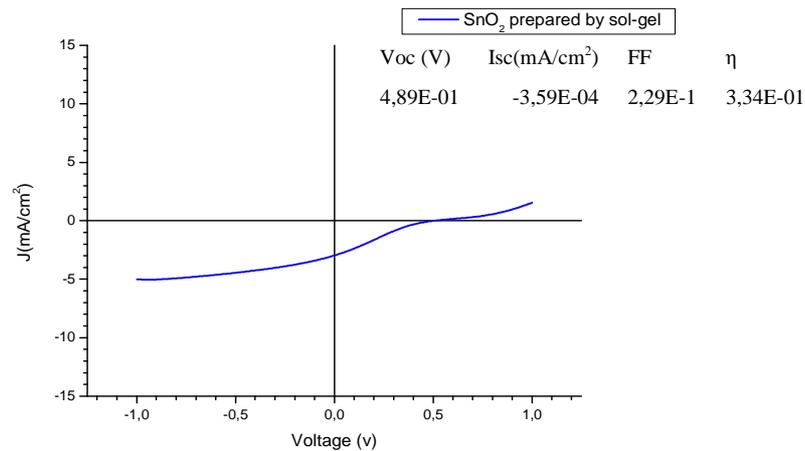


Figure III.20: caractéristiques $J-V$ d'une cellule solaire avec électrode en SnO_2 déposée par sol-gel.

L'allure des caractéristiques courant-tension représentées sur Figures III.19 et III. 20 indique clairement un comportement photovoltaïque des structures réalisées mais les paramètres comme le rendement, le facteur de forme, la tension de circuit-ouvert (V_{CO}), la densité de courant de court-circuit (J_{CC}) sont relativement limités ; on remarque effectivement d'après l'allure des courbes des résistances série élevées et des résistances shunt faibles.

Cela peut être relié à la rugosité des films SnO_2 élaborés. Sachant que la couche active déposée par spin-coating n'est que d'une dizaine de nanomètres, le faible rendement enregistré dans le cas d'utilisation de SnO_2 comme anode est causé par la présence de court-circuit.

III.4.3. L'application du SnO₂ et de TiO₂ comme couches inter-faciales

La détermination des indices de réfraction des différentes couches qui constituent la structure ainsi le coefficient d'extinction de la couche photo-active nous permet d'effectuer un bon choix de la couche interfaciale afin de réduire les pertes en réflexion au niveau des interfaces. Sachant que l'expression de I_{ph} est donnée par l'équation suivante:

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

d_p : l'épaisseur de la ZCE

d : l'épaisseur de la couche active

L'absorption A , la transmission T et la réflexion R sont reliées comme suit:

$$A + T + R = 1$$

l'absorption de la couche active est donnée par:

$$A = 1 - e^{-\alpha d}$$

$$\alpha = 4\pi k_1 / \lambda$$

α étant le coefficient d'absorption

L'expression donnant la réflectivité totale R de la structure peut être déterminée comme suit:

$$R = \frac{R_0 + R_1 + 2(R_0 R_1)^{\frac{1}{2}} \cos(\gamma_1 + \gamma_2)}{1 + R_0 R_1 + (R_0 R_1)^{\frac{1}{2}} \cos(\gamma_1 + \gamma_2)}$$

Avec :

R_0 la réflexion à l'interface verre/TCO

R_1 la réflexion à l'interface TCO/semi-conducteur organique tel que :

$$R_1 = \frac{(n_1 - n_0)^2 + K_1^2}{(n_1 + n_0)^2 + K_1^2}$$

n_0 : indice de réfraction du TCO

n_1 : indice de réfraction du semi-conducteur

$$\gamma_1 = \tan^{-1} \left[\frac{2K_1 n_0}{n_1^2 + K_1^2 - n_0^2} \right]$$

$$\gamma_2 = \frac{4\pi n_0 D}{\lambda}$$

D : épaisseur du TCO

λ : longueur d'onde

K_l : coefficient d'extinction du matériau semi-conducteur

Les courbes suivantes (Figure III.21) montrent respectivement le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction d'une couche organique P3HT:PCBM à une température de recuit $T=140^\circ\text{C}$ durant 30 minutes.

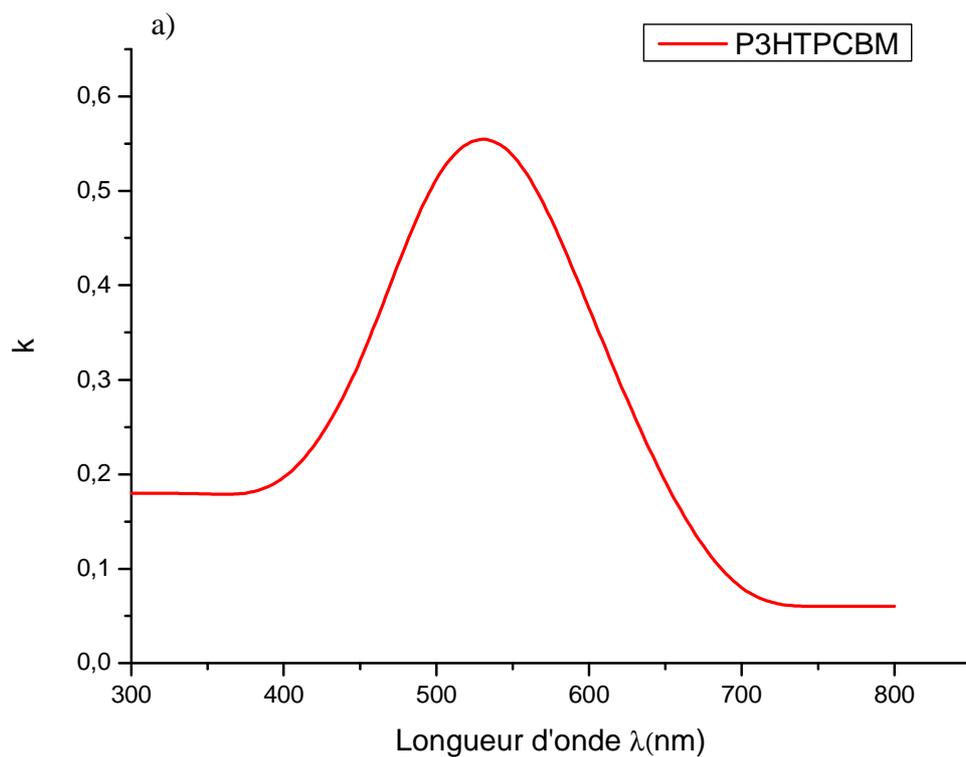


Figure III.21.a : coefficient d'extinction d'un film de P3HT:PCBM.

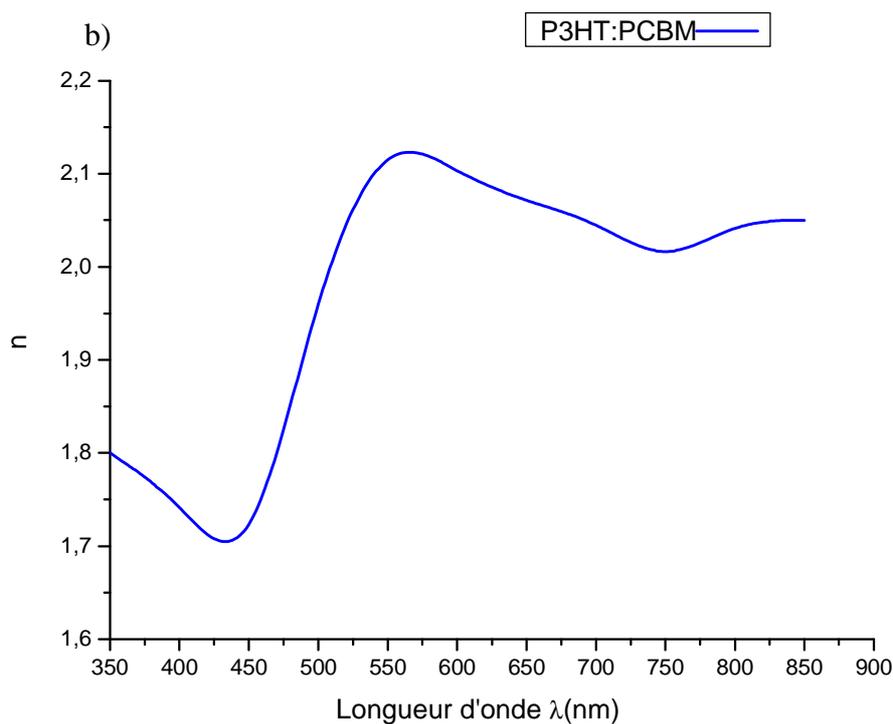


Figure III.21.b: indice de réfraction d'un film de P3HT:PCBM.

Les figures suivantes représentent les résultats de la réflectivité totale R pour une structure verre/TCO/P3HT:PCBM.

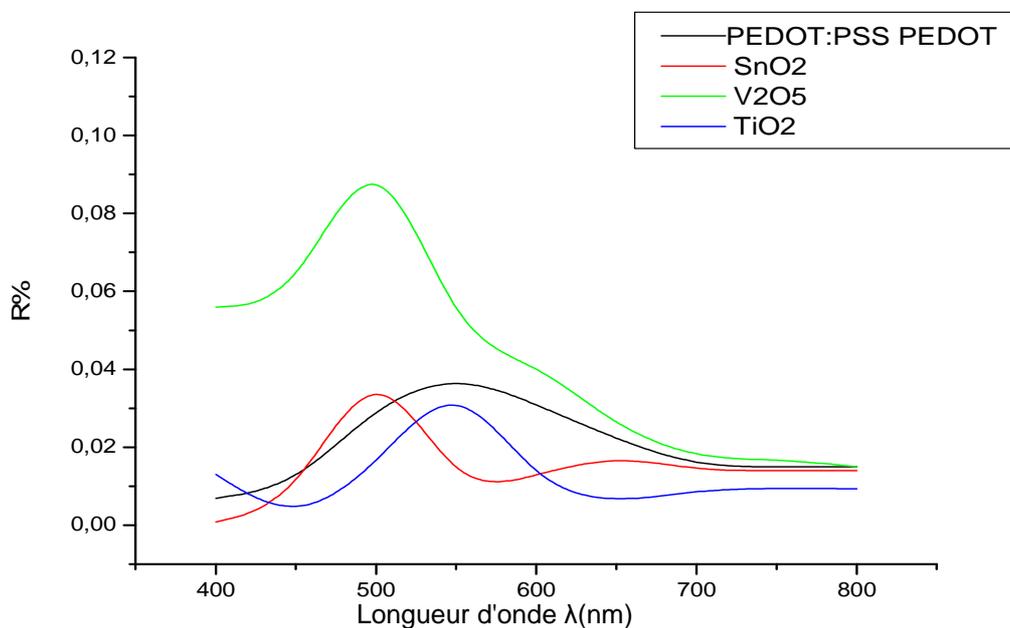


Figure III.22: Résultats de réflectivité totale de la structure $TiO_2/P3HT:PCBM$, $SnO_2/P3HT:PCBM$, $V_2O_5/P3HT:PCBM$, $PEDOT:PSS/P3HT:PCBM$ (avec recuit à $T = 140\text{ °C}$ pendant 30 min) en fonction de la longueur d'onde.

La figure III.22 montre que les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas d'utilisation d'une couche de TiO_2 ou de SnO_2 .

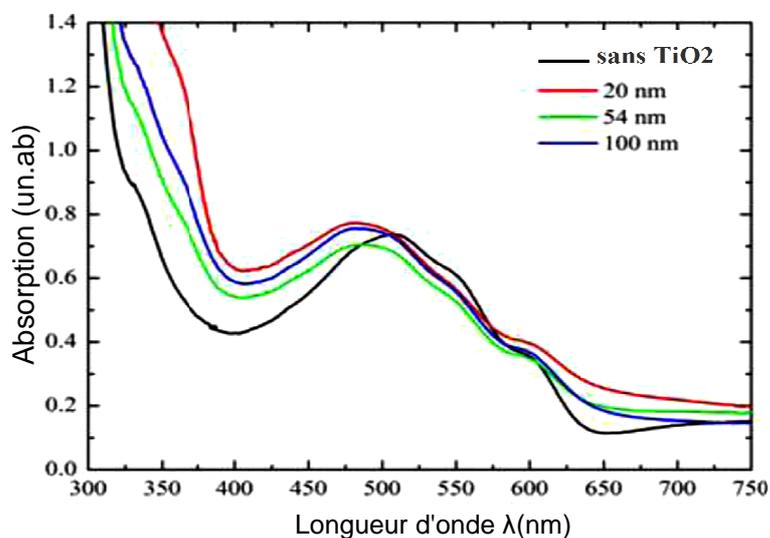


Figure III.23: spectre d'absorption de la cellule solaire sans et avec différents épaisseurs de TiO_2 .

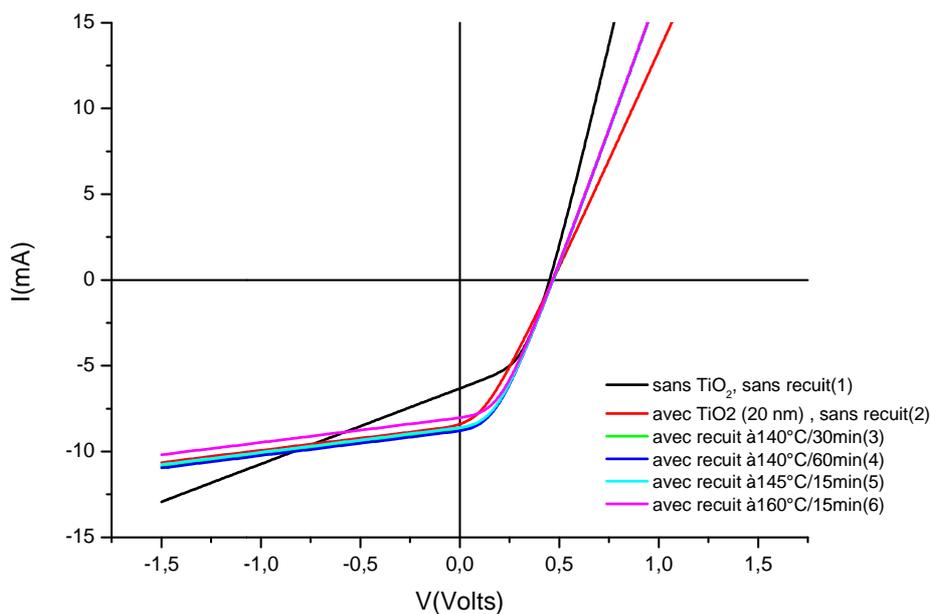


Figure III.24: caractéristiques J - V des cellules solaires avec ou sans une couche de TiO_2 d'épaisseur 20 nm, après traitement thermique.

	Température de recuit	$J_{sc}(mA/cm^2)$	V_{co}	FF	$\eta(\%)$	$R_s (\Omega.cm^2)$	$R_{sh} (\Omega.cm^2)$
Avec TiO ₂ (20 nm)	Sans recuit	6.3	0.5	0.44	1.39	226	226
Sans TiO ₂	Sans recuit	8.5	0.5	0.29	1.23	705	248
Avec TiO ₂ (20 nm)	140°C/30min	8.7	0.5	0.33	1.46	697	525
Avec TiO ₂ (20 nm)	140°C/60min	8.8	0.5	0.33	1.46	697	512
Avec TiO ₂ (20 nm)	145°C/15min	8.6	0.5	0.33	1.45	697	538
Avec TiO ₂ (20 nm)	150°C/30min	8.6	0.5	0.33	1.45	697	538
Avec TiO ₂ (20 nm)	155°C/30min	8.6	0.5	0.33	1.45	697	538
Avec TiO ₂ (20 nm)	160°C/30min	8.0	0.5	0.35	1.41	696	601

Tab.III.4: paramètres des cellules solaires organiques avec ou sans une couche de TiO₂ de 20 nm d'épaisseur, après traitement thermique.

Les résultats du tableau II.4 montrent qu'une augmentation dans le courant de court-circuit (J_{sc}) et le rendement η est observée suite à l'insertion de la couche interfaciale de TiO₂ après le premier recuit. La valeur maximale du rendement, dans ce cas est de 1,46% , cette valeur est obtenue après 30 minutes de recuit à 140 °C. cette amélioration peut être reliée à l'amélioration d'absorption montrée dans la figure III.23.

Après recuit à différentes températures, la résistance série (R_s) des cellules contenant la couche de TiO₂ (20 nm) reste toujours constante et élevée.

Une lente diminution des performances est observée à des température de recuit supérieurs à 140°C. Ces résultats montrent que le recuit à 140°C pendant 30 min est en quelque sorte l'équivalent du recuit à 140 ° C pendant 60 minutes, car les paramètres des deux cellules sont relativement similaires. Des résultats semblables à ceux observés peuvent être obtenus soit en faisant varier la température de recuit ou le temps de recuit. Une lente diminution des performances est observée pour un recuit à 160°C pendant 15 min.

En résumé, nous avons montré que les couches minces de TiO₂ déposés par la méthode APCVD en utilisant TiCl₄ comme précurseur présentent des propriétés optiques et électriques intéressantes et peuvent être utilisées comme une couche interfaciale dans l'application cellules solaires organiques inverse et cela pour améliorer le rendement de ces cellules.

- *Utilisation du SnO₂ comme couche interfacial*

Nous avons utilisé des films SnO₂ déposés par APCVD comme couche interfacial dans des structures inverses. La figure III.25 représente les spectres d'absorption de: a) ITO/P3HT: PCBM (1:1) / Al [70], b) ITO/SnO₂/P3HT: PCBM (1:1) / Al. et la figure III.26 représente la caractéristique courant-tension des mêmes structures

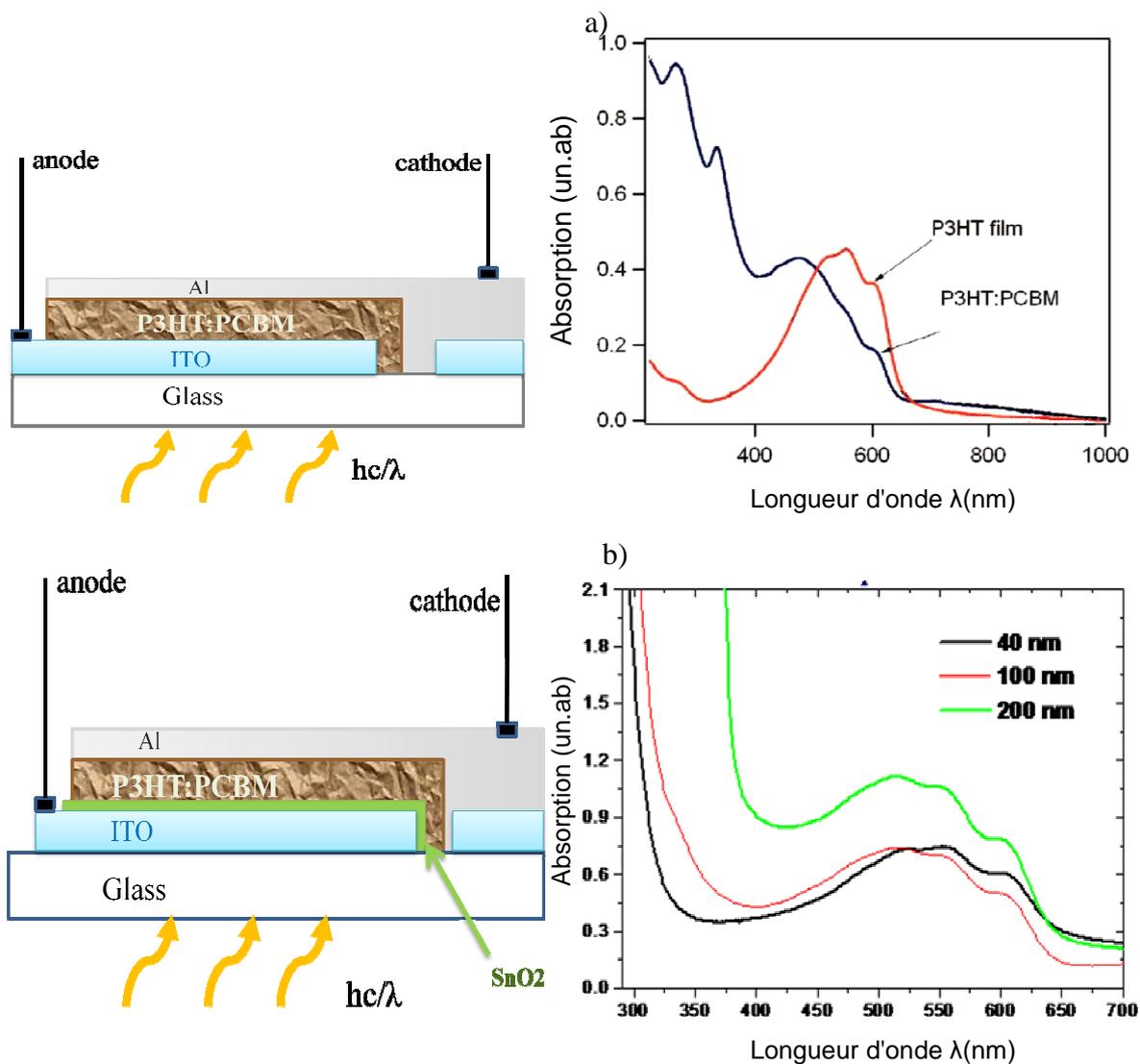


Figure III.25: spectres d'absorption de: a) ITO/P3HT: PCBM (1:1)/Al, b) ITO/SnO₂/P3HT: PCBM (1:1)/Al.

Nous observons une amélioration dans l'absorption en introduisant une couche interfacial de SnO₂.

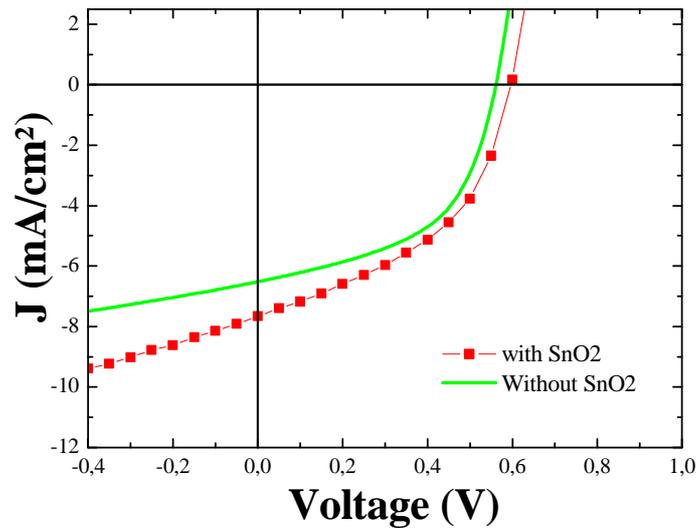


Fig. III.26: caractéristique I-V de : ITO/P3HT: PCBM (1:1) / Al, ITO/SnO₂/P3HT: PCBM (1:1) / Al .

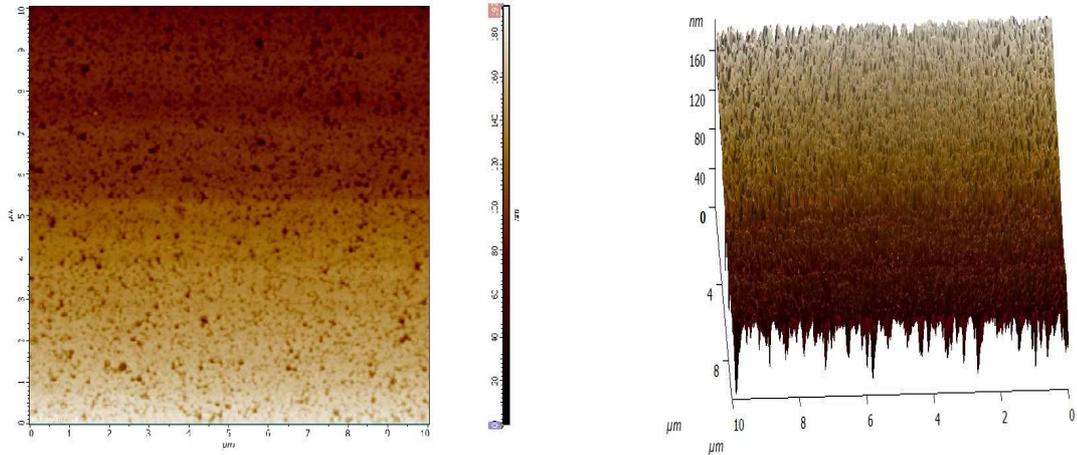
Nous avons remarqué d'après la figure Fig. III.26 une amélioration dans le courant de court-circuit qui passe de 7 mA à 8 mA et une légère augmentation du tension du circuit ouvert .

En résumé, Nous pouvons bien utiliser les films de SnO₂ et de TiO₂ déposés par APCVD dans les cellules solaires organiques comme couches interfaciales pour améliorer l'efficacité de l'absorption dans la couche photo-active. Mais les courts-circuits peuvent être nombreux au sein de la cellule dont nous avons utilisé les films de SnO₂. Les valeurs des R_{Shunt} sont aussi très faibles comparé aux résultats obtenus en utilisant une couche de TiO₂ ; donc il est préférable d'utiliser ce dernier comme couche interfaciale dans ce cas à cause de problème majeur de rugosité de nos échantillons de SnO₂ confirmé par les travaux F.Nemmar [71] qui a confirmé par les images AFM des échantillons SnO₂ que:

La rugosité des surfaces est plus importante pour l'échantillon verre/SnO₂ dont le RMS (Root Mean square) est de 44 nm que l'échantillon verre/ITO/SnO₂ qui a un RMS de 31,39 nm (figure III.27), cela est dû à la nature des substrats, amorphe pour le cas du verre et cristallin pour l'ITO. En conclusion la nature du substrat influe sur la morphologie de films. les films déposée sur l'ITO sont moins rugueux.

La rugosité des échantillons ITO/SnO₂ augmente en augmentant le temps de dépôt, qui veut dire l'épaisseur des échantillons, Les figures III.28 a, III.28 b et III.28 c, représentent les images AFM à deux dimensions ainsi qu'à trois dimensions des échantillons SnO₂.

a) ITO /SnO₂



a) verre /SnO₂

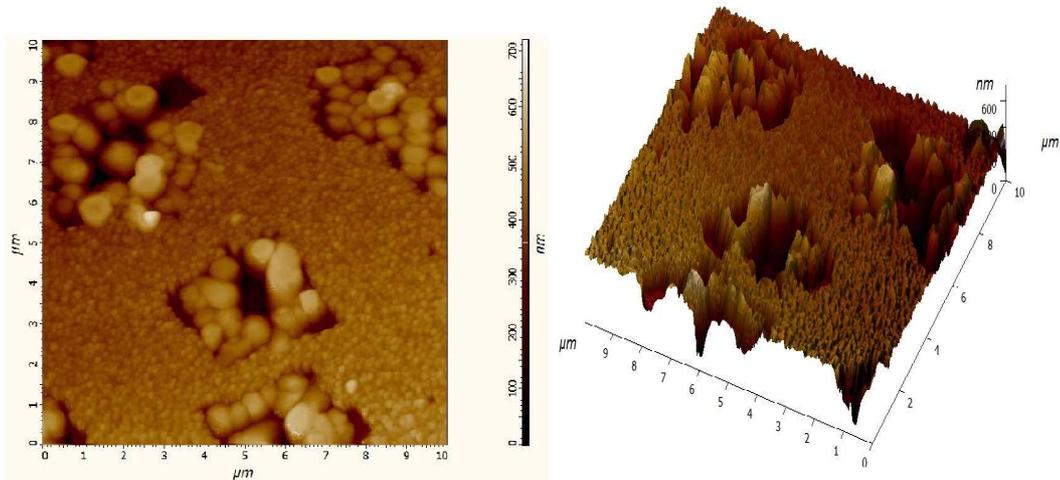
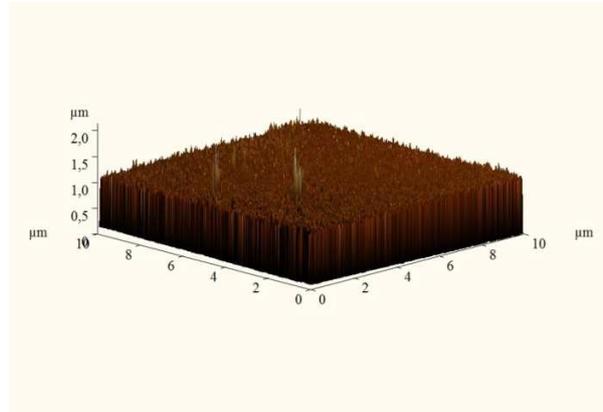
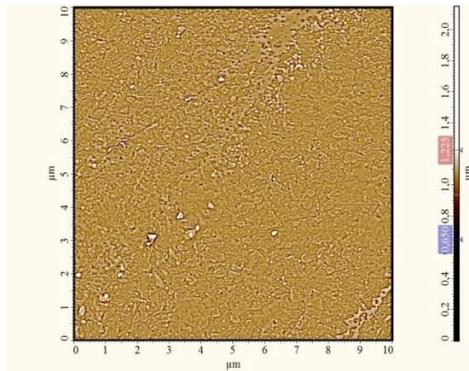
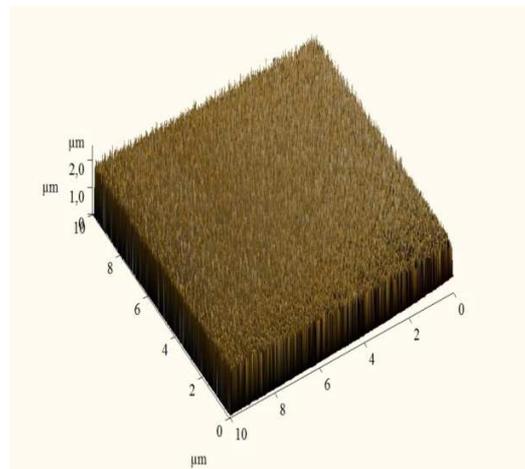
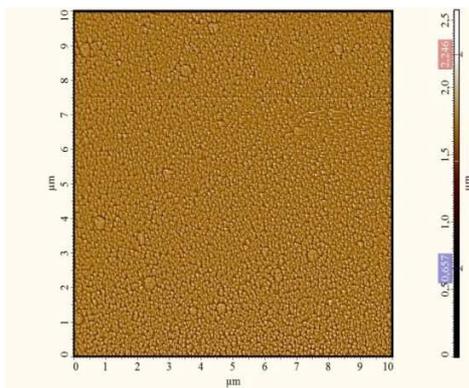


Figure III-28 : micrographies AFM deux dimensions et trois dimensions du SnO₂ (200nm);

a) ITO/SnO₂ (40nm)



b) ITO/SnO₂ (60nm)



c) ITO/SnO₂ (100nm)

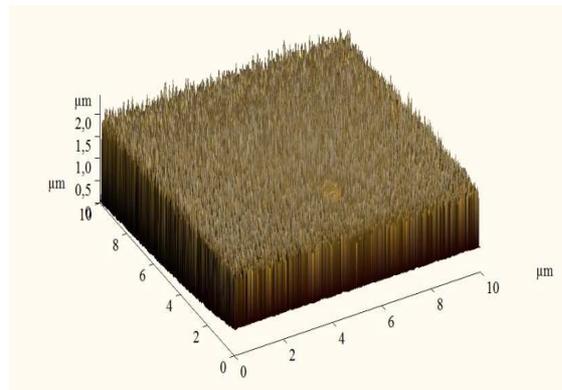
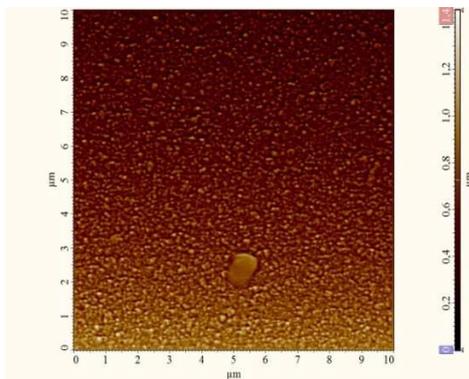


Figure III.29: micrographies AFM 2D et 3D du SnO₂:a-ITO/ SnO₂ (40nm), b- ITO/ SnO₂ (60nm) et c- ITO/ SnO₂ (100nm) [71].

Ce problème peut être réglé avec un traitement de surface des couches de SnO₂ [72].



*Chapitre IV: Structures à base
d'électrode tri-couches*



Pourquoi utiliser ce type d'électrode?

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

Les composants optoélectroniques, diodes électroluminescentes et cellules solaires, nécessitent l'existence d'au moins une électrode transparente pour pouvoir échanger la lumière avec le milieu extérieur. Les oxydes transparents conducteurs généralement utilisés, sont le SnO₂, le ZnO et l'ITO, qui sont de type n. L'anode actuellement la plus utilisée est composée d'ITO car elle possède une bonne conductivité, une absorption limitée, un coût raisonnable et un alignement favorable des niveaux énergétiques permettant une bonne injection des trous [73,74]. Néanmoins, elle n'est pas sans présenter certains inconvénients :

- l'indium est un matériau rare, donc cher, dont les ressources mondiales sont limitées.
- sa structure en céramique [75] empêche une bonne flexibilité ce qui a pour conséquence l'apparition de défauts lorsqu'elle est un peu trop fléchie [76]. Or l'utilisation de substrats flexibles est l'une des raisons de l'émergence de la filière PV organique.
- sa méthode de dépôt nécessitant des techniques (évaporation) difficilement intégrables à des lignes de production roll-to-roll et excluant l'utilisation de ce matériau comme électrode intermédiaire dans le cadre de cellules tandems.
- sa rugosité de surface provoque des court-circuits au sein de la structure[77]
- sa surface chimiquement mal définie, avec pour conséquence l'obligation d'un traitement de surface par des techniques comme des bains à base de solution piranha, traitement UV, ou plasma oxygène pouvant faire varier sa fonction de travail dramatiquement et limitant ainsi une bonne reproductibilité des échantillons [78].

Il est donc nécessaire de rechercher une solution alternative. La solution actuelle pour répondre aux deux derniers inconvénients cités est d'ajouter une couche d'interface de PEDOT:PSS qui est déposée par spin-coating sur la couche d'ITO. Cette couche tampon est très efficace pour ajuster les fonctions de travail de sortie, pour passiver des défauts de surface et pour aplanir la surface d'ITO. Cependant, le PEDOT:PSS se dégrade sous l'UV, peut introduire de l'eau dans la couche active (car il est déposé en étant dilué dans de l'eau) et a un caractère acide, réduisant ainsi la durée de vie du P3HT:PCBM et causant la gravure de l'ITO. Il a aussi été montré qu'il était possible de passiver la surface de l'ITO par d'autres couches que le PEDOT:PSS, comme le ZnPC₄P [79] et le MoO₃ [80]. Dans les deux cas, un gain dans le rendement final des cellules solaires organiques est obtenu quand elles sont comparées à des cellules solaires organiques équivalentes sans couche d'interface. Ce gain est associé à une collecte des trous facilitée par la diminution de la hauteur de barrière entre le matériau organique et l'ITO. Mais d'autres recherches sont menées pour remplacer directement l'ITO.

IV.1. L'électrode tri-couches

L'anode tri-couches (TCO/métal/TCO) dans les composants optoélectroniques est élaborée par l'insertion d'une couche fine métallique (Ag, Au, Cu ...) entre deux couches d'oxyde (ITO, ZnO SnO₂...). Elle a pour but de diminuer la résistance carrée de l'anode ainsi constituée tout en élargissant la fenêtre de transmission optique dans le visible pour des épaisseurs de TCO et de métal optimales.

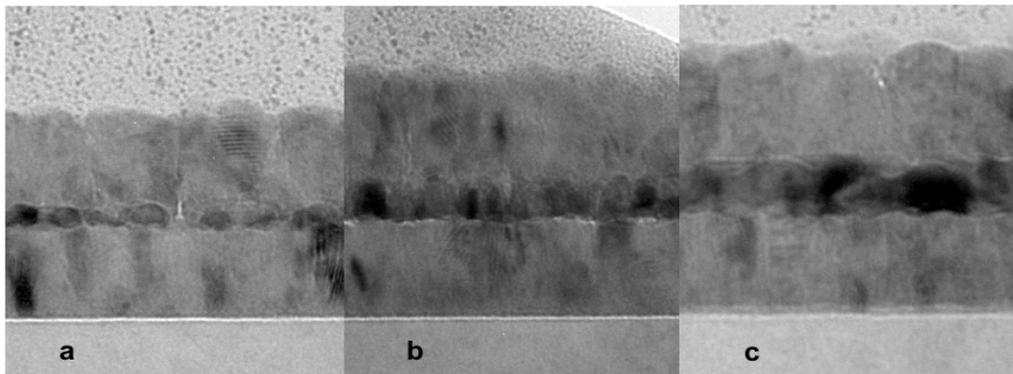
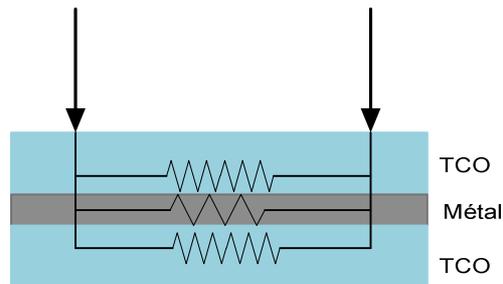


Figure IV.1: Coupe vertical par TEM d'une structure multicouche ZnO/Cu/ZnO Épaisseur du Cu, (a) 3 nm, (b) 6 nm, et (c) 8 nm[81].

IV.2. Résistance carrée dans une électrode multicouche

Un modèle simple, parallèle (voir figure IV.1) peut être modélisé pour obtenir la résistance carrée équivalente d'une électrode multicouche.

$$\frac{1}{R_s} = \frac{1}{R_{TCO}} + \frac{1}{R_{m\acute{e}tal}} + \frac{1}{R_{TCO}} \quad (IV.1)$$

La résistance carrée équivalente, est égale à la résistance la plus faible dans le dispositif ; d'une manière générale le métal possède une résistance moins élevée par rapport au TCO.

IV.3. Etat de l'art des électrodes TCO/Métal/TCO: électrode tri-couche : ITO/Métal/ITO

Dans ce type d'électrode le TCO considéré est l'ITO et le métal le plus utilisé pour les électrodes ITO/Métal/ITO (IMI) est l'argent car il possède à la fois une bonne transparence dans le visible **pour des films d'une dizaine de nanomètres tout en conservant une conductivité élevée lorsque l'épaisseur du film devient très mince.**

Nous avons résumé dans le tableau IV.1 les principaux résultats de l'utilisation de l'anode ITO-Métal-ITO (avec différents métaux Ag, Au, Cu, ...) issus de la littérature.

Structure	Tr(%)	R (Ω/\square)	Ref
ITO/Ag/ITO			
Verre-ITO(40nm)/Ag(16nm)/ITO(40nm)	86(550nm)	4.4	[82]
Verre-ITO(50nm)/Ag(10nm)/ITO(50nm)	88(550nm)	4.7	[83]
Verre-ITO(50nm)/Ag(30nm)/ITO(50nm)	50(550nm)	1	
Verre-ITO(55 à 60nm)/Ag(14nm)/ITO(55 à 60 nm)	90(550nm)	4	[84]
Verre-ITO(30 à 60nm)/Ag(8nm)/ITO(30 à 60 nm)	80(550nm)	16	[85]
ITO(40nm)/Ag(12nm)/ITO(40nm) sur un substrat en polyéthersulfone (technique Roll-to-Roll)	89.28(550nm)	4.28	[86]
Verre-ITO(30 à 50)/Ag(10)/ITO(30 à 50)	90(600nm)	6	[87]
Polyéthylène téréphtalate/ITO(40nm)/Ag(10nm)/ITO(40nm)	80(450-650nm)	10	[88]
ITO/Au/ITO			
Polycarbonate –ITO(95nm)/Au (5nm)	61(550nm)	11	[89]
Polycarbonate –ITO(50nm)/Au (10nm)/ITO(40nm)	72(400-700nm)	5.6	[90]
Polycarbonate –ITO(50nm)/Au (5nm)/ITO(45nm)	77(400-700nm)	21	
Polycarbonate –ITO(50nm)/Au (20nm)/ITO(30nm)	45(400-700nm)	1.7	[91]
ITO/Cu/ITO			
Polycarbonate –ITO(50nm)/Cu (5nm)/ITO(45nm)	67(550nm)	36	[92]
Polycarbonate –ITO(95nm)/Cu (5nm)	72(550nm)	170	[93]
Polycarbonate –ITO(90nm)/Cu (10nm)	54(550nm)	54	
Polycarbonate –ITO(80nm)/Cu (20nm)	39(550nm)	5	
ITO/AgCu/ITO			
Verre-ITO(50nm)/AgCu(10nm)/ITO(50 nm)	83(550nm)	5.7	[94]
ITO/Ni/ITO			

Polycarbonate –ITO(50nm)/Cu (5nm)/ITO(45nm)	73(550nm)	32	[95]
Polycarbonate –ITO(50nm)/Cu (5nm)/ITO(45nm)	76(550nm)	32	[95]
Polycarbonate –ITO(50nm)/Cu (10nm)/ITO(40nm)	54(550nm)	22	
Polycarbonate –ITO(50nm)/Cu (5nm)/ITO(45nm)	27(550nm)	10	

Tableau IV.1: différentes structure à anode ITO/Métal/ITO

L'ensemble de ces résultats montre que le meilleur compromis résistance carré/transmission est obtenu pour des anodes ITO-Ag-ITO.

IV.4. Approximation d'un bon conducteur

Dans tout conducteur, la propagation d'une onde électromagnétique dans ce dernier va engendrer une atténuation de l'amplitude du champ électromagnétique. Par définition un bon conducteur doit satisfaire impérativement la relation ci-dessous :

$$1 \ll \frac{\sigma}{\epsilon\omega} \quad (\text{IV.2})$$

ω : vitesse angulaire .

σ : conductivité électrique du matériau.

ϵ : permittivité diélectrique .

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

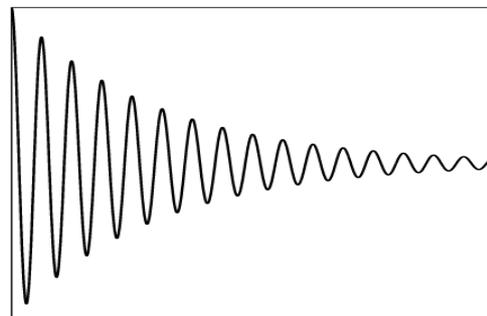
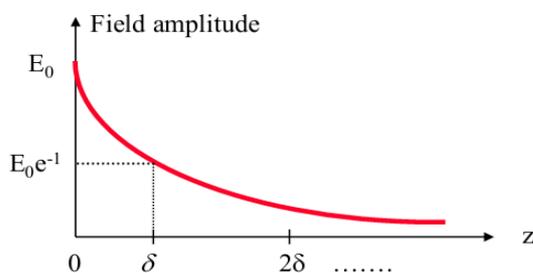


Figure VI.2: phénomène d'atténuation par l'effet de peau.

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 IV.2 ci-dessous :

Mâtériaux	Conductivité σ			
		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 IV.2: profondeur de pénétration du champ électrique en fonction de la fréquence [96].

D'après le Tableau IV.2, qui représente la variation de la profondeur de pénétration du champ en fonction de la fréquence d'excitation, nous distinguons clairement que la profondeur dont l'on pourrait effectuer un calcul numérique par la formule IV.3

$$\delta = \frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} \quad (\text{IV.3})$$

varie proportionnellement avec la fréquence c-à-d que l'augmentation de la fréquence d'excitation engendre la réduction de la profondeur de pénétration du champ électromagnétique dans un conducteur où un déphasage entre le champ électrique et magnétique doit subsister pour assurer un propagation où l'expression de ce déphasage est :

$$\frac{\omega}{\beta} = \sqrt{\frac{2\omega}{\sigma\mu}} \quad (\text{IV.4})$$

β est la constante de propagation

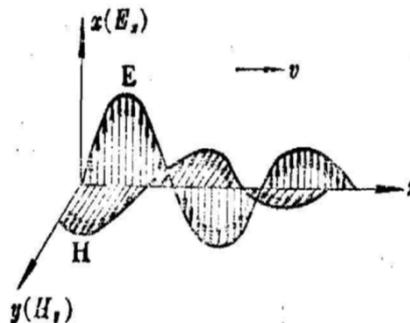


Figure. IV.3: représentation du déphasage entre le champ magnétique et électrique

IV.5. Optimisation de l'épaisseur de la couche intermédiaire (métallique)

La simulation avec le logiciel COMSOL multi-physique version 4.3 confirme l'approximation par un calcul numérique de l'épaisseur de la couche métallique à base d'argent qui va être parcourue par le champ électromagnétique.

Pour le l'argent (Ag), l'élément utilisé dans notre étude, ayant une conductivité $\sigma = 6,17 \cdot 10^7$ (S/m), pour une longueur d'onde de 500 (nm) on aura le résultat suivant [89] :

$$F = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8}{0,5 \cdot 10^{-6}} = 6 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\delta = \frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} = 2.70 \text{ nm}$$

L'approximation numérique nous a permis d'obtenir une profondeur située dans un intervalle de 2 à 3 nm, pour une longueur d'onde appartenant au domaine du visible d'une valeur de 500 nm, la simulation nous a conduit aux résultats ci-dessous

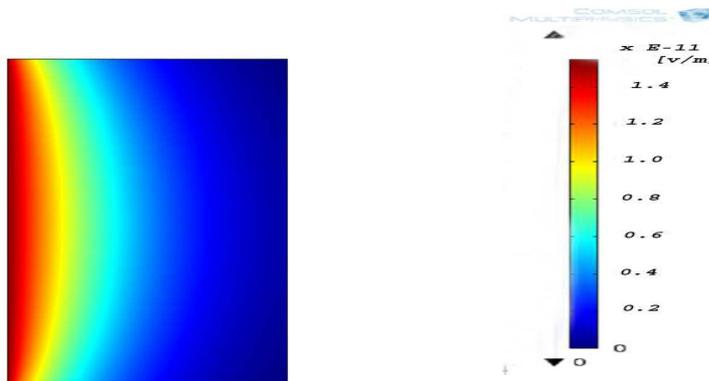


Figure IV.4: résultat de la simulation du phénomène de l'effet de peau.

II.5.1. Résistance carrée de la couche intermédiaire (Ag)

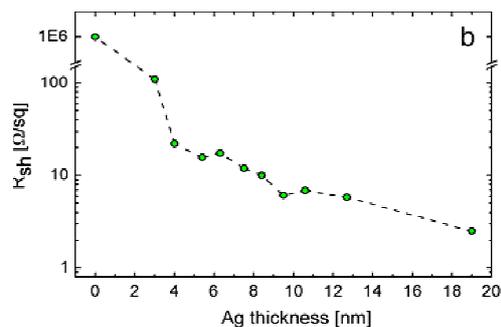


Figure IV.5: résistance carrée de l'argent en fonction des épaisseurs

Epaisseur (nm)	3.5	4	5.4	6.5	7.5	8.5	9.5	11	13	20
Resistance (Ω/sq)	100	20	15	13	14	7	6	8	6	3

Tableau IV.3 : résistance carrée de l'argent en fonction de l'épaisseur

La résistance carrée équivalente d'une électrode tri-couches, est égale à la résistance la plus faible dans le dispositif car d'une manière générale le métal possède une résistance moins élevée par rapport au (TCO) conducteur transparent, comme le montre le tableau ci-dessous l'influence de la résistance carrée sur la résistance total du dispositif.

Epaisseur des couches ZnO/Ag/ZnO (nm)	Resistance Rsh(Ω/sq) ZnO/Ag/ZnO	Resistance Rsh(Ω/sq) (Ag)
20/6/20	3.01	3.05
20/4/20	9.12	11.40
20/2/20	58	58
30/6/30	2.76	3.05
30/8/30	1.05	2.10
30/4/30	6.40	6.86
30/6/50	3.06	3.05
100/4/100	12.39	11.46

Tableau IV.4. : résistance carrée de l'argent en monocouche et en tri couche. [97]

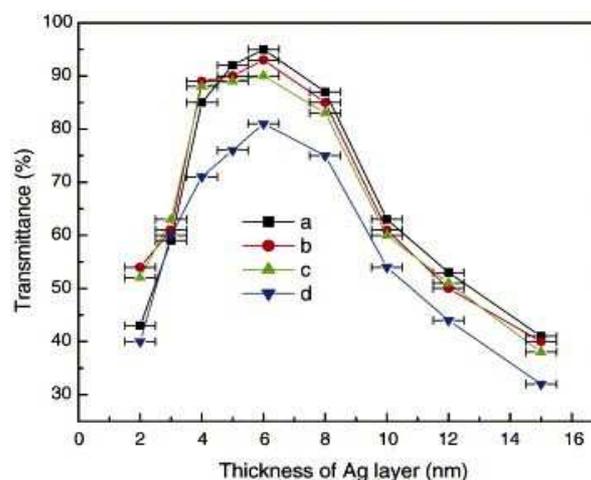
D'après le tableau IV.4, on distingue clairement que la résistance carrée mesurée du film Ag se rapproche considérablement à celle de la structure multicouches ZnO/Ag/ZnO, à différentes épaisseurs. Les valeurs des résistances sont pratiquement les mêmes dans les cas suivants: (ZnO/Ag/ZnO = **20/6/20 nm**),

(ZnO/Ag/ZnO = **20/2/20 nm**), (ZnO/Ag/ZnO = **30/6/50 nm**) ce qui est en accord avec le modèle des résistances en parallèles .

Nous remarquons aussi que la structure (ZnO/Ag/ZnO **30/8/30nm**) fournit la plus faible résistance carrée.

D.R. Sahu et al. [98,99,100] ont réalisé des électrodes transparentes et conductrices sur des substrats de verre par pulvérisation cathodique. 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



IV.6: spectres de transmission en fonction de l'épaisseur de la couche d'argent

- ✓ L'augmentation de l'épaisseur de ZnO diminue la transmission et augmente la rugosité de la surface.
- ✓ Une température de substrat supérieure à 100°C affecte les propriétés électriques et optiques de l'anode ZnO/Ag/ZnO.
- ✓ La structure optimale est composée des épaisseurs suivantes : ZnO(20nm)-Ag(6nm)-ZnO(20nm), avec $R_{\square} = 3 \Omega/\square$ et $Tr = 90 \%$ à 580 nm.

Parmi les oxydes transparents conducteurs qui peuvent servir comme alternative pour l'ITO dans la réalisation d'électrodes tri-couches, l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO_2) au vu leurs propriétés optiques et électriques intéressantes sont tout à fait adéquats.

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la possibilité de remplacer l'utilisation de l'ITO pour la réalisation des électrodes tri-couches destinées à l'application photovoltaïque organique.

IV.6. Application aux cellules solaires organiques

IV.6.1. Aspect théorique: la méthode de la matrice de transfert

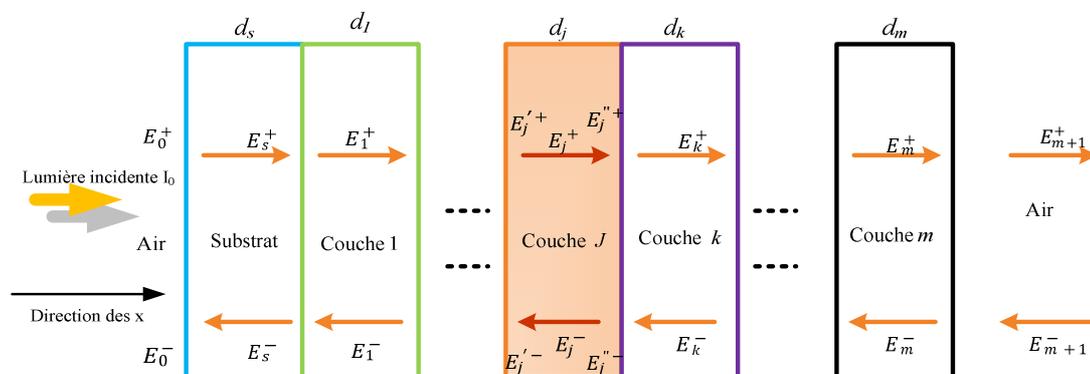
La méthode de la matrice de transfert est souvent utilisée pour calculer le champ optique en multicouches, l'absorption et même le rendement externe de la cellule solaire (EQE). Les équations citées dans ce chapitre utilisées pour la simulation sont tirées de l'ouvrage "Three Dimensional Solar Cells Based on Optical Confinement Geometries" [101].

La méthode des matrices de transfert permet de calculer les coefficients de réflexion et de transmission pour les cristaux photoniques de taille finie. Ces matériaux peuvent être parfaits ou dopés [102]. Elle peut être utilisée pour le calcul de la structure de bande pour un cristal parfait. Elle a été adaptée au cas des cristaux photoniques par Pendry au début des années 1990 et par Reynolds récemment [103]. En fait, elle permet d'exprimer le champ électromagnétique sur une couche en fonction du champ sur la couche précédente. L'évolution du champ est alors calculée de couche en couche.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, les cellules solaires sont constituées de plusieurs couches de l'échelle nanométrique superposées. Pour connaître la répartition de la lumière dans ces couches d'épaisseur nanométrique, il est nécessaire de tenir compte du phénomène d'interférence entre les interfaces. Les couches d'absorption, les couches de modification de la cathode (LMC) et les couches de modification anode (AML) sont insérées entre la cathode et l'anode.

La couche active n'est pas la seule qui influe sur la transmission de la lumière dans les dispositifs (les autres constituant la structure du dispositif peuvent aussi intervenir dans ce phénomène). La loi de Beer-Lambert est généralement utilisée pour décrire l'absorption de la lumière et de la génération d'excitons. Toutefois, dans cette expression, la réflexion à la surface avant du dispositif et la structure de mode optique à l'intérieur du dispositif sont négligés. Cette équation est appliquée sur le film ayant une épaisseur beaucoup plus grande que la longueur d'onde de la lumière incidente.

Pour ces couches d'épaisseur nanométrique, la nature de l'onde doit être prise en compte pour le calcul de la répartition de la lumière dans plusieurs couches par la méthode de la matrice de transfert



IV.7: L'évolution du champ de couche en couche.

Dans la figure IV.7 le champ total dans un plan arbitraire dans la couche j à la distance x de la limite gauche ($j-1$) peut être exprimé comme la somme de deux composantes se propageant dans le sens positif des x (E_j^+) et la direction des x négatifs (E_j^-)

$$E_j(x) = E_j^+(x) + E_j^-(x) \quad (\text{IV.5})$$

Maintenant, nous devons trouver une équation qui lie (E_j^+) et (E_j^-) avec l'intensité de la lumière incidente et l'indice de réfraction complexe que nous connaissons.

Le champ électrique au niveau des deux extrémités dans l'air est représenté en tant que E_0^+ et E_0^- , E_{0m+1}^+ et E_{m+1}^- , ces composantes sont liées par une matrice de transfert S tel que :

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{pmatrix} \quad (\text{IV.6})$$

d'où E_0^+ est corrélée avec l'intensité de la lumière incidente $I_0(\lambda)$ (AM 1.5G) comme suit:

$$I_0(\lambda) = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 |E_0^+(\lambda)|^2 \quad (\text{IV.7})$$

Tout en élargissant la matrice de transfert S , il existe deux comportements dans tout le processus de propagation de la lumière:

- le comportement de la réfraction et de la réflexion à l'interface de deux couches j et k
- le comportement de transmission dans la couche j

La première partie est désignée comme matrice d'interface I_{JK}

$$I_{jk} = \frac{1}{t_{jk}} \begin{pmatrix} 1 & r_{jk} \\ r_{jk} & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.8})$$

r_{jk} et t_{jk} sont respectivement les coefficients de réflexion et de transmission complexes de Fresnel à l'interface j et k pour l'onde TE et TM.

La réflexion complexe de Fresnel et les coefficients de transmission peuvent être décrits en fonction de l'angle d'incidence φ_0

l'onde TE

$$r_{jk} = \frac{q_j - q_k}{q_j + q_k}, t_{jk} = \frac{2q_j}{q_j + q_k} \quad (\text{IV.9})$$

l'onde TM

$$r_{jk} = \frac{\tilde{\eta}_k^2 q_j - \tilde{\eta}_j^2 q_k}{\tilde{\eta}_k^2 q_j + \tilde{\eta}_j^2 q_k}, t_{jk} = \frac{2\tilde{\eta}_k \tilde{\eta}_j q_j}{\tilde{\eta}_k^2 q_j + \tilde{\eta}_j^2 q_k} \quad (\text{IV.10})$$

$$q_j = \tilde{\eta}_j \cos \phi_j = [\tilde{\eta}_j^2 - \eta_0^2 \sin^2 \phi_0]^{1/2} \quad (\text{IV.11})$$

$\tilde{\eta} = \eta_j + ik_j$ est l'indice de réfraction complexe qui est une fonction de la longueur d'onde λ à savoir : $\tilde{\eta}(\lambda) = \eta_j(\lambda) + ik_j(\lambda)$

ϕ_j est l'angle de réfraction dans la couche j , mais pourrait être remplacé par ϕ_0

Pour la deuxième partie, la matrice de la couche est représentée comme suit:

$$L_j = \begin{pmatrix} e^{-i\xi_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j d_j} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.12})$$

avec $\xi_j = \frac{2\pi}{\lambda} q_j$

d_j est l'épaisseur de la couche j , $\xi_j d_j$ est l'épaisseur de la couche de phase.

En combinant la matrice d'interface de l'équation (IV.8) et la matrice de la couche [équation. (IV.12)] dans le système matrice de transfert total S . Elle peut être exprimée comme suit:

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} = \left(\prod_{v=1}^m I_{(v-1)v} L_v \right) I_{m(m+1)} \quad (\text{IV.13})$$

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{pmatrix} \quad (\text{IV.14})$$

Pour calculer le champ électrique dans la couche j , l'équation IV.14 doit être développée comme : un système en amont S_j' et en système en aval S_j''

$$S = S_j' L_j S_j'' \begin{pmatrix} S_{j11}' & S_{j12}' \\ S_{j21}' & S_{j22}' \end{pmatrix} L_j \begin{pmatrix} S_{j11}'' & S_{j12}'' \\ S_{j21}'' & S_{j22}'' \end{pmatrix} \quad (\text{IV.15})$$

où:

$$S'_j = \left(\prod_{v=1}^m I_{(v-1)v} L_v \right) I_{(j-1)j} \quad (\text{IV.16})$$

$$S''_j = \left(\prod_{v=j+1}^m I_{(v-1)v} L_v \right) I_{m(m+1)} \quad (\text{IV.17})$$

Comme le montre la figure **IV.6**, dans la couche j , le champ électrique au niveau des deux interfaces sont exprimés comme: E_j^+ , E_j^- , $E_j''^+$ et $E_j''^-$ qui sont liés au système en amont et au système en aval comme suit:

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = S'_j \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S'_{j11} & S'_{j12} \\ S'_{j21} & S'_{j22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S'_{j11} E_j^+ & S'_{j12} E_j^- \\ S'_{j21} E_j^+ & S'_{j22} E_j^- \end{pmatrix} \quad (\text{IV.18})$$

$$\begin{pmatrix} E_j''^+ \\ E_j''^- \end{pmatrix} = S''_j \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S''_{j11} & S''_{j12} \\ S''_{j21} & S''_{j22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S''_{j11} E_{m+1}^+ & S''_{j12} E_{m+1}^- \\ S''_{j21} E_{m+1}^+ & S''_{j22} E_{m+1}^- \end{pmatrix} \quad (\text{IV.19})$$

qui sont reliés par la matrice de couche L_j

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = L_j \begin{pmatrix} E_j''^+ \\ E_j''^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\xi_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j d_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j''^+ \\ E_j''^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\xi_j d_j} E_j''^+ \\ e^{i\xi_j d_j} E_j''^- \end{pmatrix} \quad (\text{IV.20})$$

En outre, il indique les deux composantes de $E_j(x)$ dans un plan arbitraire dans la couche j à la distance x à la limite gauche ($j-1$) ; il peut être donné par:

$$\begin{pmatrix} e^{i\xi_j x} & 0 \\ 0 & e^{-i\xi_j x} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\xi_j (d_j - x)} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j (d_j - x)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j''^+ \\ E_j''^- \end{pmatrix} \quad (\text{IV.21})$$

$$E_j(x) = e^{-i\xi_j x} E_j''^+ + e^{i\xi_j x} E_j''^- \quad (\text{IV.22})$$

Généralement, la couche m est la couche métallique donc on peut supposer $E_{m+1}^- = 0$.

Ainsi, nous pouvons réécrire l'équation (IV.18), (IV.19) et (IV.20) étape par étape

$$\begin{pmatrix} E_j''^+ \\ E_j''^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{j11}'' E_{m+1}^+ + S_{j12}'' E_{m+1}^- \\ S_{j21}'' E_{m+1}^+ + S_{j22}'' E_{m+1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{j11}'' E_{m+1}^+ \\ S_{j21}'' E_{m+1}^+ \end{pmatrix} \quad (\text{IV.23})$$

$$\begin{pmatrix} E_j'^+ \\ E_j'^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\xi_j d_j} E_j''^+ \\ e^{i\xi_j d_j} E_j''^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\xi_j d_j} S_{j11}'' E_{m+1}^+ \\ e^{i\xi_j d_j} S_{j21}'' E_{m+1}^+ \end{pmatrix} \quad (\text{IV.24})$$

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{j11}' E_j'^+ & S_{j12}' E_j'^- \\ S_{j21}' E_j'^+ & S_{j22}' E_j'^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{j11}' e^{-i\xi_j d_j} S_{j11}'' E_{m+1}^+ + S_{j12}' e^{i\xi_j d_j} S_{j21}'' E_{m+1}^+ \\ S_{j21}' e^{-i\xi_j d_j} S_{j11}'' E_{m+1}^+ + S_{j22}' e^{i\xi_j d_j} S_{j21}'' E_{m+1}^+ \end{pmatrix} \quad (\text{IV.25})$$

et on obtient une relation entre E_{m+1}^+ et E_0^+ :

$$E_{m+1}^+ = \frac{E_0^+}{(S_{j11}' e^{-i\xi_j d_j} S_{j11}'' + S_{j12}' e^{i\xi_j d_j} S_{j21}'')} \quad (\text{IV.26})$$

Mettant l'équation. (IV.26) dans (IV.22) et (IV.23), le champ électrique total $E_j(x)$ peut être enfin exprimé comme:

$$E_j(x) = E_j^+(x) + E_j^-(x) = \frac{(S_{j11}'' e^{-i\xi_j(d_j-x)} + S_{j21}'' e^{i\xi_j(d_j-x)})}{(S_{j11}' S_{j11}'' e^{-i\xi_j d_j} + S_{j12}' S_{j21}'' e^{i\xi_j d_j})} E_0^+ \quad (\text{IV.27})$$

En outre, cela peut être utilisé pour relier le champ électrique total avec l'absorption ensuite obtenir la densité de courant. Basé sur le théorème de Poynting [104] qui peut être interprété comme un énoncé de conservation de l'énergie $Q(x)$ qui est la moyenne dans le temps de la dissipation du flux d'énergie par unité de temps au niveau du point x .

$$Q(x) = \langle -\nabla \cdot S \rangle \quad (\text{IV.28})$$

$$\text{où } S = E \times H \quad (\text{IV.29})$$

La moyenne temporelle d'un produit de $\tilde{A} = A_0 e^{i(kx-wt)}$ et $\tilde{B} = B_0 e^{i(kx-wt)}$

est égale à $\frac{1}{2} \text{Re}(\tilde{A}\tilde{B}^*)$. Nous avons aussi :

$$-\nabla \cdot S = \left(H \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + E \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) \quad (\text{IV.30})$$

En utilisant les équations de Maxwell, on peut montrer que:

$$Q(x) = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \alpha_j n_j |E(x)|^2 \quad \text{où} \quad \alpha_j = \frac{4\pi k_j}{\lambda} \quad (\text{IV.31})$$

α_j est le coefficient d'absorption. Ensuite en remplaçant par l'équation (IV.7) et (IV.27) dans (IV.31), on a

$$Q(x, \lambda) = \alpha_j n_j I_0(\lambda) \left| \frac{\left(S_{j11}'' e^{-i\xi_j(d_j-x)} + S_{j21}'' e^{i\xi_j(d_j-x)} \right)}{\left(S_{j11}' S_{j11}'' e^{-i\xi_j d_j} + S_{j12}' S_{j21}'' e^{i\xi_j d_j} \right)} \right|^2 \quad (\text{IV.32})$$

La méthode de matrice de transfert est appliquée à des films minces d'une épaisseur proche de la longueur d'onde de la lumière visible. Cependant, du fait de la grande épaisseur du substrat qui est de 1mm il ne peut être inclus directement dans calcul de la matrice de transfert. En utilisant l'équation (IV.9), (IV.11) et (IV.14), la réflexion et la transmission du substrat et l'empilement multicouches peuvent être exprimés comme suit:

$$R_s = |r_{0s}|^2 = \left| \frac{q_0 - q_s}{q_0 + q_s} \right|^2 \quad (\text{IV.33})$$

$$T_s = |t_{0s}|^2 = \left| \frac{2q_s}{q_0 + q_s} \right|^2 \quad (\text{IV.34})$$

$$R_m = \left| \frac{S_{21}}{S_{11}} \right|^2 \quad (\text{IV.35})$$

$$T_m = \left| \frac{1}{S_{11}} \right|^2 \quad (\text{IV.36})$$

Les indices m et s sont liés respectivement à : multicouche et substrat.

En raison de l'oscillation de la lumière dans le substrat, la transmission totale de la structure entière est:

$$T_{total} = T_s e^{-\alpha_s d_s} \left(\sum_{i=0}^{\infty} (R_s R_m e^{-\alpha_s d_s})^i \right) T = \frac{T_s T e^{-\alpha_s d_s}}{1 - R_s R_m e^{-\alpha_s d_s}} \quad (\text{IV.37})$$

où $\alpha_s = \frac{4\pi k_s}{\lambda}$ est le coefficient d'absorption dans le substrat. Ainsi l'intensité de la lumière sur plusieurs couches à partir de substrat est donnée par:

$$|E_s^{''+}|^2 = \frac{T_s e^{-\alpha_s d_s}}{1 - R_s R_m e^{-\alpha_s d_s}} |E_0^+|^2 \quad (\text{IV.38})$$

Et en termes d'équation. (IV.7) s=substrat

$$I_s = \frac{T_s e^{-\alpha_s d_s}}{1 - R_s R_m e^{-\alpha_s d_s}} I_0 \quad (\text{IV.39})$$

Ensuite, en utilisant l'équation (IV.39) pour remplacer I_0 dans (IV.32)

$$Q(x, \lambda) = \alpha_j n_j \frac{T_s e^{-\alpha_s d_s}}{n_s (1 - R_s R_m e^{-\alpha_s d_s})} I_0 \left| \frac{\left(S_{j11}'' e^{-i\xi_j(d_j-x)} + S_{j21}'' e^{i\xi_j(d_j-x)} \right)}{\left(S_{j11}' S_{j11}'' e^{-i\xi_j d_j} + S_{j12}' S_{j21}'' e^{i\xi_j d_j} \right)} \right|^2 \quad (\text{IV.40})$$

De même, le champ électrique peut être écrit comme:

$$E_s^{''+} = \frac{t_s e^{-\xi_s d_s}}{1 - r_s r_m e^{-\xi_s d_s}} E_0^+ \quad (\text{IV.41})$$

et

$$E_j(x) = \frac{\left(S_{j11}'' e^{-i\xi_j(d_j-x)} + S_{j21}'' e^{i\xi_j(d_j-x)} \right)}{\left(S_{j11}' S_{j11}'' e^{-i\xi_j d_j} + S_{j12}' S_{j21}'' e^{i\xi_j d_j} \right)} \frac{t_s e^{-\xi_s d_s}}{1 - r_s r_m e^{-\xi_s d_s}} E_0^+ \quad (\text{IV.42})$$

Puisque la lumière solaire comprend l'onde TE et l'onde TM. L'absorption totale de l'énergie lumineuse peut s'écrire :

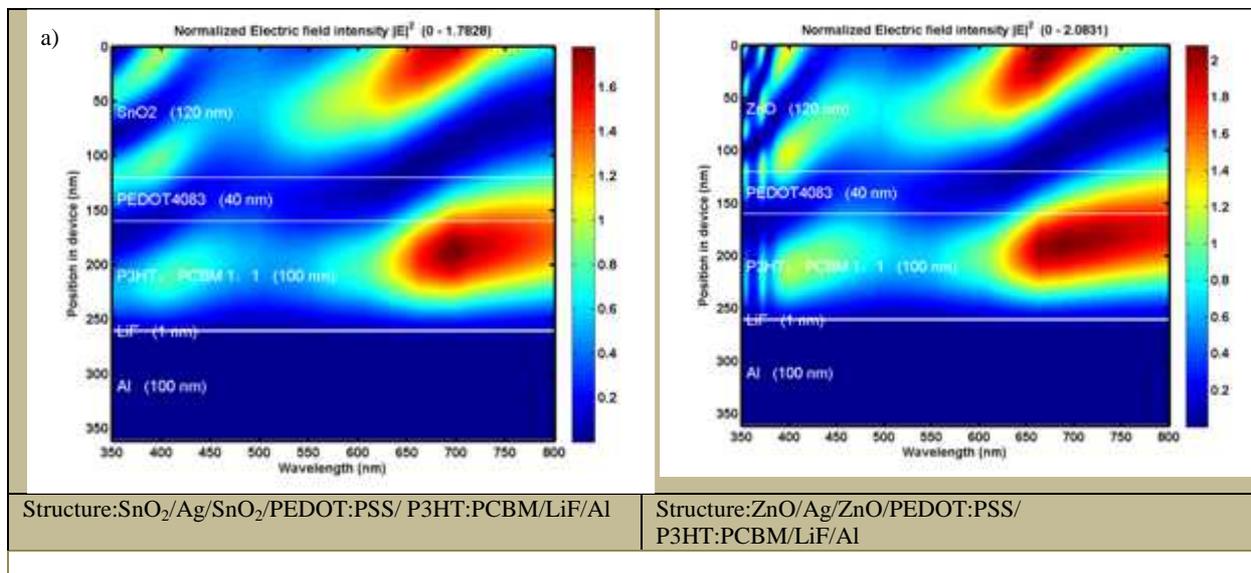
$$Q_{total} = \frac{(Q_{TE}(x, \lambda) + Q_{TM}(x, \lambda))}{2} \quad (\text{IV.43})$$

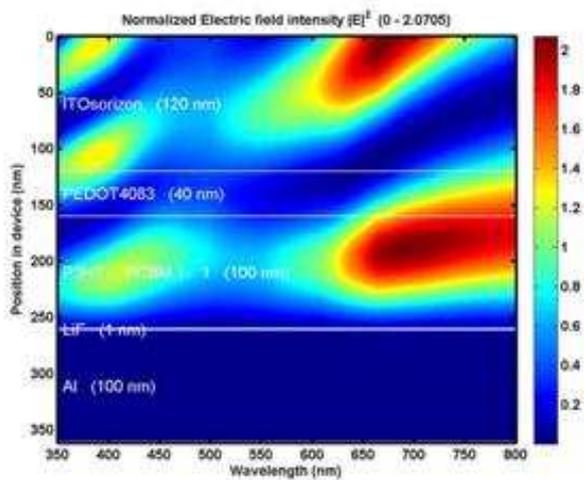
Maintenant, le champ électrique et l'absorption d'énergie dans chaque couche peuvent être calculées par cette méthode.

IV.6.2. Simulation de la distribution du champ optique dans les cellules solaires organiques à base d'électrode tri-couches

Nous avons effectué une série de simulations des cellules solaires organiques à base d'électrode tri-couches dont les structures de base sont: ITO/Ag/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, SnO₂/Ag/SnO₂/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/LiF/Al, ZnO/Ag/ZnO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al. Ces simulations basées sur le calcul à l'aide de la méthode de la matrice de transfert (décrite précédemment) de la répartition spectrale de l'énergie lumineuse dans une structure multicouche, et cela en utilisant une plate-forme conçue par **Li, Yuan** "Research Scientist, Wake Forest University, USA". Il s'agit d'un ensemble de programmes de calcul sous Matlab qu'on peut appliquer pour divers types de cellules solaires: les cellules solaires à base de silicium (cristallin, polycristallin et amorphe), les cellules solaires organiques, cellules solaires à base de films mince de CuInGaSe₂ (CIGS) ou CdTe, les dispositifs multi-jonctions III-V . La connaissance des constantes optiques (n,k) de chaque couche est nécessaire.

En premier lieu nous avons effectué une Simulation de la distribution du champ optique dans trois structures en utilisant trois TCOs différents constituant l'électrode, cela afin de comparer entre les trois cas dans le but de choisir le TCO offrant les meilleurs résultats. Ensuite nous avons effectué une nouvelle simulation en faisant introduire une couche métallique intercalée entre deux couches de TCOs (l'électrode tri-couches) en faisant varier l'épaisseur de la couche métallique incluse dans cette structure dans le but d'avoir la valeur de l'épaisseur qui va nous permettre le maximum d'absorption possible dans la couche active en évitant les pertes au niveau de l'anode. Les résultats de simulations sont représentés dans la Figure IV.8.a et Figure IV.8.b.



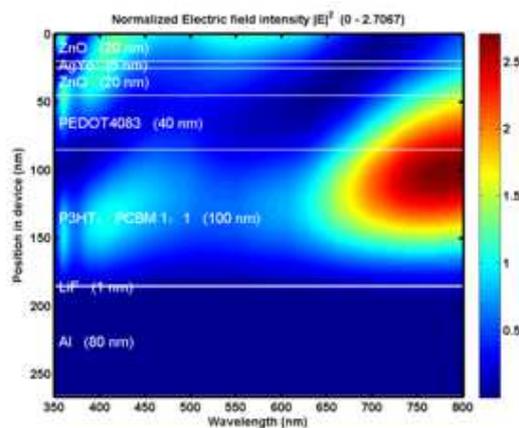
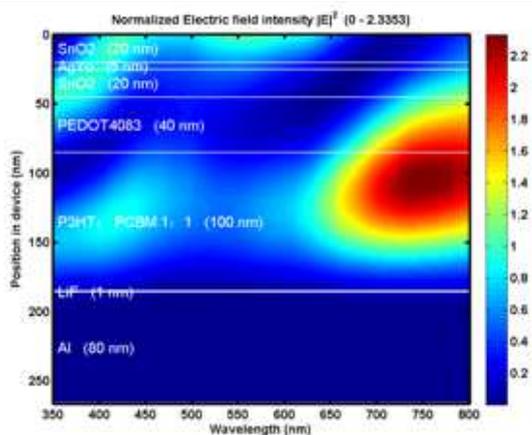
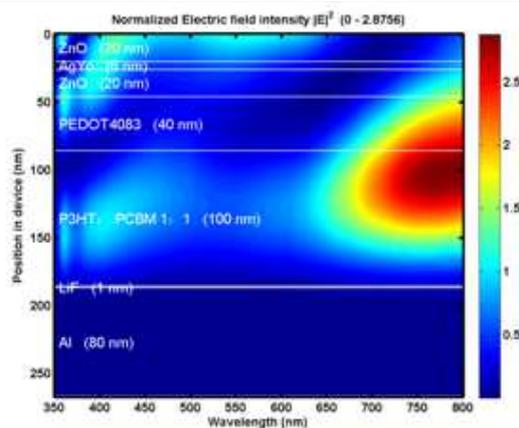
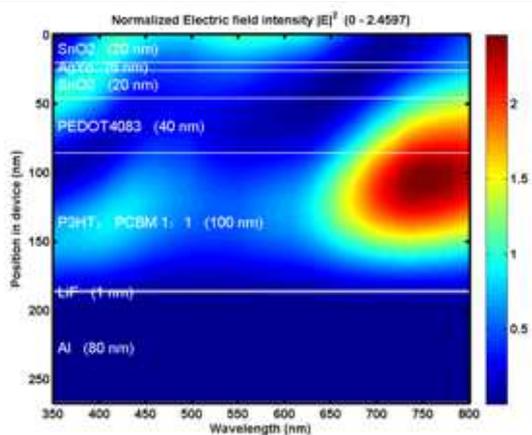


Structure:ITO/Ag/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al

Structure:SnO₂/Ag/SnO₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al

Structure:ZnO/Ag/ZnO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al

b)



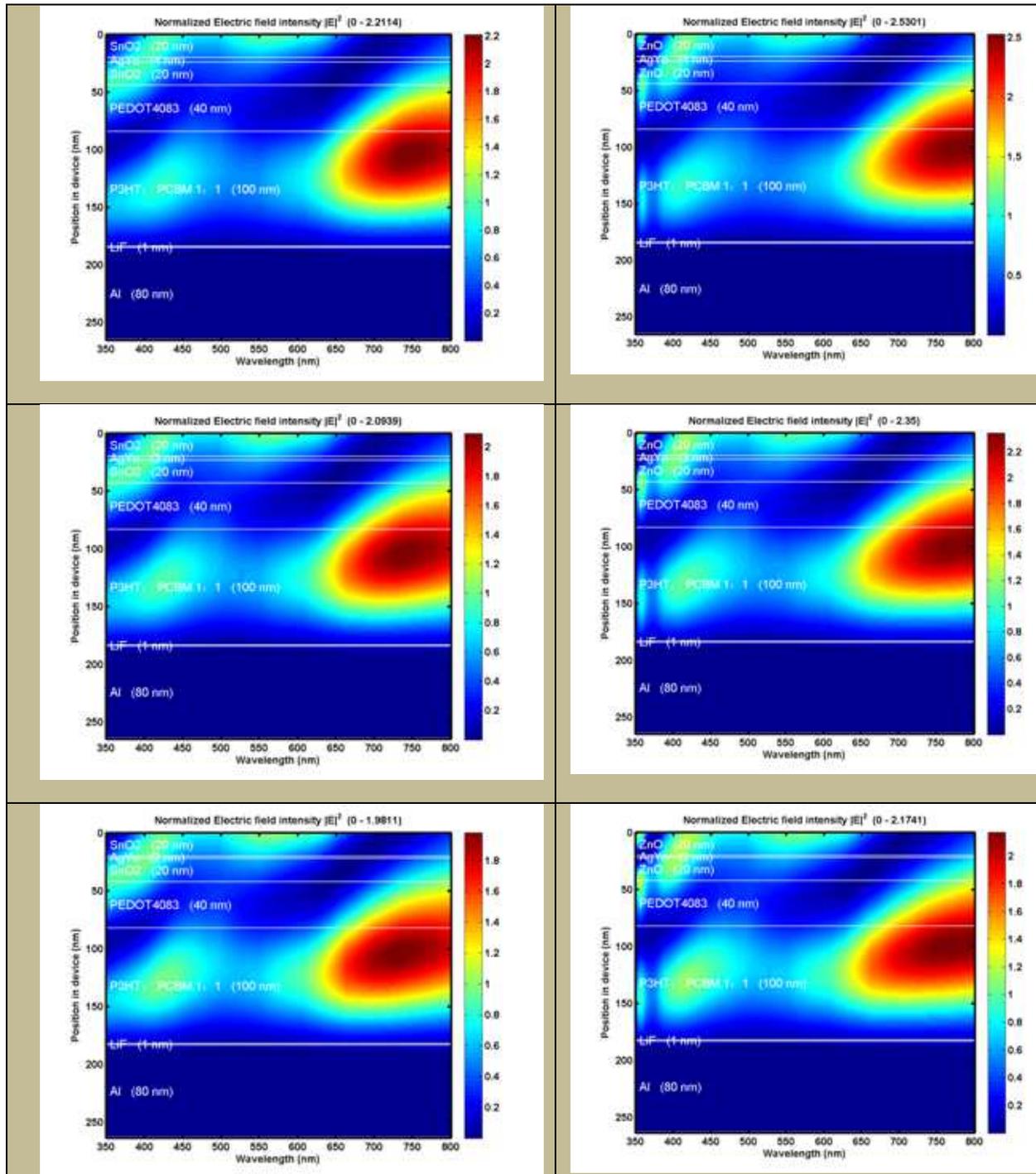


Figure IV.8: distribution du champ électromagnétique dans cellules solaire organique à base d'électrode tri-couches

A partir des résultats de la première simulation nous remarquons que les pertes en absorption dans l'électrode transparente sont plus importantes dans le cas d'utilisation de l'ITO par rapport aux cas d'utilisation du ZnO ou de SnO₂. Ce qui mène à dire que le SnO₂ et le ZnO peuvent être une solution alternative pour l'utilisation de l'ITO comme anode dans les cellules solaires organiques.

La deuxième série de simulations montre que:

- en utilisant une structure à électrodes tri-couches on élimine considérablement l'absorption au niveau de l'anode contrairement au cas où nous utilisons une électrode classique (simple) à base de SnO_2 ou ZnO .
- plus on diminue l'épaisseur de la couche métallique plus on obtient une meilleure absorption dans la couche active et cela jusqu'à une épaisseur de 3 nm, mais dans ce cas on doit faire attention aux contraintes technologiques lors de la réalisation de cette couche métallique car pour une telle épaisseur on doit utiliser des techniques d'élaboration lourdes (coûteuses). On doit tenir compte du fait qu'en diminuant l'épaisseur de la couche métallique la résistance carrée de celle-ci augmente.
- Le maximum d'absorption est décalé vers les longueurs d'ondes entre 750 et 800nm pour les épaisseurs $> 3\text{nm}$.



Annexe expérimental

*Techniques d'élaboration et méthodes de
caractérisation expérimentales.*

A. Techniques d'élaboration

V.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition)

La technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD) est une technique de dépôt dans laquelle les précurseurs sont décomposés pour former une couche mince sur un substrat chauffé. Dans cette technique plusieurs paramètres entrent en jeu tels que, la température, la pression, la nature des produits volatils; ceci a donné naissance à des variantes du (CVD) classique: APCVD (Atmospheric Pressure CVD), PECVD (Plasma Etching CVD), MOCVD (Metal Organic CVD) ...

V.1.1. La technique APCVD

Cette technique est réalisée à pression atmosphérique, elle consiste à former un film sur un substrat à partir des réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Cette technique constitue un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en terme de morphologie et de propriétés électriques. Une représentation du système APCVD que nous avons utilisé au cours de nos expériences d'élaboration des différentes couches minces est donnée par la photographie de la figure V.1. Comme tout système de dépôt chimique en phase vapeur, il est constitué principalement d'un four tubulaire régulé en température, d'un dispositif d'alimentation en gaz porteur et réactants, d'un réacteur de dépôt avec ses accessoires et d'un système d'évacuation des gaz dégagés par les réactions (voir la figure V.2).



Figure V.1: photographie du système de dépôt par APCVD utilisé.

Durant notre travail nous avons utilisé le four APCVD existant au sein de notre laboratoire afin de déposer des couches minces de TCO.

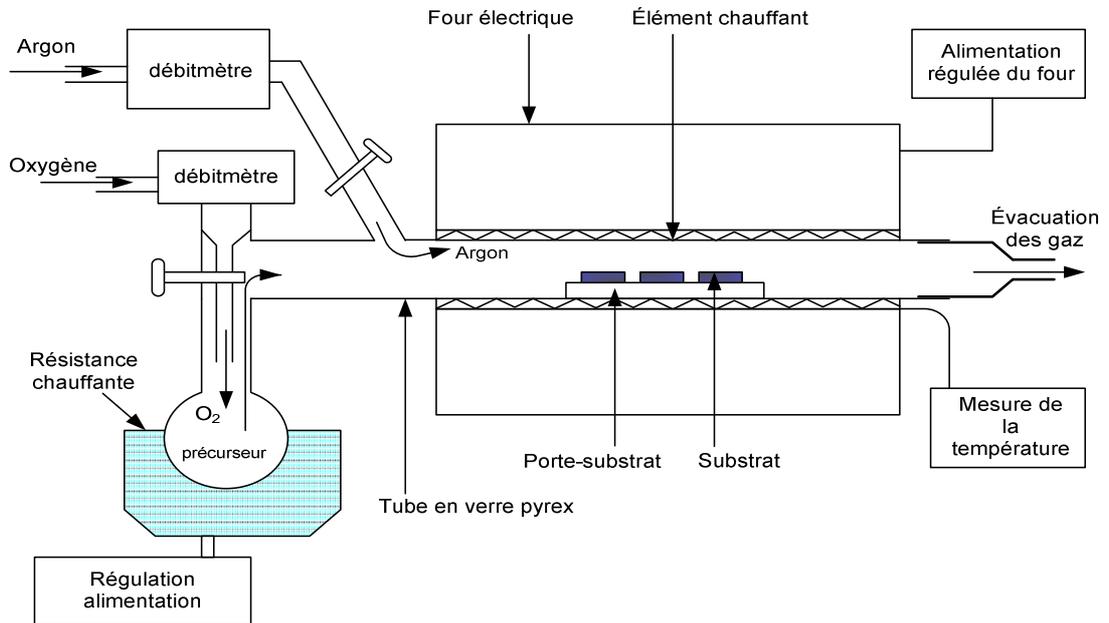


Figure V.2:représentation schématique d'un système de dépôt par APCVD.

V.2. Principe de dépôt par évaporation PVD

La technique la plus courante consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura fixation de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome d'évaporant. Il apparaît donc qu'il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle. Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr.



Figure V.3: photographie de l'enceinte d'un évaporateur sous vide .

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. On note fréquemment l'emploi d'un **creuset chauffé par effet joule**, limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température (et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, parfois en graphite ou en oxyde de béryllium).

Une seconde technique consiste à utiliser un **canon à électrons à déflexion électromagnétique** permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support. Notons que le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer. On condense ainsi jusqu'à 2kW de puissance sur un volume inférieur au mm^3 . Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle.



Figure V.4: photographie de l'évaporateur existant au sein de notre Laboratoire (type AUTO306 HHV).

V.3. Méthode d'élaboration des cellules solaires organiques

V.3.1. Préparation du substrat

1. *le support* : il peut prendre la forme d'un substrat rigide dans notre cas le verre.

2. *le dépôt de l'électrode transparente dans le cas d'utilisation du SnO₂* : nous déposons sur le substrat de verre un film transparent à base d'oxyde d'étain SnO₂ qui servira d'électrode transparente, à l'aide d'une réaction chimique ; dans notre cas une couche de SnO₂ à partir du chlorure d'étain hydraté :



3. *Gravure de SnO₂* : les plaquettes verre/SnO₂ sont découpées et gravées avec une grande précision selon les étapes suivantes :

- protection de la surface, excepté celle à graver par un ruban adhésif ou du vernis.
- gravure de l'échantillon avec l'acide chlorhydrique mélangé avec la poudre de zinc.
- rinçage à l'eau déionisée.
- retrait du ruban adhésif et suppression des traces du ruban adhésif à l'aide d'acétone.

La figure suivante montre la plaquette de SnO₂ gravée

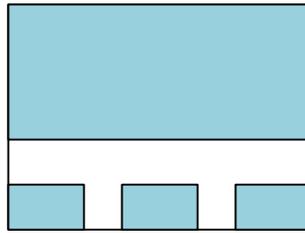


Figure V.5 : gravure du SnO₂

V.3.2. Nettoyage du substrat

Après gravure le TCO est nettoyé selon les étapes suivantes :

- dégraissage dans un bac à ultrasons en utilisant un détergent pendant 10 minutes.
- rinçage trois fois à l'eau déionisée sous ultrasons pendant 5 minutes.
- trempage dans l'acétone sous ultrasons 10 minutes.
- étuvage pendant quelques minutes.
- traitement par UV-ozone pour éliminer toute trace de matière organique.

V.3.3. Dépôt de la couche organique (polymère)

Cette technique est plus utilisée dans les laboratoires pour la réalisation des cellules solaires organiques, elle comprend trois phases essentielles et successives consistant en :

V.3.3. 1. Dépôt du polymère en solution

Cette phase consiste à déposer le polymère en solution sur le substrat à l'aide d'une pipette. Afin de réussir le dépôt il faut que :

- le substrat: soit fixé sur un plateau ayant la possibilité de tourner autour d'un axe.
- le matériau: soit dilué à 100% sinon l'utilisation d'un filtre est indispensable.
- le dépôt de la solution: soit rapide afin d'éviter les bulles d'air ; la solution doit aussi couvrir toute la surface du substrat.

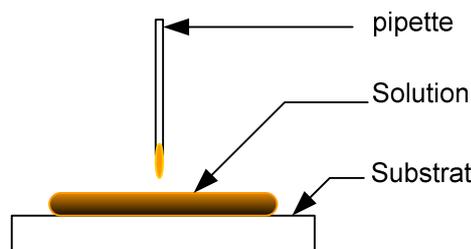


Figure V.6 : dépôt de la solution sur le substrat

V.3.3. 2. La répartition uniforme de la solution déposée

Dans cette étape la solution déposée sur le substrat est mise en rotation et accélérée jusqu' à atteindre la vitesse de rotation désirée.

Cette étape permet à la solution de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat

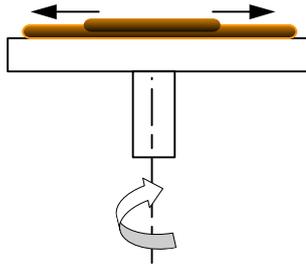


Figure V.7: accélération du substrat et expulsion du fluide.

V.3.3. 3. Evacuation des solvants

Cette phase est nécessaire pour évacuer les solvants ; elle s'effectue à une vitesse constante sous une étuve ; pendant quelques minutes.

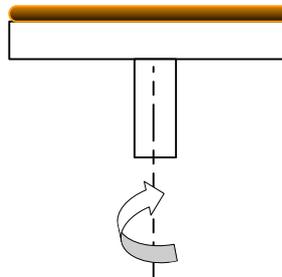


Figure V.8: évaporation de solvant à vitesse constante

L'épaisseur du film est dépendante de l'accélération et de la vitesse de rotation de la tournette mais surtout de la concentration du polymère dans le solvant. La relation générale entre l'épaisseur d , la concentration c de la solution et la vitesse de rotation est la suivante [105] :

$$d \propto \frac{c^2}{\sqrt{\Omega}}$$

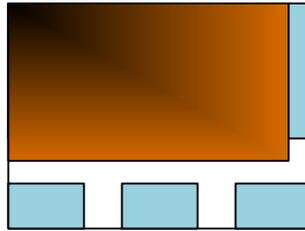


Figure V.9: dépôt de la couche organique (polymère)

D'autres paramètres peuvent influencer l'épaisseur de la couche déposée, tels que :

- le type de solvant utilisé
- le volume de la solution versée sur le substrat
- la mouillabilité de la surface et la température de l'atmosphère

V.3.4. Dépôt de la cathode en Aluminium

Le dépôt de la cathode en Aluminium s'effectue par évaporation thermique sous vide à une pression de 10^{-7} mbar à travers un masque qui lui correspond. Le schéma du bâti utilisé pour l'évaporation sous vide est donné par la figure suivante :

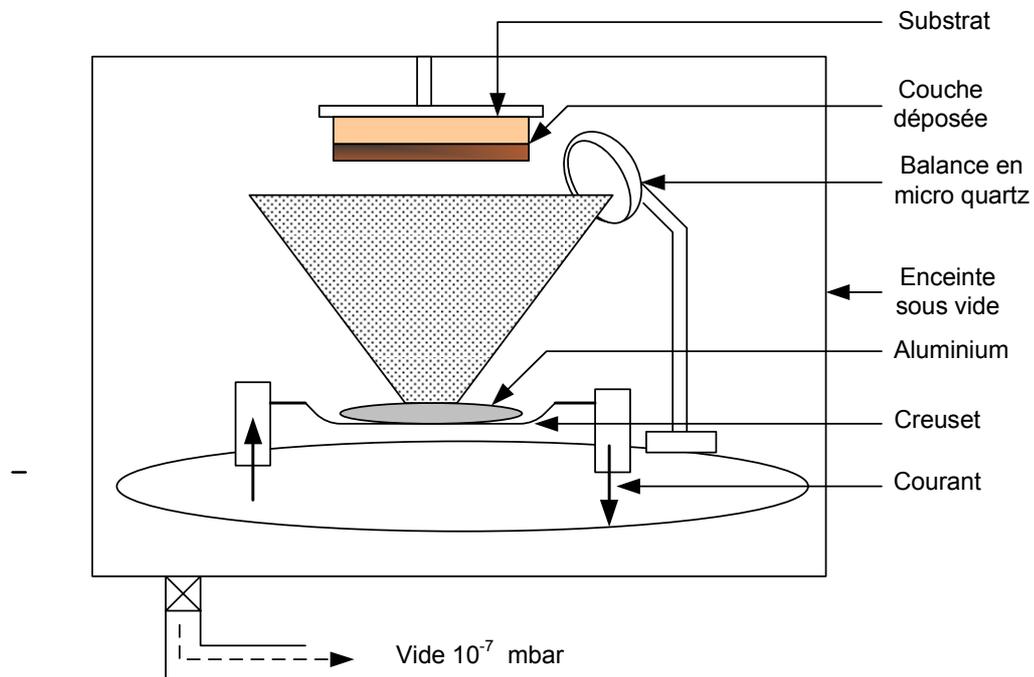


Figure V.10 : schéma du bâti d'évaporation sous vide

L'Aluminium ou l'Argent est placé dans un creuset en tungstène et chauffé par effet Joule. Après évaporation, il va se condenser sur toutes les surfaces du bâti et en particulier sur le substrat et sur une balance de quartz qui permettra ensuite l'étalonnage et le contrôle de l'épaisseur de la couche à déposer et la vitesse du dépôt

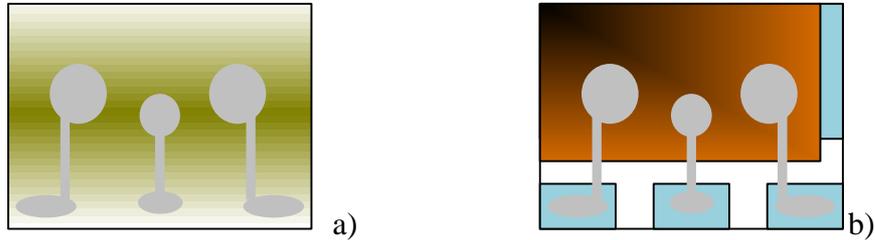


Figure V.11 : a). masque pour le dépôt de la cathode.
- b). cathode d'aluminium déposée.

Conditions de fabrication

Le **tableau 1** donne les conditions expérimentales de fabrication des cellules photovoltaïques organiques que nous avons réalisées pour obtenir une structure **inverse**.

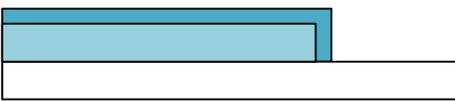
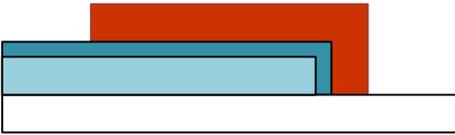
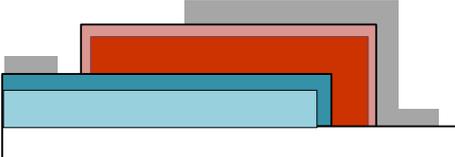
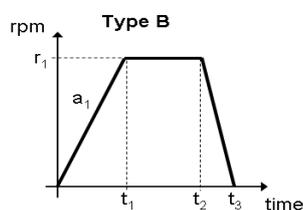
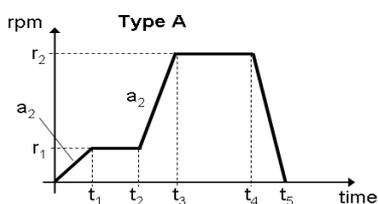
Couche	Matériel	Opération	Observation									
Substrat de base	Verre/ITO (Indium Tin Oxide)	Nettoyage : détergent, eau D.I, acétone , UV Ozone 30minute										
Cathode												
Couche interface	Oxyde d'étain (SnO ₂) ou bien Dioxyde de titane (TiO ₂)	Dépôt par APCVD	<p>T = 480°C(SnO₂) T = 490°C(TiO₂)</p> <p>P = pression atmosphérique</p> <p>épaisseur = 20nm dans le cas de TiO₂ et 60 nm pour le SnO₂.</p> <p>Lieu : LATAGE</p> 									
Couche active	P3HT: PCBM	Préparation : -Agiter et chauffer à 45°C,24 h avant le dépôt -Dépôt par spin-coating (type B) : <table border="1" data-bbox="427 1041 730 1153"> <thead> <tr> <th>r₁ (rpm)</th> <th>a₁ (rpm/s)</th> <th>t₂ - t₁ (s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1250</td> <td>500</td> <td>120</td> </tr> <tr> <td>2000</td> <td>500</td> <td>60</td> </tr> </tbody> </table>	r ₁ (rpm)	a ₁ (rpm/s)	t ₂ - t ₁ (s)	1250	500	120	2000	500	60	<p>épaisseur = 120 nm</p> <p>Lieu de préparation : (Boite à Gang) InESS</p> 
r ₁ (rpm)	a ₁ (rpm/s)	t ₂ - t ₁ (s)										
1250	500	120										
2000	500	60										
Couche conductrice	MoO ₃	Dépôt par évaporation thermique Vitesse de dépôt : 0.5A°/s	<p>épaisseur = 5 nm</p> <p>Lieu : InESS</p> 									
Anode	Argent (Ag)	Dépôt par évaporation thermique (taux de dépôt = 1 nm/s)	<p>épaisseur = 130 nm</p> <p>Lieu : InESS</p> 									

Tableau V.1. Conditions de fabrication pour une structure **inverse**.

Paramètres du profil de spincoating :

Conditions de fabrication

Le **tableau 2** donne les conditions expérimentales de fabrication des cellules photovoltaïques organiques que nous avons réalisées pour une structure **conventionnel**.

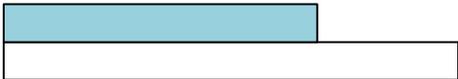
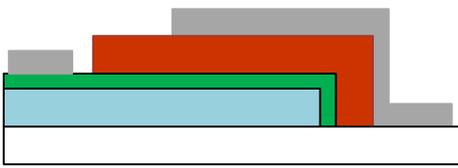
Couche	Matériel	Opération	Observation									
Substrat de base	Verre/ITO (Indium Tin Oxide)	- Masquage par ruban adhésif - Gravure humide ITO: HCL (dans le cas du SnO2 nous avons utilisé du HCl mélangé avec la poudre du zinc). nettoyage des plaquettes gravées										
Anode												
Couche conductrice	PEDOT:PSS	Dépôt avec un filtre de 0,42 µm Dépôt par spin-coating (type B) : <table border="1" data-bbox="480 741 783 831"> <thead> <tr> <th>r₁ (rpm)</th> <th>a₁ (rpm/s)</th> <th>t₂ - t₁ (s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1800</td> <td>500</td> <td>90</td> </tr> </tbody> </table>	r ₁ (rpm)	a ₁ (rpm/s)	t ₂ - t ₁ (s)	1800	500	90	épaisseur = 50 nm Lieu : InESS 			
r ₁ (rpm)	a ₁ (rpm/s)	t ₂ - t ₁ (s)										
1800	500	90										
Couche active	P3HT: PCBM	Préparation : -Agiter et chauffer à 45°C 24 h avant le dépôt -Dépôt par spin-coating (type B) : <table border="1" data-bbox="480 1025 783 1144"> <thead> <tr> <th>r₁ (rpm)</th> <th>a₁ (rpm/s)</th> <th>t₂ - t₁ (s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1100</td> <td>500</td> <td>60</td> </tr> <tr> <td>1600</td> <td>500</td> <td>30</td> </tr> </tbody> </table>	r ₁ (rpm)	a ₁ (rpm/s)	t ₂ - t ₁ (s)	1100	500	60	1600	500	30	épaisseur = 120 nm Lieu de préparation : InESS 
r ₁ (rpm)	a ₁ (rpm/s)	t ₂ - t ₁ (s)										
1100	500	60										
1600	500	30										
Cathode	Aluminium (Al)	Dépôt par évaporation thermique (taux de dépôt = 1 nm/s)	épaisseur = 130 nm Lieu : InESS 									

Tableau V. 2. Conditions de fabrication pour une structure **conventionnel**

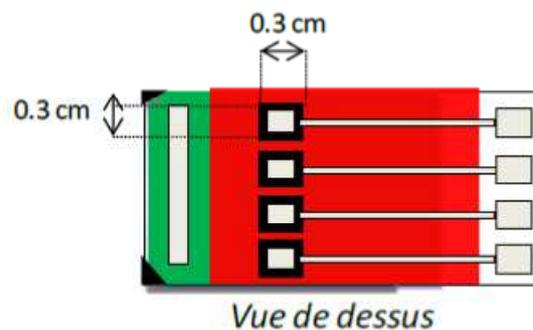


Figure V.12: vue de dessus d'une cellule solaire complète.

Ces images montrent le bâti que nous avons utilisé pour réaliser des cellules solaires organique à l'InESS (*dépôt de la couche organique*). Nous montrons dans ces images les trois parties qui constituent la boîte à gants, quelques images de nos cellules et la technique de dépôt Spin-coating.



Figure V.13: dépôt de la couche organique dans la boîte-à-gants

B. Techniques de caractérisation

V.4. Techniques de détermination des propriétés électriques

V.4.1. Technique de caractérisation par Effet Hall

L'appareil que nous avons utilisé pour les mesures par effet Hall est un appareil modèle HMS5000 se trouvant "IMSPC Strasbourg" (Figure V.14) ; cette technique de caractérisation électrique est très utilisée pour analyser les films semi-conducteurs. Cette technique détermine le type du semi-conducteur, sa résistivité, sa mobilité et sa concentration en porteurs libres. Le motif utilisé est celui de Van Der Paw représenté Figure V.14, . Le courant électrique est injecté entre deux contacts et la tension est mesurée aux périphéries des deux autres. Les mesures se répètent sur les quatre contacts. Ces mesures seront réalisées lorsqu'un champ magnétique est appliqué à l'échantillon.

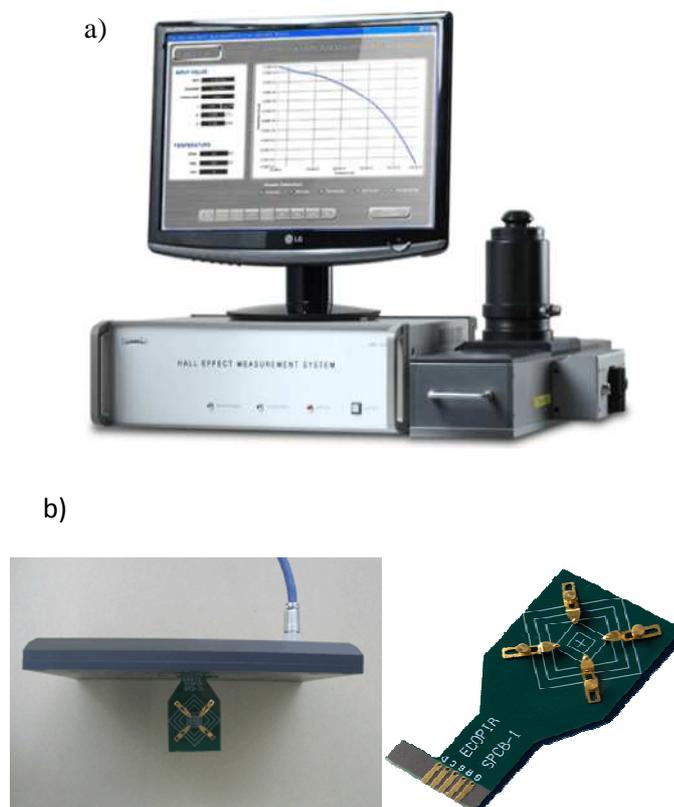


Figure V.14: a) appareil modèle HMS5000 et b) Porte-échantillon à pointes réglables, configuration Van Der Paw.

Principe de l'effet Hall

Le principe de l'effet Hall (Figure V.15) peut être décrit dans un barreau semi-conducteur rectangulaire. Les grandeurs vectorielles sont orientées suivant les axes x , y et z , le courant électrique I est orienté suivant l'axe des x et le champ magnétique est orienté suivant l'axe z . Les porteurs de charges subissent alors une force magnétique appelée force de Lorentz donnée par l'équation (V.1):

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (\text{V.1})$$

où q désigne la charge de l'électron et v la vitesse des porteurs de charges.

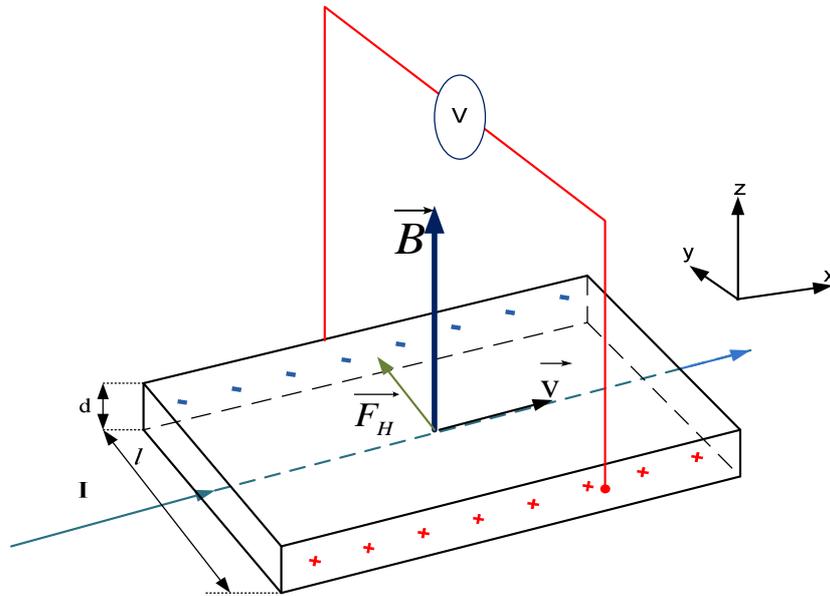


Figure V.15: principe de l'effet Hall

Cette force implique une accumulation des charges opposées sur les faces perpendiculaires. La face de droite se charge négativement tandis que la face de gauche se charge positivement. Ces différences de charges créent un champ électrique appelé champ de Hall. La force qui résulte de ce champ (force de Hall \vec{F}_H) compense l'effet de la force de Lorentz. L'accumulation des charges s'arrête sur les faces gauche et droite lorsque les deux forces sont égales ; c'est-à-dire : $\vec{F}_L + \vec{F}_H = 0$. L'expression du champ de Hall sera alors [106].

$$\vec{E}_H = -\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (\text{V.2})$$

à ce champ de Hall correspond une tension de Hall V_H

$$V_H = E_H \cdot l \quad (\text{V.3})$$

L'expression du courant est liée à la vitesse des porteurs et à la section S du parallélépipède ($S = d \cdot l$), où d est l'épaisseur du parallélépipède et l sa largeur.

$$I = n \cdot q \cdot v \cdot S = n \cdot q \cdot v \cdot d \cdot l \quad (\text{V.4})$$

n étant la concentration des porteurs de charge

La tension de Hall peut alors s'écrire sous la forme qui suit :

$$V_H = \frac{IB}{nqd} = R_H \frac{IB}{d} \tag{V.5}$$

où $R_H = 1/nq$ est appelé coefficient de Hall

Ce coefficient permet de déterminer la concentration des porteurs de charge comme l'illustre la formule ci-dessous :

$$n = \frac{IB}{qdV_H} \tag{V.6}$$

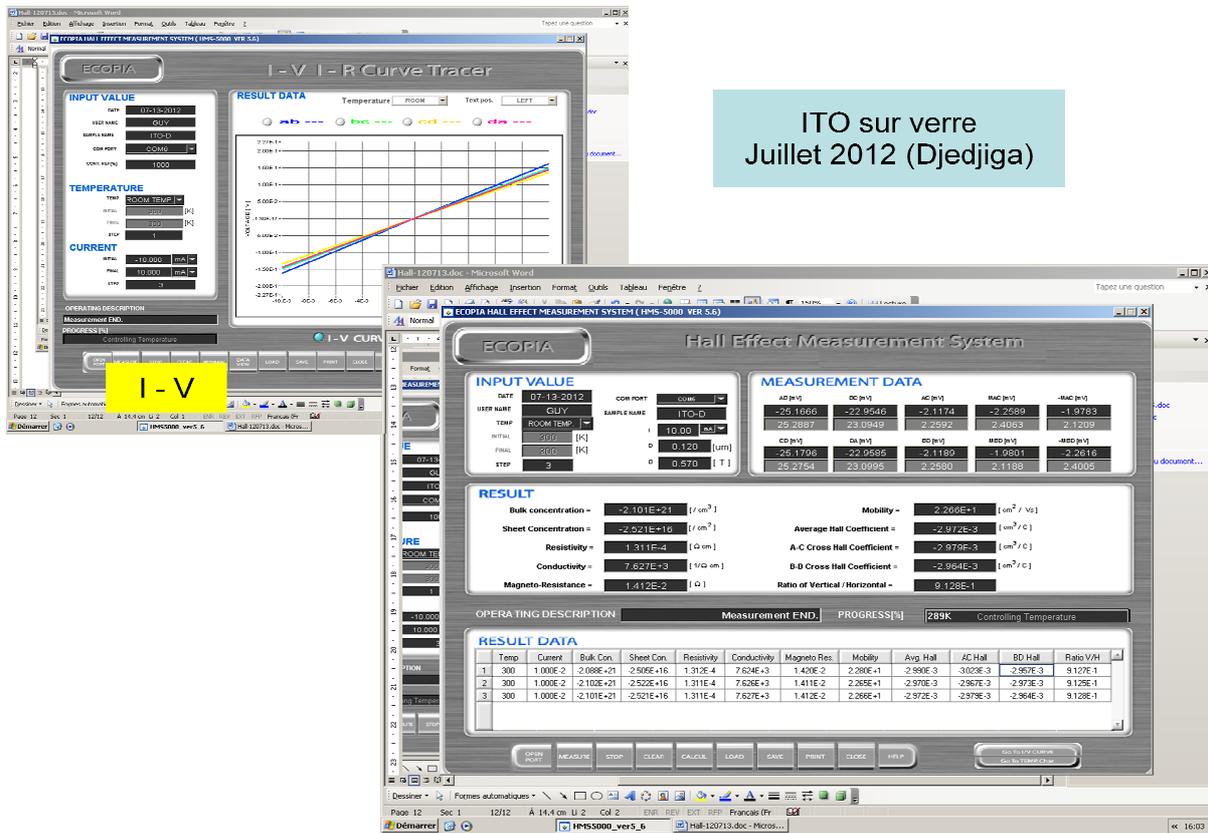


Figure V.16 : mesures effectuées sur un échantillon d'ITO

V.4.2. Mesure de la résistivité électrique et de la résistance carrée

Les mesures électriques effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I = f(V)$). En variant la tension de polarisation de 0 à 20 volts 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 ρ est reliée à ces paramètres par la relation suivante.

$$\rho = R \left(\frac{S}{L} \right) = R \left(\frac{w.d}{L} \right) \quad (\text{V.7})$$

avec :

ρ : 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 électrique fonctionnelle très courante est la mesure de résistivité ρ d'un échantillon semi-conducteur. Cette mesure s'effectue habituellement à l'aide d'un dispositif 4 points telles que celui décrit sur la Figure V.17.

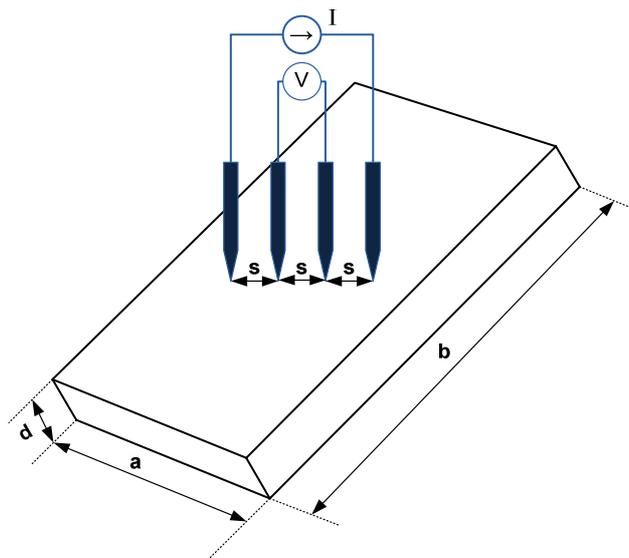


Figure V.17 : géométrie d'un montage de mesure de résistivité 4 points.

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 (Ω/\square). Dans les conditions géométriques décrites, la résistance carrée s'exprime par la relation (V.8) :

$$R_{sq} = \frac{\pi}{Ln2} \frac{V}{I} \quad (\text{V.8})$$

La résistivité ρ peut être abaissée en augmentant la mobilité μ ou la concentration des porteurs N . Mais augmenter N signifie également augmenter l'absorption optique des porteurs de charge qui se situe dans le proche infra-rouge (IR). C'est pourquoi on cherchera plutôt à augmenter la mobilité μ , afin de ne pas dégrader les propriétés optiques des couches du TCO en cherchant à améliorer leurs propriétés électriques.

V.5. Détermination 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 α pour des épaisseurs de couches 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 [107].

V.5. 1. Technique de la sphère intégrante

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 intégrante), l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k sont mesurés par ellipsométrie.



Figure V.18 : spectromètre muni d'une sphère intégrante, utilisé pour nos caractérisations.

V.5. 2. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche (figure V.24) on peut calculer le coefficient d'absorption « α » et le coefficient d'extinction « k » du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer (souvent appelée simplement la loi de Beer).

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{V.9})$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad \text{et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{V.10})$$

Où d est l'épaisseur du revêtement.

V.5. 3. 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 réfléchie par l'échantillon (lumière piégée par la sphère) [108].

- **Mesure de la référence**

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

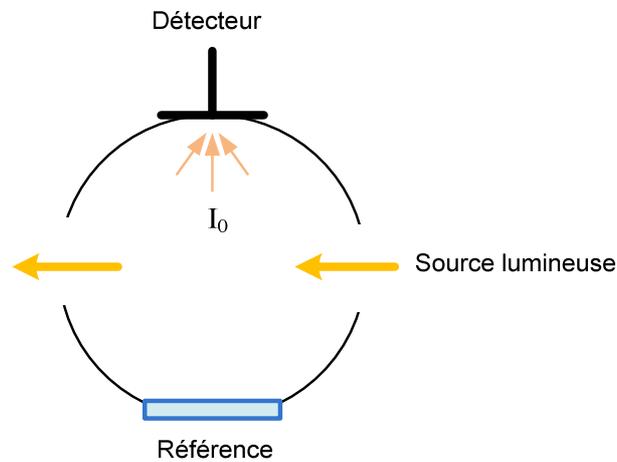


Figure V.19 : Mesure de la référence.

- **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.

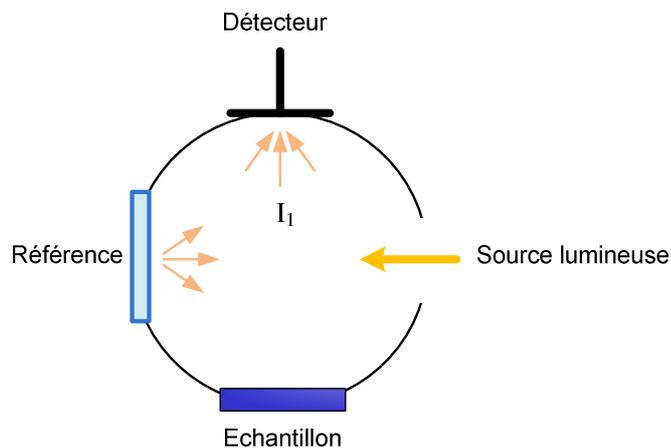


Figure V.20: Mesure de noir .

- **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

$$R = \frac{I_2 - I_0}{I_1 - I_0} \quad (\text{V.11})$$

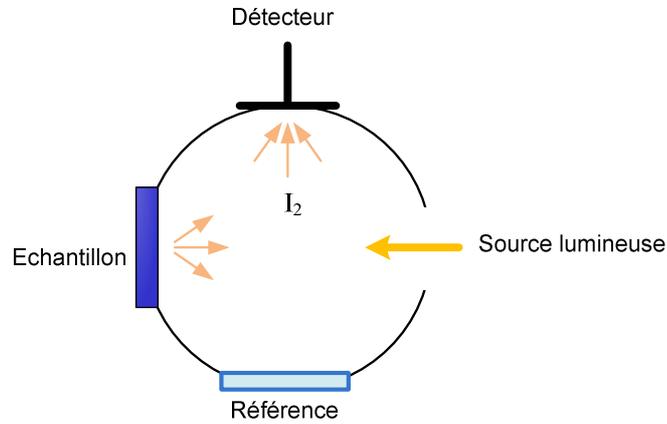


Figure V.21: Mesure de la réflexion.

- **Mesure de la Transmission**

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

$$R = \frac{I_3 - I_0}{I_1 - I_0} \quad (\text{V.12})$$

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 V.22.

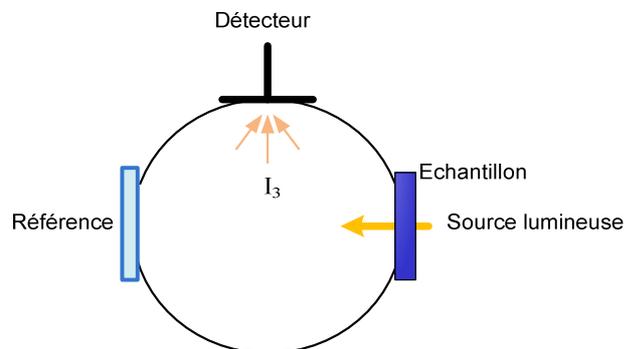


Figure V.22: Mesure de la transmittance.

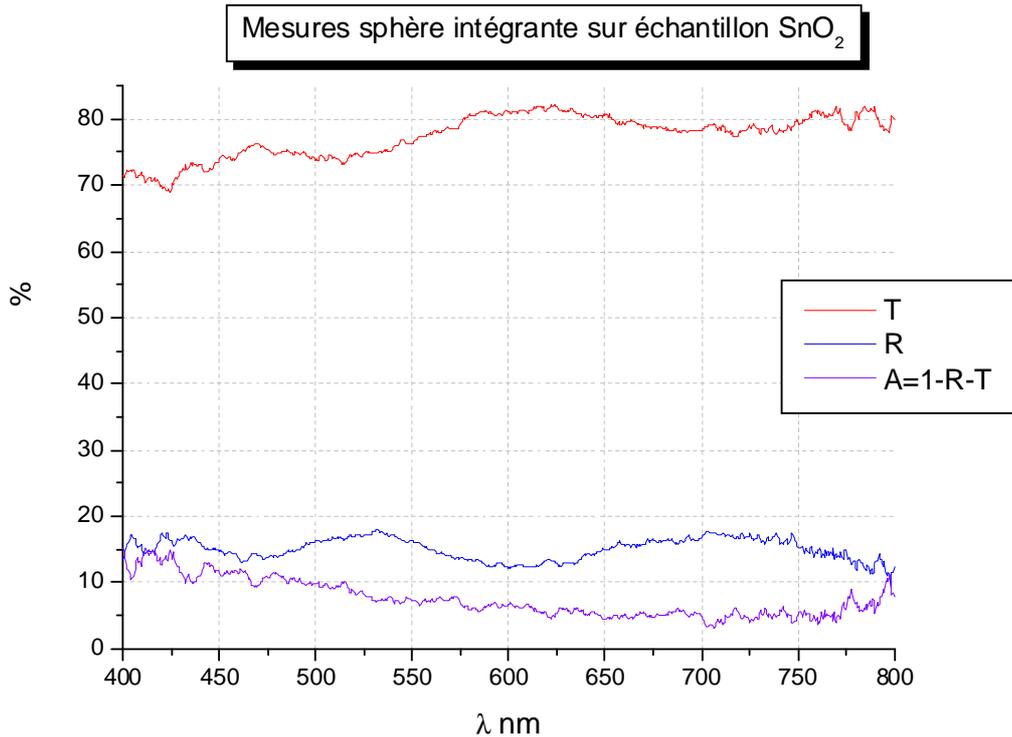


Figure V.23: spectre de transmission, de réflexion et d'absorption d'une couche de SnO₂ déposée par APCVD à $t=480^{\circ}\text{C}$ durant 11 minutes.

V.5.4. 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, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{V.13})$$

A : constante.

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 α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , (Figure V.24) :

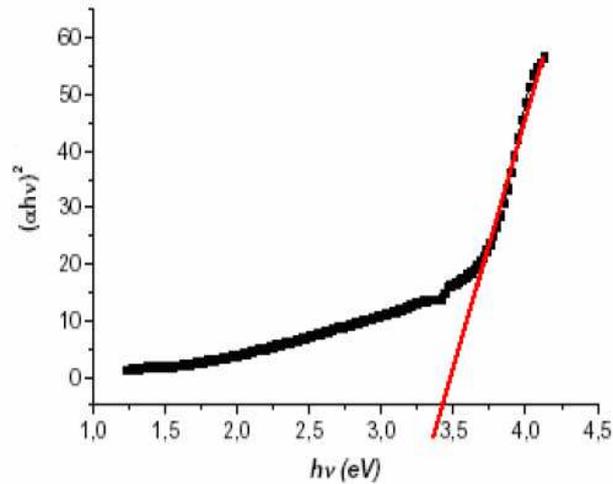


Figure V.24: détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.

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:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{V.14})$$

En traçant « $\ln \alpha$ » en fonction de $h\nu$ (Figure V.25), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_{00}} \quad (\text{V.15})$$

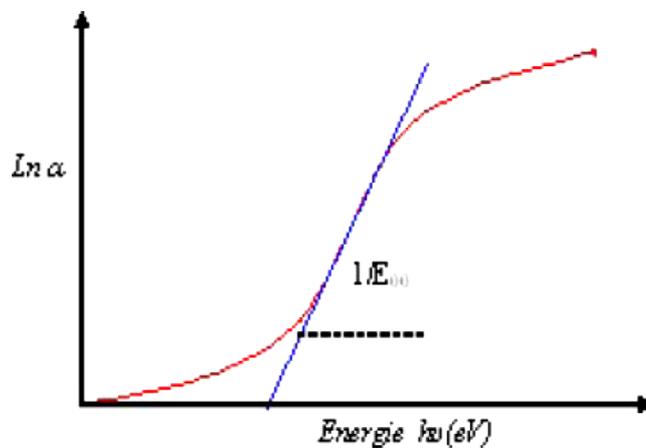


Figure V.25: détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de ZnO.

V.5.5. Détermination des constantes optiques par éllipsométrie

L'éllipsométrie est une méthode optique d'analyse non destructive basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière polarisée après réflexion en incidence oblique sur la surface à analyser (Figure V.26). Son principe consiste à envoyer sur l'échantillon une lumière de polarisation rectiligne de direction différente de celles des axes propre P et S. D'après les lois de réflexion, les deux composantes (parallèle et perpendiculaire) du champ électrique se réfléchissent différemment. Après la réflexion, le vecteur champ électrique (recombinaison de ces deux composantes) décrit une ellipse que l'on peut caractériser avec deux paramètres (Figure V.27) :

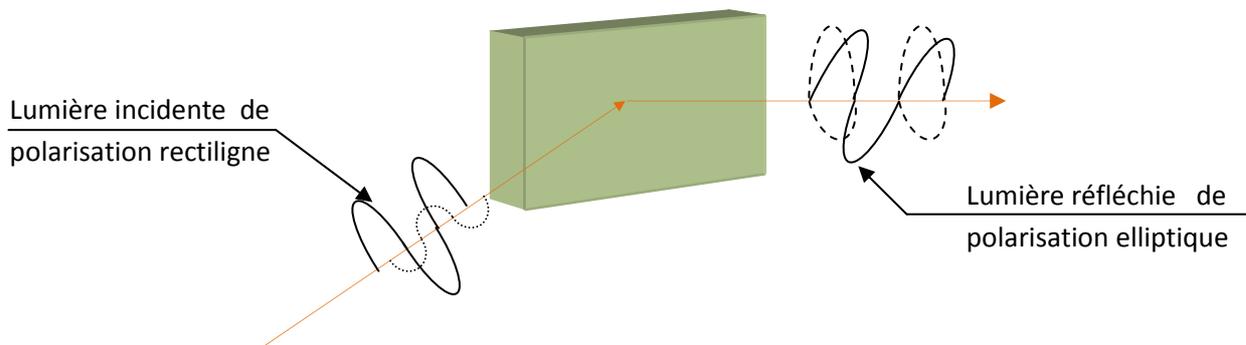


Figure V.26: principe de l'ellipsométrie

- L'ellipticité qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe ; $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ (rapport des modules des coefficients de réflexion) est liée à ce rapport.
- L'angle de rotation entre le grand axe et l'axe de polarisation P ; $\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$ (différence de phase introduit par la réflexion) est lié à cet angle.

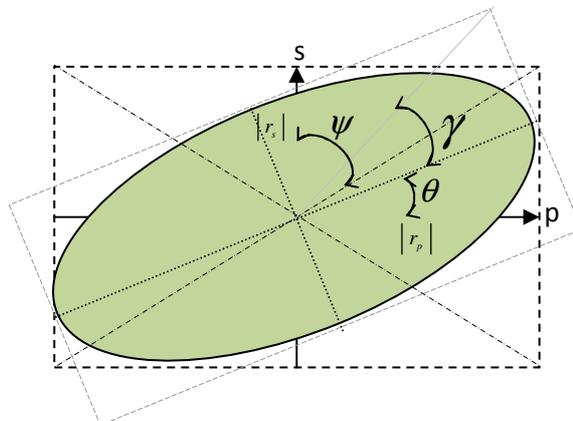


Figure V.27: Ellipse de polarisation.

L'ellipsométrie est une méthode indirecte, elle ne donne pas accès directement aux paramètres physiques de l'échantillon. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un modèle théorique pour décrire la réponse ellipsométrique de l'échantillon, c'est-à-dire calculer les coefficients de réflexions r_p et r_s et de retrouver les paramètres mesurés Ψ et Δ . Généralement on aboutit à des équations compliquées qui peuvent être résolues à l'aide des algorithmes d'analyse numérique.

V.5.5.1. Exploitation des paramètres ellipsométriques

Comme nous l'avons indiqué en introduction, une étape d'analyse et de régression est indissociable de celle de la mesure. L'exploitation des résultats consiste à analyser les spectres obtenus et à les confronter au modèle de l'échantillon mesuré. À ce stade, l'outil informatique est fortement sollicité (traitement du signal, bases de données d'indices, de matériaux et de modèles, algorithmes de régression, calcul matriciel, gestion de cartographies) pour ajuster les paramètres du modèle théorique et remonter aux valeurs effectives d'épaisseur et d'indices optiques (Figure V.28). La mesure ellipsométrique est sensible à l'épaisseur optique (produit de l'indice optique par l'épaisseur) de l'échantillon étudié. Le traitement du signal permet de distinguer la contribution des différentes couches traversées par le faisceau incident au signal capté en sortie de l'ellipsomètre. Dans le cas d'un échantillon multicouche, on comprend aisément que plus le contraste optique entre les différents matériaux superposés est fort, plus aisée sera l'analyse et donc la détermination des paramètres de chaque couche

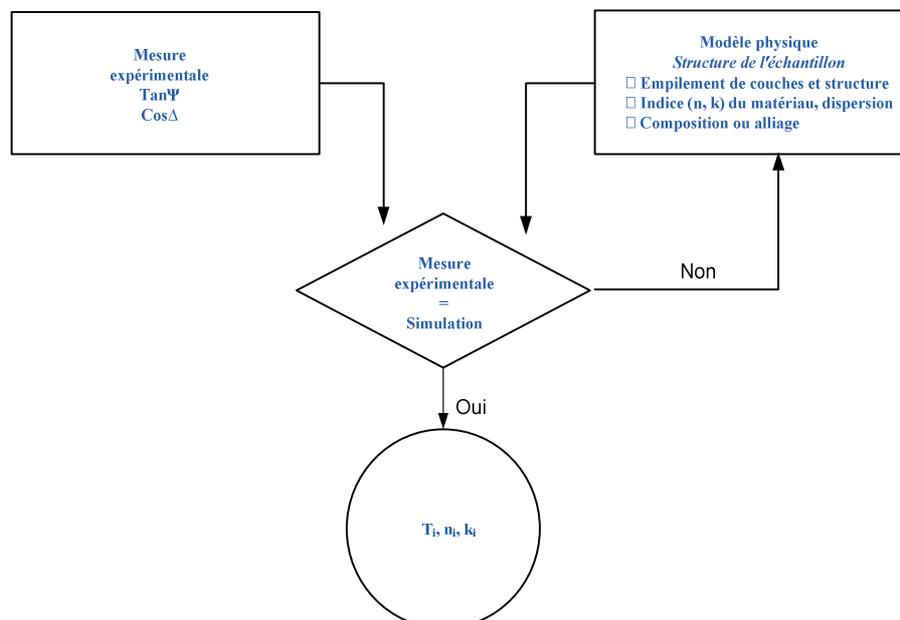


Figure V.28: analyse des résultats de mesures ellipsométriques [109].

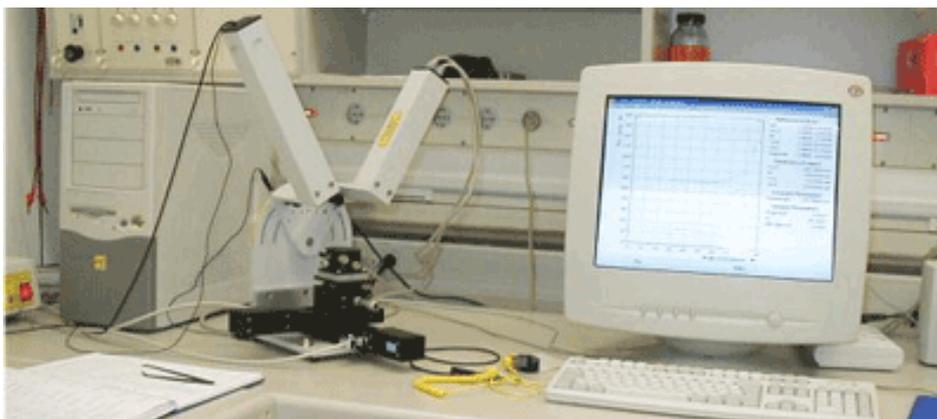


Figure V.29: Photographie de l'ellipsomètre EL X-01 utilisé pour nos mesures..

V.6. Caractérisations structurales et morphologiques

V.6.1. Diffraction des rayons X

En général, la structure cristalline est étudiée par la diffraction des ondes : rayons X ou électron. La diffraction dépend de la structure étudiée ainsi que de la longueur d'onde des radiations utilisées. En effet, aux longueurs d'onde optique la superposition des ondes diffusées élastiquement par les atomes du cristal étudié produit la réfraction optique classique. Lorsque celle-ci est comparable aux paramètres du réseau cristallin, on observe plusieurs faisceaux diffusés dans des directions différentes de celle du faisceau incidents.

V.6.1.1. Principe de fonctionnement

Parmi les interactions du rayonnement X avec la matière on peut cité l'importance de la diffusion cohérente. L'origine de ce phénomène est que le champ électromagnétique fait vibrer les atomes du cristal, ainsi chaque atome va se comporter comme une source d'onde de même longueur que celle du faisceau incident. Du fait du grand nombre d'atomes, on est en présence d'une infinité de sources cohérentes. Les interférences des ondes émises par ces sources peuvent conduire, par addition, dans certaines directions à un rayonnement intense pour qu'il puisse être observable. Ce phénomène est appelé diffraction.

Pour qu'il y ait diffraction, interférences additives, il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distants de d_{hkl} soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Elle est donnée par la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \vartheta$$

où :

- ϑ est l'angle de diffraction
- λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident
- d_{hkl} est distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h, k, l

- n est un entier.

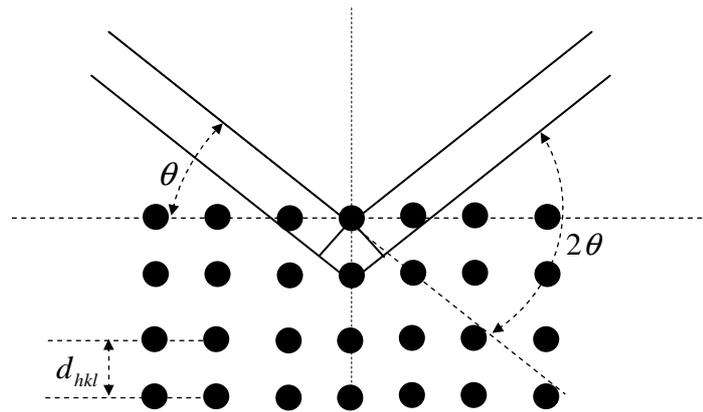


Figure V.30: représentation schématique de plans atomiques en positions de diffraction.

Le dispositif utilisé est un diffractomètre BRUKER AXS D8 ADVANCE (photographie de la Figure V.31) disponible au laboratoire Ex-LAMEC de l'université de Tizi-Ouzou. Le diffractomètre suit une géométrie de type Bragg Brentano.

Il est constitué d'une source de rayons X utilisant une anticathode de cuivre et émettant un faisceau de rayons X divergent, d'un monochromateur arrière en graphite permettant d'éliminer la radiation K_{β} du cuivre, et d'un détecteur permettant de recueillir les rayons diffractés par l'échantillon. La source et le détecteur sont situés sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. La source est fixe, alors que l'échantillon et le détecteur se déplacent aux vitesses angulaires respectives ω et 2ω . Ainsi, le détecteur, placé à un angle 2θ (θ étant l'angle de Bragg), enregistre les raies de diffraction obtenues sous un angle d'incidence égal à θ .



Figure V.31 : photographies (a) du diffractomètre BRUKER AXS D8 ADVANCE et (b) de l'ensemble source, détecteur et porte échantillon.

V.6.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB), généralement connu sous le nom de SEM (Scanning Electron Microscopy) est employé pour étudier la topographie, morphologie, composition élémentaire et l'orientation structurale des couches minces. Dans la langue de la microscopie électronique à balayage, la topographie signifie dispositions extérieures d'un objet ou "à quoi il ressemble". La morphologie signifie la forme, taille et arrangement des particules croissantes vers le haut. La figure V.32 montre un schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage classique.

Son principe consiste à mettre un échantillon sous vide, puis le bombarder avec un faisceau d'électrons énergétiques. Ce dernier est issu du canon d'électrons, passe à travers un système de lentilles électromagnétiques pour le focaliser et frappe la surface de l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés. En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et l'interaction électrons-matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus (Figure V.31). Des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. La résolution spatiale de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents ainsi que de la nature et de l'énergie des rayonnements choisis pour la formation de l'image.

Les électrons secondaires proviennent de l'arrachement des électrons par ionisation du faisceau direct. Ils sont issus de la couche superficielle de l'échantillon et possèdent une énergie faible permettant d'avoir des images de meilleures résolutions.

Les électrons rétrodiffusés, dûs eux aussi aux électrons accélérés dans la colonne du microscope ayant pénétré plus profondément dans l'échantillon, sont détectés à la sortie de

ce dernier. Du fait de leur grande énergie, les électrons rétrodiffusés proviennent d'une profondeur plus ou moins importante et la résolution de l'image sera moins importante que celle obtenue avec les électrons secondaires.

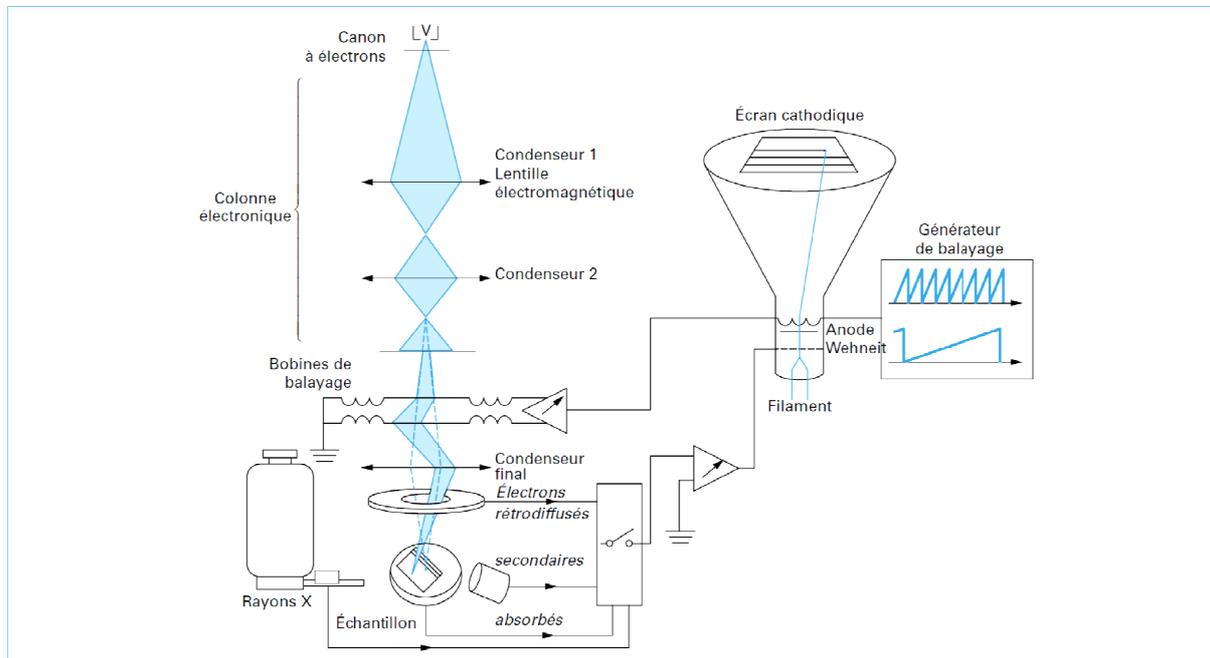


Figure V.31: Principe d'un microscope électronique à balayage [110]



Figure V.32: photographies du microscope électronique à balayage utilisé.

Conclusion

Compte tenu des faibles performances des cellules solaires organiques étudiées aux cours des vingt dernières années, l'élaboration de ces dispositifs constitue un problème complexe qui implique la disposition de compétences très diverses : chimie de synthèse, physico-chimie, science des matériaux, physique des solides technologies et caractérisation des composants, compréhension des effets d'interfaces électrodes couche active et la nanostructure du mélange de polymères utilisé.

Le choix de l'électrode transparente et l'utilisation de couches interfaciales entre la couche active et les électrodes peut contribuer à l'amélioration à la fois du rendement et de la stabilité de la cellule solaire. L'objectif du choix est de contribuer à l'amélioration du rendement de la conversion photovoltaïque en maximisant l'absorption de la couche photo-active, 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. Le problème que l'on rencontre avec les couches minces servant d'électrodes pour de nombreux dispositifs comme cellules solaires, est qu'elles doivent être à la fois conductrices et transparentes dans des bandes de régions spectrales adéquates pour leur utilisation.

Notre travail a porté sur la réalisation et la caractérisation des cellules solaires organiques. Nous avons dans la première partie élaboré des couches minces de TiO_2 et de SnO_2 dans le but d'étudier la possibilité de remplacer l'anode d'ITO et la couche interfaciale de PEDOT:PSS qui engendre la dégradation de l'électrode transparente par ces TCOs.

Les résultats obtenus ont montré que les films de TCOs élaborés présentent une transmission de 80% à 90% dans la gamme du visible, une structure poly-cristalline et une bonne conductivité électrique ainsi qu'un état de surface mieux que celui de l'ITO. L'application de SnO_2 et de TiO_2 élaborés est réalisée pour une structure conventionnelle $\text{SnO}_2/\text{PEDOT:PSS}/\text{P3HT:PCBM}/\text{LiF}/\text{Al}$, une structure inverse $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{PEDOT:PSS}/\text{P3HT:PCBM}/\text{MoO}_3/\text{Al}$ et $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{P3HT:PCBM}/\text{MoO}_3/\text{Al}$. Nous avons pu relier le résultats de rendement de conversion photovoltaïque aux propriétés optiques, électrique et morphologiques des films élaborés afin de montrer l'influence de choix de TCO qui représente l'électrode transparente ou celui inséré comme couche interfaciale sur le rendement de la cellule solaire.

Les résultats obtenus ont montré que les films élaborés par APCVD peuvent remplacer l'ITO dans l'utilisation comme anode dans l'application cellules solaires organiques et le PEDOT:PSS comme couche interfaciale. Les résultats obtenus ont montré aussi qu'une augmentation dans le rendement η est observée suite à l'insertion de la couche interfaciale de TiO_2 après le premier recuit. La valeur maximale du rendement, dans ce cas est de 1,46% , cette valeur est obtenue après 30 minutes de recuit à 140 °C. cette amélioration est reliée à l'amélioration du courant de court-circuit qui passe d'une valeur de 6,3 mA à une valeur de 8,5mA suite à l'amélioration de l'absorption dans la couche photo-active.

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 couche photo-active. Cette optimisation nous a amené à faire un choix adéquat des TCOs utilisés pour l'élaboration de ces électrodes tels que le SnO_2 et le ZnO . Ces TCO 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 TCO 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.

Pour mieux appréhender et aboutir à des résultats probants quant aux structures, les plus adaptées à servir comme cellules solaires organiques utilisant les TCO (SnO_2 , ZnO , ITO), nous avons réalisé une série de simulation.

Dans la première série de simulation; nous avons remarqué que les pertes en absorption dans l'électrode transparente sont plus importantes dans le cas d'utilisation de l'ITO par rapport aux cas d'utilisation du SnO_2 ou ZnO . Ce qui mène à dire que le SnO_2 et le ZnO peuvent être une solution alternative efficace pour l'utilisation de l'ITO dans les cellules solaires organiques.

La deuxième série de simulations montre que:

- en utilisant une structure à électrodes tri-couche on élimine considérablement l'absorption au niveau de l'anode contrairement au cas où nous utilisons une électrode classique (simple) à base de SnO_2 ou ZnO .
- plus on diminue l'épaisseur de la couche métallique plus on obtient une meilleur absorption dans la couche active et cela jusqu'à une épaisseur de 3 nm, mais dans ce cas on doit faire attention aux contraintes technologiques lors de la réalisation de cette couche métallique car pour une telle épaisseur Nous devons vraiment utiliser des techniques d'élaboration lourdes (couteuses). On doit tenir compte du fait qu'en diminuant l'épaisseur de la couche métallique la résistance carrée de celle-ci augmente.
- Le maximum d'absorption est décalé vers les longueurs d'ondes entre 750 et 800nm pour les épaisseurs > 3nm de la couche d'argent.

Le fait d'éviter les pertes en absorption dans l'électrode transparente et de concentrer la répartition spectrale de l'énergie dans la couche photo active et ça en faisant un bon choix du TCOs de base et de la couche métallique ainsi l'optimisation de leurs épaisseurs, offre à l'électrode tri-couche sa place dans l'utilisation dans les cellule solaires organiques afin d'améliorer le rendement de la conversion photovoltaïque en maximisant le rendement l'absorption dans la couche active. Il est très important aussi d'avoir des données sur les constantes optiques de chaque couches constituant la cellule solaire afin d'effectuer un bon choix de la structure.

En perspective, l'optimisation des paramètres expérimentaux dans l'utilisation d'une technique spécifique pour obtenir en pratique la cellule avec les dimensionnements des différents TCO (épaisseurs et propriétés optiques et électriques) sur la structure utilisée ce qui va permettre la réalisation d'un dispositif avec un rendement de conversion convenable et un prix acceptable.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] D. Muhlbachir, Comparative Study of the Electrochemical and the Optical Band Gap of Organic Semiconductors, thèse de doctorat, Université de Linz, (2002).
- [2] A.J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électronique, Techniques de l'ingénieur E1862 (2002).
- [3] G. Horowitz, Organic Field-Effect Transistors, *Adv. Mat.* **10** (1998) 365.
- [4] A. Miller, E. Abrahams, impurity conduction et low concentration, *Phys. Rev.* **120** (1960)745.
- [5] H. Bäessler, Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study, *Phys. Stat. Sol. B.* **175** (1993) 15.
- [6] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and M. G. van Munster, Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly(p-phenylene vinylene) *Phys. Rev. B.* **55** (1997) R656.
- [7] P. Renaud, Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier –Grenoble I,(2004).
- [8] M. R. Andersson, D. Selse, M. Berggren, H. Järvinen, T. Hjertberg, O.Inganäs, O. Wennerström, J-E. Österholm, Regioselective polymerization of 3-/4-octylthiophene with FeCl₃, *Macromolecules* **27** (1994) 6503-6506.
- [9] Bai Xu , Steven Holdcroft, Molecular control of luminescence from poly(3-hexylthiophenes), *Macromolecules.* **26** (1993) 4457–4460.
- [10] T.Wellinger, Efficiency improvements of P3HT :PCBM bulk heterojunction photovoltaic cells, thèse de doctorat, Université Karlsruh (TH), (2005).
- [11] V. Gernigon, Utilisation de copolymères à blocs dans les cellules solaires organiques : morphologie, transport de charges et conversion photovoltaïque, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2012).
- [12] Cecilia M Björström, Andrzej Bernasik, Jakub Rysz, Andrzej Budkowski, Svante Nilsson, Mattias Svensson, Mats R Andersson, Kjell O Magnusson, Ellen Moons, Multilayer formation in spin-coated thin films of low-bandgap polyfluorene:PCBM blends , *J. Phys. Condens. Matter,* **17** (2005) L529-L534 .
- [13] P. Vanlaekea, A. Swinnenb, I. Haeldermansb, G. Vanhoylandb, T. Aernoutsa, D. Cheynsa, C. Deibela, J. D'Haena, P. Heremansa, J. Poortmansa and J.V. Mancaa, P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics , *Solar Energy Materials and Solar Cells,* **90** (2006) 2150-2158.

- [14] B. Boudjeema, G. Guillaud, M. Gamoudi, M. Maitrot, J.-J. André, M. Martin, J. Simon, Characterization of metallophthalocyanine-metal contacts: Electrical properties in a large frequency range, *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 2323.
- [15] Allen J. Twarowski and A. C. Albrecht, Depletion layer studies in organic films: Low frequency capacitance measurements in polycrystalline tetracene, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 2255.
- [16] S. K. Hau, H.-L. Yip, and K.-Y. Jen, A review on the development of the inverted polymer solar cell architecture, *Polymer Reviews.* **50** (2010) 471-510.
- [17] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, For the bright future - Bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4 %, *Advanced Materials.* **22** (2010) E 135-138.
- [18] Yuan Li, Huihui Huang, Mingjun Wang, Wanyi Nie, Wenxiao Huang, Guojia Fang, David L. Carroll, Spectral response of fiber-based organic photovoltaics *Solar Energy Materials and Solar Cells* **98** (2012) 273–276.
- [19] J.-M. Nunzi, Organic photovoltaic materials and devices, *C. R. Physique* **3** (2002) 523–542
- [20] R. Bettignies, cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués, thèse de doctorat, Université d'Angers, (2003).
- [21] C.J. Brabec, N. Serdar Sariciftci and Jan C. Hummelen, Plastic Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, **11**(2001) 15–26,
- [22] S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, M. Schwoerer, Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes, *Synthetic Metals.* **54** (1993) 427-433.
- [23] W. Rieß, S. Karg, V. Dyakonov, M. Meier, M. Schwoerer, Electroluminescence and photovoltaic effect in PPV Schottky diodes, *Journal of Luminescence.* **60–61** (1994) 906–911.
- [24] H. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. Stolka, *Synth. Met.*, Photovoltaic and photoconductive properties of aluminum/poly(p-phenylene vinylene) interfaces. **62** (1994) 265-271.
- [25] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene, *Science.* **258** (1992) 1474.
- [26] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cells, Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science.* **270** (1995) 1789.
- [27] S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells, *Thin Solid Films.* **111** (1984) 93.
- [28] S. Glenis, G. Tourillon, Photoelectrochemical properties of thin films of polythiophene and derivatives: Doping level and structure effects, F. Garnier, *Thin Solid Films.* **122** (1984) 9.
- [29] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene, *Thin Solid Films.* **139** (1986) 221.
- [30] L. Sicot, Etude et réalisation de cellules photovoltaïques en polymère, thèse de doctorat Université de Paris-sud, (1999).

- [31] Frederik C. Krebs, Jan Alstrup, Holger Spanggaard, Kaj Larsen, Esben Kold, Production of large-area polymer solar cells by industrial silk screen printing, lifetime considerations and lamination with polyethyleneterephthalate, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*. **83** (2006) 293.
- [32] Maher Al-Ibrahim, H. Klaus Roth, and Steffi Sensfuss, Efficient large-area polymer solar cells on flexible substrates, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 1481.
- [33] Maher Al-Ibrahim, H.-Klaus Roth, Uladzimir Zhokhavets, Gerhard Gobsch, Steffi Sensfuss, Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **85** (2005) 13-20.
- [34] Jao van de Lagemaat, Teresa M. Barnes, Garry Rumbles, Sean E. Shaheen, Timothy J. Coutts, Chris Weeks, Igor Levitsky, Jorma Peltola, and Paul Glatkowski, Organic solar cells with carbon nanotubes replacing In₂O₃:Sn as the transparent electrode, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 233503.
- [35] Michael W. Rowell, a Mark A. Topinka, and Michael D. McGeheea, Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 233506.
- [36] Bjørn Winther-Jensen, Frederik C. Krebs, High-conductivity large-area semi-transparent electrodes for polymer photovoltaics by silk screen printing and vapour-phase deposition. *Solar energy materials and solar cells* **90** (2006) 123-132.
- [37] Yuan Li, Huihui Huang, Mingjun Wang, Wanyi Nie, Wenxiao Huang, Guojia Fang, David L. Carroll, Spectral response of fiber-based organic photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol.* **98** (2012) 273–276.
- [38] H. Kanaan, Spectroscopie d'électro-absorption appliquée aux diodes électroluminescentes (OLEDs) et aux cellules photovoltaïques (OPVs) , thèse de doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier (2009).
- [39] H. Derbal, Cellules solaires photovoltaïques plastiques nanostructurées, thèse de doctorat , Université d'Angers (2009).
- [40] M. Manceau , Impact de la lumière sur la couche active des cellules photovoltaïques organiques , thèse de doctorat Université de Blaise Pascal (2009).
- [41] G.Brabec, Padinger, Fromherz, Hummelen, Badt, Schindler, Sariciftci, The interplay of efficiency and morphology in photovoltaic devices based on interpenetrating networks of conjugated polymers with C60 , *Synthetic Metals*. **118** (2001) 1-9.
- [42] J.Girolamo, Architectures hybrides auto-assemblées à base de systèmes polyconjugués et de nanocristaux de semi-conducteurs pour le photovoltaïque plastique, thèse de doctorat Université de Joseph Fourier (2007).
- [43] Youngkyoo Kim, Steffan Cook, Sachetan M. Tuladhar, Stelios A. Choulis, Jenny Nelson, James R. Durrant, Donal D. C. Bradley, Mark Giles, Iain McCulloch, Chang-Sik Ha and Moonhor Ree, A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells, *Nature Materials*. **5** (2006) 197 - 203.
- [44] Urien, M. et al , Effect of the regioregularity of poly(3-hexylthiophene) on the performances of organic photovoltaic devices, *Polymer International*. **57** (2008) 764-769.

- [45] : Li, G. Shrotriya, V.Huang, J.Yao, Y.Moriarty, T.Emery, K.Yang , High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nature Materials*. **4** (2005) 864-868.
- [46] : R. Reyes, M. Kim, K. Dewald, J. Lopez-Sandoval, R. Avadhanula, A. Curran, S.Carroll, Meso-Structure Formation for Enhanced Organic Cells *Organic Letters*. **7** (2005) 5749-5752.
- [47] M. Lijgdlund and J. L. Brkdas, Electronic Structure of processable conducting polymers, *J. Chem. Phys.* **101** (2004) 4357.
- [48] K. Norrman , N.B. Larsen, F.C. Krebs, Lifetimes of organic photovoltaics: Combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **90** (2006) 2793–2814.
- [49] D.Gao, C60:LiF hole blocking layer for Bulk-Heterojunction solar cells , thèse de doctorat, University of Toronto (2010).
- [50] : L. H. Nguyen, H .Hoppe, T. Erb, S. Günes, G .Gobsch, N. S .Sariciftci, Effects of annealing on the nanomorphology and performance of poly(alkylthiophene):fullerene bulk-heterojunction solar cells, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 1071-1078.
- [51] : H. Ma, H.L. Yip, F. Huang, and A. K.Y. Jen, Interface engineering for organic electronics, *Advanced Functional Materials*, **20** (2010) 1-18.
- [52] D. Hatem, M. S. Belkaid, SnO₂ Thin Films Prepared by APCVD for Organic Solar Cells Application, *Advanced Materials Research*. **685** (2013) 166-173.
- [53] R. Karşlıoğlu, M.Uysal,H.Akbulut, The effect of substrate temperature on the electrical and optical properties of nanocrystalline tin oxide coatings produced by APCVD, *Journal of Crystal Growth*, **327** (2011) 22–26.
- [54] R.Y. Korotkov, P. Ricou, A.J.E. Farran, Preferred orientations in polycrystalline SnO₂ films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. **502** (2006) 79 – 87.
- [55] K. Lagha , M.S. Belkaid , L. Escoubas , M. Pasquinelli , Elaboration of heterojunction solar cells by the deposit of tin oxide thin films on silicon by APCVD, *Thin Solid Films*. **518** (2009) 1218–1221.
- [56] K. Medjnoun, M.S.Belkaid, D. Hatem, Ou. Boudia and L.Chibane, Récents Progrès en Génie des Procédés – Numéro 101 – 2011, 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France.
- [57] O. Culha, M. F. Ebeoglugil, I. Birlik, E. Celik , M. Toparli, Synthesis and characterization of semiconductor tin oxide thin films on glass substrate by sol-gel technique, *Journal of sol-gel science and technology*. **51** (2009) 32-41.
- [58] K. Lagha-Menouer, Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD, thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou (2011).
- [59] Ahmed. S.k.F. , Khan.S, Ghosh .P.K., Mitra .M.K and Chattopadhyay K.K, Effect of Al doping on the conductivity type inversion and electro-optical properties of SnO₂, thin films synthesized by sol-gel, *J Sol-Gel Sci Techn*, **39** (2006) 241–247.

- [60] O. Culha, M.F. Ebeoglugil, I. Birlik, E. Celik, M. Toparli, Synthesis and characterization of semiconductor tin oxide thin films on glass substrate by sol–gel technique *J Sol-Gel Sci Technol.* **51** (2009) 32–41.
- [61] L. Clement ,F. Ismael, l.Reyes, j.L.solis, R.Juan, E.Walter, J.C.Roberto, SnO₂ thin films prepared by a spray- gel pyrolysis: influence of sol properties on films morphologies, *Thin solid films.* **516** (2007) 25-33.
- [62] C.Saji, Effect of substrat temperature on structural, optical and electrical properties of spray pyrolytically grown nanocrystalline SnO₂ thin films, *phys.stat.sol.* **204** (2007) 3305-3315.
- [63] K.Medjnoun, M.S Belkaid, D.Hatem, O.Boudia, L.Chibane, Elaboration et etudes des couches minces de SnO₂ obtenu par Sol-Gel: Application photovoltaïque, proceeding of ICEO'11 Conférence, (2011) 318-321.
- [64] P.Evans, M-E.Pemble, D-W.Sheel, precursor-directed control of crystalline type in atmospheric pressure CVD Growth of TiO₂ on stannless Steel, *Chem.Mater.* **18** (2006) 5750-5757.
- [65] A. Merouani and H. Amardjia-Adnani, Spectroscopic FT-IR Study of TiO₂ Films Prepared by Sol-Gel Method, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology.* **6** (2008) 151-154.
- [66] M.M.Hasan, AS.M.A.Haseeb, R.Saidur, and H.H. Masjuki, Effect of Annealing Treatment on Optical Properties of Anatase TiO₂ Thin Films, *Proceedings of World Academy of Sciences, Engineering and Technology (WASET).* **30** (2008) 1307-68840.
- [67] S.Alem-Boudjemline, Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques. Thèse de doctorat . Université Paris XI Orsay,(2004).
- [68] B. Brousse, réalisation et caractérisation des cellules solaires organiques obtenues par dépôt physique, thèse de doctorat Université Limoges (2004).
- [69] S.Sensfuss,M. Al-Ibrahim,optoelectronic proprties of conjugated polymere/fullerene binary pairs with variety of LUMO level differences, *Organic Photovoltaics Mechanisms, Materials, and Devices* Edited by Niyazi Serdar Sariciftci and Sam-Shajing, Sun CRC Press (2005), ISBN: 978-0-8247-5963-6.
- [70] D. Hatem, F. Nemmar et M.S. Belkaid, Cellules solaires organiques: choix des matériaux, structures des dispositifs et amélioration du rendement et de la stabilité, *Revue des Energies Renouvelables.* **12** (2009) 77 – 86 .
- [71] F.B. Nemmar, Etude et réalisation des cellules solaires photovoltaïquesà base de matériaux organiques. ,thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou (2013).
- [72] János Szanyi, The origin of haze in CVD tin oxide thin films, *Applied Surface Science.* **185** (2002) 161-171.
- [73] M.G. Mason, L.S. Hung, C.W. Tang, S.T. Lee, K.W. Wong, M. Wang, Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 1688-1692.

- [74] Q. Toan Le, F. Nuesch, L.J. Rothberg, E.W. Forsythe, Y. Gao, Photoemission study of the interface between phenyl diamine and treated indium–tin–oxide, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1357-1359
- [75] C.D. Williams, R. Ovalle Robles, M. Zhang, S. Li, R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, Multiwalled carbon nanotube sheets as transparent electrodes in high brightness organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 183506.
- [76] J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, E. Vick, D. Temple, Highly flexible transparent electrodes for organic light-emitting diode-based displays, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 3450-3452.
- [77] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, S. Yoo, Interface modification of ITO thin films: organic photovoltaic cells, *Thin Solid Films* **445**, 342-352 (2003).
- [78] B. Johnev, K. Fostiropoulos, Zinc-phthalocyanine-tetraphosphonic acid as a novel transparent conducting-oxide passivation for organic photovoltaic devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** (2008) 393-396.
- [79] L. Cattin, F. Dahou, Y. Lare, M. Morsli, R. Tricot, S. Houari, A. Mokrani, K. Jondo, A. Khelil, K. Napo, J.C. Bernède, MoO₃ surface passivation of the transparent anode in organic solar cells using ultrathin films, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 034507.
- [80] E.J.J. Martin, M. Yan, M. Lane, J. Ireland, C.R. Kannewurf, R.P.H. Chang, Properties of multilayer transparent conducting oxide films, *Thin Solid Films.* **461** (2004) 309
- [81] J. A. Jeong, H. K. Kim, Low resistance and highly transparent ITO–Ag–ITO multilayer electrode using surface plasmon resonance of Ag layer for bulk-heterojunction organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* **93** (2009) 1801-1809.
- [82] A. Klöppel, W. Kriegseis, B.K. Meyer, A. Scharmann, C. Daube, J. Stollenwerk, J. Trube, Dependence of the electrical and optical behaviour of ITO–silver–ITO multilayers on the silver properties, *Thin Solid Films.* **365** (2000) 139 -146.
- [83] K.H. Choi, J.Y. Kim, Y.S. Lee, H.J. Kim, ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode, *Thin Solid Films.* **341** (1999) 152-155.
- [84] M. Fahland, P. Karlsson, C. Charton, Low resistivity transparent electrodes for displays on polymer substrates, *Thin Solid Films.* **392** (2001) 334-337.
- [85] Y. S. Park, K. H. Choi, H. K. Kim, *J. Phys.*). Room temperature flexible and transparent ITO/Ag/ITO electrode grown on flexible PES substrate by continuous roll-to-roll sputtering for flexible organic photovoltaics, *D: Appl. Phys.* **42** (2009) 235109.
- [86] C. Guillen, J. Herrero, Transparent conductive ITO/Ag/ITO multilayer electrodes deposited by sputtering at room temperature, *Optics Communications.* **282** (2009) 574–578.
- [87] Jay Lewis, Sonia Grego, Babu Chalamala, Erik Vick, and Dorota Temple, Highly flexible transparent electrodes for organic light-emitting diode-based displays, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 3450.

- [88] , Y.S. Kim, J.H. Park, Daeil Kim, Influence of Au underlayer thickness on the electro-optical properties of ITO/Au layered films deposited by magnetron sputtering on unheated polycarbonate substrates, *Vacuum*. **82** (2008) 574–578.
- [89] Y.S. Kim, J.H. Park, D.H. Choi, H.S. Jang, J.H. Lee, H.J. Park, J.I. Choi, D.H. Ju, J.Y. Lee, Daeil Kim, ITO/Au/ITO multilayer thin films for transparent conducting electrode applications, *Applied Surface Science*. **254** (2007) 1524–1527.
- [90] D. Kim, Low temperature deposition of transparent conducting ITO/Au/ITO films by reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science*. **256** (2010) 1774–1777.
- [91] H.J. Park, J.H. Park, J.I. Choi, J.Y. Lee, J.H. Chae, D. Kim, Fabrication of transparent conductive films with a sandwich structure composed of ITO/Cu/ITO. **83** (2009) 448–450.
- [92] J.H. Chae, D. Kim, Effect of the Cu underlayer on the optoelectrical properties of ITO/Cu thin films, *Renewable Energy*. **35** (2010) 314–317.
- [93] B. Bendre, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, J. Stollenwerk , Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films, *Thin Solid Films* **326** (1998) 67-71.
- [94] J.C. Kim, C.H. Shin, C.W. Jeong, Y.J. Kwon, J.H. Park, Daeil Kim, Investigation of conductive and transparent ITO/Ni/ITO multilayer films deposited by a magnetron sputter process, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **268** (2010) 131–134.
- [95] Yung-kuo Lim (Editor), Problems and solutions on electromagnetism, World Scientific, Singapore, (1993), ISBN:981-02-0625-9.
- [96] <http://www.ece.nus.edu.sg/stfpage/elehht/Teaching/EE4101/Lecture%20Notes/Revision%20of%20Plane%20Wave%20Propagation.pdf>
- [97]. M. Chakaroun. Évaluation de nouveaux concepts d'encapsulation de cellules solaires organiques pour l'amélioration de leur durée de vie, thèse de doctorat, Université de Limoges (2010).
- [98] D.R. Sahu, S.Y. Lin, J.L. Huang, ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode, *Applied Surface Science*. **252** (2006) 7509–7514.
- [99] D.R. Sahu, J.L. Huang, Design of ZnO/Ag/ZnO multilayer transparent conductive films, *Materials Science and Engineering B* **130** (2006) 295–299.
- [100] D.R. Sahu, J.L. Huang, High quality transparent conductive ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited at room temperature, *Thin Solid Films*. **515** (2006) 876–879.
- [101] Y. Li, Three Dimensional Solar Cells Based on Optical Confinement Geometries, Springer, (2012), ISBN: 978-1-4614-5698-8.
- [102] J. B. Pendry, Calculating Photonic Band Structure, *J. Phys. : Condens Matter*. **8** (1996)1085.
- [103] A. L. Reynolds, Translight Software Manual, University of Glasgow,(2000).
- [104] F. Richter, M. Florian, and K. Henneberger, Poynting's theorem and energy conservation in the propagation of light in bounded media, *Epl*. **81** (2008) 67006.

- [105] : D. Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning, J. Appl. Phys, **49** (1978) 3993.
- [106] : A. Vapaille, R. Castagne, dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs, Edition Dunod (1990), ISBN 2-04-016522-3.
- [107] H. Moualkia, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS), thèse de doctorat en science université Mentouri – Constantine, (2010).
- [108] C. Gümü , O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. **8** (2006) 299 - 303.
- [109] <http://cmi.epfl.ch/metrology/files/Sopra%20GES%205E/Fondamentaux-7-Ellipsometrie.pdf>
- [110] www.techniques-ingenieur.fr, Réf. Internet : 42387.

