

*Université de Limoges*

*ED 610 - Sciences et Ingénierie des Systèmes, Mathématiques, Informatique (SISMI)  
XLIM UMR CNRS 7252*

*Thèse pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Limoges  
Electronique des hautes fréquences, photonique et systèmes*

Présentée et soutenue par

*Malika CHALH*

*Le 5 juin 2018*

*Elaboration, caractérisation et modélisation optique d'électrodes  
transparentes intégrant des nanofils d'Ag pour des applications solaires*

*Thèse dirigée par Bruno LUCAS et Sylvain VEDRAINE*

*JURY :*

*Rapporteurs*

*Mme. Laurence VIGNAU, Professeur des Universités, IMS, Université de Bordeaux 1*

*Mme. Linda CATTIN, Maître de conférences, HDR, IMN, Université de Nantes*

*Examineurs*

*Mme. Valérie MADRANGEAS, Professeur des Universités, Xlim, Université de Limoges*

*M. Philippe TORCHIO, Maître de Conférences-HDR, IM2NP, Université d'Aix-Marseille*

*M. Bernard RATIER, Professeur des Universités, Xlim, Université de Limoges*

*M. Bruno LUCAS, Maître de Conférence-HDR, Xlim, Université de Limoges*

*Invité*

*M. Sylvain VEDRAINE, Maître de Conférences, Xlim, Université de Limoges*





## **Remerciements**

*Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'équipe ELITE de l'axe RF-ELITE au laboratoire XLIM de l'université de Limoges. Je tiens à exprimer mes remerciements au Professeur Bernard RATIER à la tête de l'équipe ELITE. Je le remercie pour sa gentillesse et ses conseils précieux.*

*J'adresse principalement mes profonds remerciements à mes encadrant M. Sylvain Vedraine Maître de Conférences et M. Bruno LUCAS Maître de Conférences-HDR à l'université de Limoges, qui ont toujours été présent pour me conseiller et me guider sur les directions à prendre tout au long de ces années de thèse. Je leur remercie également de leur gentillesse et leur disponibilité. Je leur suis très reconnaissante de s'être beaucoup investi pour la mise en valeur de mes travaux de thèse. Je vous remercie également pour la liberté que vous m'avez donnée en me faisant l'honneur de me confier plusieurs responsabilités. Je vous remercie également d'être compréhensifs et de m'avoir soutenu dans les moments difficiles.*

*Je tiens également à remercier tous les Maîtres de conférences de l'équipe de ELITE : Rémi ANTONY, Johann BOUCLE et Thierry TRIGAUT pour leur aide et leur gentillesse et leur implication dans l'organisation et le fonctionnement du laboratoire pour que chacun travaille dans des bonnes conditions.*

*Je voudrais remercier Mme. Laurence VIGNAU, Professeur à l'université de Bordeaux 1, Mme. Linda CATTIN Maître de Conférences-HDR à l'université de Nantes, M. Philippe TORCHIO Maître de Conférences-HDR à l'université de d'Aix-Marseille, Mme. Valérie MADRANGEAS Professeur à l'université de Limoges d'avoir accepté d'être dans le jury de ma thèse.*

*Un grand merci à M. Philippe TORCHIO, à Kekeli David N'KOUNOU, à Adrien BOU pour les travaux productifs sur les cellules organiques plasmoniques et les électrodes TAT dans le cadre d'une collaboration entre l'IM2NP et XLIM.*

*J'exprime mes remerciements également à mes collègues doctorants, post-doctorants : ADITI TOSHNIWAL, Fatima ALZOHBI, Hesham HAWASHIN, Youssef JOUANE, pour leur support, leur soutien et leur bonne humeur qui apportent beaucoup à l'ambiance du laboratoire. A Mahfoudh RAISSI pour ses conseils sur les nanofils d'argent, Salim FERHAT, Bilel LOUAHEM M'SABAH et Alexandre GHENO et sans oublier une personne que j'apprécie : Anthony BARBOT pour son soutien et ses conseils.*

*Je souhaite également remercier Marie-Laure GUILLAT et Nicolas PAROU pour leurs précieux services, leur gentillesse et leur disponibilité.*

*Je tiens à remercier la Région Limousin pour le financement de cette thèse.*

*Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagné tout au long de ces années. Je suis redevable à mes parents pour leur soutien moral et matériel et leur confiance en moi, je remercie mes frères, mes sœurs, mes cousins et mes cousines pour leur soutien dans les moments les plus difficiles. J'ai une pensée toute particulière à mon oncle HAMDAOUI Houssine que j'aime trop et que je souhaitais qu'il soit présent le jour de ma soutenance mais malheureusement le cancer ne m'a pas donné cette opportunité.*

*Un bon travail de thèse ne se réussit jamais si on n'est pas bien entouré, je tiens à remercier ma sœur, ma moitié Fedwa OUSLIMANE qui a été toujours à mes côtés pour me supporter dans les moments les plus difficiles de ma vie, je t'aime ma belle, tu étais toujours là pour m'écouter, pour me conseiller, tu m'as toujours offert des sourires quand j'en avais besoins, tu as été toujours fière de moi et tu m'as fait confiance et tu voulais toujours me voir avec plein de résultats. J'espère te voir dans les très bonnes positions et en plein bonheur avec ta petite famille (Samy et Jaouad). Je te remercie mille fois parce que tu as ravivé ma flamme et t'as rallumé ma lumière éteinte après les problèmes que j'ai vécus.*

*Je tiens également à remercier mes amies : Fatima Zahra BERRICHE pour les moments passés à Paris et les conversations par téléphone (optimisme et pessimisme hahahah) et toutes mes félicitations Docteur. Ghizlane AARAB pour les discussions pertinentes, pour tes conseils ma belle pour le temps que t'as consacré pour me rassurer.*

*Je finis par remercier mes amies : Mouna MERNISSI, Fatima Zahra SERJI, Sanae HAMOURI pour leur support, leur encouragement.*

*Enfin, mes remerciements vont à Mark Zuckerberg qui m'a fait connaître Malika CHATER la fille la plus gentille et la plus serviable, merci beaucoup ma petite pour tes douas et tes mots doux.*

## LISTE DES ABRÉVIATIONS SIGLES ET ACRONYMES

<i>Abréviation</i>	<i>Nom complet</i>
<b>A</b>	Matériau accepteur d'électrons
<b>AAA</b>	AZONPs/ANWs/AZONPs
<b>AFM</b>	Microscope à Force Atomique
<b>AgNWs</b>	Nanofils d'Argent
<b>AM1.5</b>	Masse d'air 1.5
<b>AZO</b>	ZnO :Al ZnO dopé Aluminium
<b>BC</b>	Bande de Conduction
<b>BV</b>	Bande de Valence
<b>D</b>	Matériau donneur d'électrons
<b>E<sub>A</sub></b>	Affinité électronique
<b>EQE</b>	External Quantum Efficiency (rendement quantique externe)
<b>ETL</b>	Electron- Transporting Layer (les couches transport d'électrons)
<b>FDTD</b>	Finite Difference Time Domaine
<b>FF</b>	Facteur de Forme
<b>HTL</b>	Hole-Transporting Layer (couches transport de trous)
<b>IQE</b>	Internal Quantum Efficiency (rendement quantique interne)
<b>ITO</b>	Indium Tin Oxide (oxyde d'indium dopé étain)
<b>J<sub>cc</sub></b>	Densité de courant de Court-Circuit
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MEH-PPV</b>	Poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
<b>MoO<sub>3</sub></b>	Oxyde de molybdène
<b>NPs</b>	Nanoparticules
<b>NTC</b>	Nanotube de Carbone
<b>OMO</b>	Oxyde/Métal/Oxyde
<b>OPV</b>	Organic PhotoVoltaics (Photovoltaïque organique)
<b>OLED</b>	Diode électroluminescente organique
<b>PCBM</b>	[6,6]-phényl-C61 -butanoate de méthyle
<b>PCDTBT</b>	Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole]
<b>PEDOT:PSS</b>	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène): poly(styrène sulfonate)
<b>PTB7</b>	Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl})
<b>P3HT</b>	Poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl)
<b>RMS</b>	Root Mean Square
<b>R<sub>s</sub></b>	Serie Resistance
<b>R<sub>sh</sub></b>	Shunt Resistance
<b>V<sub>oc</sub></b>	Tension de Circuit Ouvert
<b>ZAZ</b>	ZnONPs/ANWs/ZnONPs
<b>φ<sub>m</sub></b>	Flux de puissance
<b>σ<sub>DC</sub>/σ<sub>op</sub></b>	Figure de mérite

## Table des matières

---

Table des matières.....	iv
Table des illustrations .....	x
Table des tableaux.....	xv
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Contexte et état de l'art des électrodes transparentes pour cellules photovoltaïques organiques .....	7
I.1. Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques .....	9
I.1.1. Bref historique du photovoltaïque (PV) .....	9
I.1.2. Les cellules photovoltaïques organiques .....	12
I.1.2.1. Introduction.....	12
I.1.2.2. Notions fondamentales sur les cellules solaires organiques .....	13
I.1.2.2.1. Les polymères $\pi$ -conjugués .....	13
I.1.2.2.2. Les petites molécules .....	15
I.1.2.2.3. Le spectre solaire .....	15
I.1.2.3. Le principe de fonctionnement des cellules solaires organiques .....	17
I.1.2.3.1. Absorption des photons .....	19
I.1.2.3.2. Création des excitons (paire électron-trou) .....	19
I.1.2.3.3. Diffusion des excitons .....	20
I.1.2.3.4. Dissociation des excitons.....	20
I.1.2.3.5. Transport et collecte des charges .....	21
I.1.2.4. Etat de l'art des cellules solaires organiques .....	22
I.1.2.4.1. La structure bicouche ou planaire : .....	22
I.1.2.4.2. La structure à hétérojonction en volume ou à réseau interpénétré : .....	23
I.1.2.5. Architecture directe/inverse des cellules solaires organiques.....	24
I.2. Les électrodes transparentes et leurs applications dans des cellules solaires organiques.....	26
I.2.1. Introduction .....	26
I.2.2. Alternatives à l'ITO : .....	28
I.2.2.1. Les polymères conducteurs.....	28
I.2.2.2. Le graphène.....	29
I.2.2.3. Les nanotubes de carbones :.....	30

I.2.2.4.	Les grilles métalliques .....	31
I.2.2.5.	Les nanofils métalliques .....	32
I.2.2.6.	Les électrodes multicouches .....	33
I.3.	Conclusion .....	35
Chapitre II : Elaboration des électrodes transparentes multicouches intégrant des nanofils d'argent..... 37		
II.1.	Etat de l'art des électrodes multicouches à base de nanofils d'argent.....	39
II.2.	Elaboration et caractérisations optique et électrique d'électrodes multicouches intégrant des nanofils d'argent (ZnO NPs/AgNWs/ZnO NPs) .....	42
II.2.1.	Les techniques d'élaboration et de caractérisation.....	42
II.2.1.1.	Exemples de procédés de dépôt de nanofils d'argent (AgNWs) .....	42
II.2.1.2.	Méthode de dépôt par spin-coating .....	42
II.2.1.3.	Caractérisations des électrodes - Figure de mérite.....	43
II.2.2.	Elaboration et caractérisations des électrodes multicouches de type ZnO NPs/AgNWs/ZnO NPs (ZAZ) .....	44
II.2.2.1.	Propriétés optiques et électriques des nanofils d'argent .....	45
II.2.2.2.	L'oxyde de zinc (ZnO).....	48
II.2.2.3.	Caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des électrodes ZAZ	50
II.2.2.3.1.	Optimisation de la couche de ZnONPs-I (côté substrat) dans la structure Verre/ZnONPs-I/AgNWs/ZnONPs-S (40nm).....	50
II.2.2.3.2.	Optimisation de la couche de ZnONPs-S dans la structure ZnONPs-I (11 nm) /AgNWs/ZnONPs-S .....	52
II.3.	Elaboration et caractérisation des électrodes multicouches de type AZO/AgNWs/AZO .....	57
II.3.1.	L'oxyde de zinc dopé aluminium (AL : ZnO, AZO) .....	57
II.3.2.	Caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des électrodes AAA	59
II.3.2.1.	Optimisation de la couche inférieure d'AZO NPs-I dans la structure Verre/AZO NPs-I(x nm)/AgNWs/AZO NPs-S(31 nm).....	60
II.3.2.2.	Optimisation de la couche supérieure d'AZO NPs-S dans la structure Verre/AZO NPs-I (20 nm)/AgNWs/AZO NPs-S(x nm).....	62
II.4.	Elaboration et caractérisation des électrodes multicouches de type WO <sub>3</sub> /AgNWs/WO <sub>3</sub> .....	66
II.4.1.	L'oxyde de tungstène WO <sub>3</sub> .....	66
II.4.2.	Caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des électrodes WAW	68



II.4.2.1. Optimisation de la couche inférieure de WO <sub>3</sub> NPs-I dans la structure Verre/WO <sub>3</sub> NPs -I/AgNWs/WO <sub>3</sub> NPs -S.....	68
II.4.2.2. Optimisation de la couche supérieure de WO <sub>3</sub> NPs-I dans la structure Verre/WO <sub>3</sub> NPs -I/AgNWs/WO <sub>3</sub> NPs -S.....	70
II.5. Bilan.....	74
II.6. Conclusion.....	77
Chapitre III : Intégration d'électrodes multicouches dans des cellules organiques .....	79
III.1. Introduction :.....	81
III.1.1. Structure d'une cellule OPV inversée .....	81
III.2. Intégration des électrodes ZnONPs/AgNWs/ZnONPs (ZAZ) comme cathode dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : PCBM .....	85
III.2.1. Calcul de flux de puissance avec des électrodes transparentes pour des cellules solaires .....	85
III.2.2. Intégration des électrodes ZAZ dans des cellules à base de P3HT: PCBM... 86	
III.2.2.1. Evolution des performances photovoltaïques avec la variation de l'épaisseur de la couche inférieure de ZnONPs (ZnONPs-I) dans la structure Verre/ZnONPs-I/AgNWs/ZnONPs-S (40nm) .....	86
III.2.2.2. Evolution des performances photovoltaïques avec la variation de l'épaisseur de la couche supérieure de ZnONPs (ZnONPs-S) dans la structure Verre/ZnONPs-I (11nm)/AgNWs/ZnONPs-S .....	90
III.2.2.3. Travail de sortie et EQE.....	93
III.2.2.4. Conclusion .....	95
III.3. Intégration des électrodes ZnONPs (11nm)/AgNWs/ZnONPs (11nm) (ZAZ) dans des cellules solaires organiques à base de PTB7:PC <sub>70</sub> BM.....	96
III.3.1. Choix de l'épaisseur des couches de ZnONPs des électrodes ZAZ.....	96
III.3.2. Vers l'intégration des électrodes ZAZ dans des cellules OPV à base de PTB7 :PC <sub>70</sub> BM.....	98
III.3.2.1. Modification de la couche transporteuse de trous.....	98
III.3.2.2. Intégration d'une électrode ZAZ dans une cellule solaire à base de PTB7 :PC <sub>70</sub> BM.....	99
III.3.2.3. Evolution en fonction du temps des cellules à base de PTB7:PC <sub>70</sub> BM intégrant les électrodes ZAZ.....	102
III.4. Intégration des électrodes AZONPs/AgNWs/AZONPs (AAA) comme cathode dans des cellules solaires organiques à base de PTB7 : PC <sub>70</sub> BM.....	104
III.4.1. Choix des épaisseurs de la couche d'AZONPs des électrodes AAA pour les intégrer dans des cellules OPV .....	104

III.4.2.	Intégration des électrodes AAA dans des cellules OPV à base de PTB7 :PC <sub>70</sub> BM .....	105
III.5.	Conclusion .....	109
Chapitre IV : Modélisation des propriétés optiques des AgNWs via la méthode FDTD .....		111
IV.1.	Introduction.....	113
IV.2.	La méthode FDTD .....	114
IV.2.1.	Définition et description de la méthode FDTD .....	114
IV.2.2.	La stabilité numérique .....	116
IV.2.3.	Les conditions aux limites .....	118
IV.2.4.	Les constantes optiques des matériaux utilisés dans cette étude .....	119
IV.2.4.1.	Le substrat .....	119
IV.2.4.2.	L'électrode transparente.....	120
IV.2.4.3.	La couche d'interface (ETL).....	121
IV.2.4.4.	La couche active organique.....	121
IV.2.4.5.	La couche d'interface (HTL) .....	122
IV.2.4.6.	L'électrode métallique .....	123
IV.3.	Etude de l'effet plasmonique .....	123
IV.3.1.	La résonance plasmonique.....	123
IV.3.2.	Quelques notions fondamentales sur la résonance plasmonique.....	124
IV.4.	Modélisation du comportement optique d'un nanofil d'argent .....	127
IV.4.1.	Modèle numérique utilisé .....	127
IV.4.2.	Influence du diamètre du nanofil d'argent.....	129
IV.4.3.	Influence du milieu environnant.....	131
IV.4.4.	Influence de la polarisation.....	133
IV.5.	Modélisation des nanofils d'argent périodiques sur verre .....	134
IV.5.1.	Modèle numérique utilisé .....	134
IV.5.2.	Influence du diamètre sur un substrat.....	136
IV.5.3.	Influence de la période entre les nanofils .....	137
IV.6.	Modélisation des électrodes tricouches de type ZAZ [211] .....	138
IV.6.1.	Modèle numérique .....	138
IV.6.2.	Etude numérique des propriétés optiques de l'électrode ZAZ .....	140
IV.6.3.	Etude de l'effet de la polarisation .....	142
IV.6.4.	Modélisation d'une cellule solaire organique intégrant l'électrode ZAZ.....	143

IV.7.	Modélisation d'un réseau semi-aléatoire de nanofils d'argent .....	147
IV.7.1.	Description du modèle numérique.....	147
IV.7.2.	Modélisation d'une électrode ZAZ avec un réseau semi-aléatoire d'AgNWs 151	
IV.7.3.	Comparaison entre les modélisations des électrodes ZAZ avec deux configurations différentes .....	152
IV.8.	Conclusion .....	154
	Conclusion générale et perspectives.....	157
	Annexe A : Réalisation des électrodes de type ZAZ par la méthode de brush-painting.....	159
A.1.	Introduction .....	159
A.2.	Réalisation et caractérisation des électrodes ZAZ par la méthode de brush-painting 159	
A.2.1.	. Description de la méthode de brush-painting.....	159
A.2.2.	. Réalisation des électrodes ZAZ par brush painting.....	164
A.3.	Intégration des électrodes ZAZ dans des cellules solaires organiques à base du P3HT:PCBM .....	166
A.4.	Conclusion .....	168
	Annexe B : Partie expérimentale.....	169
B.1.	Réalisation des électrodes transparentes.....	169
B.1.1.	Matériaux utilisés .....	169
B.1.2.	Réalisation des électrodes de type ZAZ.....	169
B.1.3.	Réalisation des électrodes de type AAA .....	170
B.1.4.	Réalisation des électrodes de type WAW .....	171
B.2.	Réalisation des cellules solaires organiques .....	172
B.2.1.	Réalisation des cellules solaires à base du P3HT:PCBM .....	172
B.2.2.	Réalisation des cellules solaires à base du PTB7: PC <sub>70</sub> BM.....	174
	Annexe C : Techniques de caractérisations des électrodes transparentes et des cellules OPV .....	177
C.1.	Techniques de caractérisation des électrodes transparentes .....	177
C.1.1.	Les propriétés optiques.....	177
C.1.2.	Les propriétés électriques : résistance carrée $R_{\square}$ .....	177
C.1.3.	Mesure des épaisseurs .....	178
C.1.4.	Mesure AFM .....	178
C.1.5.	Mesure KPFM.....	179

C.1.6. Mesure MEB .....	180
C.2. Techniques de caractérisation des cellules solaires .....	181
C.2.1. Caractéristiques des cellules solaires : .....	181
C.2.2. Les paramètres photovoltaïques : .....	182
C.2.3. Techniques de caractérisation des cellules solaires.....	186
Références bibliographiques .....	188
Bibliographie personnelle .....	200
Listes des congrès internationaux.....	200
Listes des congrès nationaux.....	201

## Table des illustrations

Figure I. 1 : Répartition (en %) de la production de cellules par filière en 2011 .....	10
Figure I. 2 : Progrès des rendements record de différentes technologies photovoltaïques .....	12
Figure I. 3 : Exemples d'applications pour l'OPV (abris de bus, cellule solaire organique, fenêtres).....	13
Figure I. 4 : Diagramme d'évolution des orbitales moléculaires $\pi$ et $\pi^*$ .....	14
Figure I. 5 : Structures des polymères conjugués les plus utilisés dans les cellules solaires organiques .....	14
Figure I. 6 : Structures de petites molécules souvent utilisées dans des cellules solaires organiques .....	15
Figure I. 7 : Représentation de l'unité de masse d'air (AMX).....	16
Figure I. 8 : Distribution spectrale du rayonnement solaire reçu sur terre dans les conditions AM0, AM1, AM1.5.....	17
Figure I. 9 : Représentation des étapes de photo-conversion dans une cellule solaire organique .....	18
Figure I. 10 : Structure typique d'une cellule solaire organique.....	19
Figure I. 11 : Diagramme et conditions énergétiques de dissociation des excitons photogénérés dans le matériau donneur .....	21
Figure I. 12 : Représentation des structures planaire (a) et hétérojonction en volume (b). ....	24
Figure I. 13 : Architecture d'un empilement de cellule direct (a) et inverse (b).....	25
Figure I. 14 : Exemples d'applications des électrodes transparentes dans des dispositifs optoélectroniques .....	27
Figure I. 15: Transmission T dans le visible en fonction de la résistance surfacique $R_s$ de différentes électrodes en couches minces transparentes et conductrices [65].....	28
Figure I. 16 : Représentation de la structure du graphène.....	30
Figure I. 17 : Représentation des structures de nanotubes de carbone mono et multiparois. ..	31
Figure I. 18 : : Images MEB des grilles métalliques à base d'argent.....	32
Figure I. 19 : Représentation de la structure OMO .....	33
Figure II. 1 : Représentation des AgNWs déposés de façon semi-aléatoire sur un substrat ....	40
Figure II. 2 : Photographie de la méthode du brush-painting des AgNWs sur un substrat en PET [9].....	40
Figure II. 3 : Représentation des différentes techniques de dépôt de nanofils d'argent par voie liquide [15] .....	42
Figure II. 4 : Principe du dépôt par spin-coating.....	43
Figure II. 5 : Représentation de l'électrode multicouche ZAZ réalisée. ....	45
Figure II. 6 : Représentation d'un réseau de nano-objets 1D : (a) non percolant, (b) percolant[25]. .....	46
Figure II. 7 : Images AFM des AgNWs pour une vitesse de dépôt : (a) 2000 tr/min et (b) 5000 tr/min. ....	46
Figure II. 8 : (a) Spectre de transmission d'électrode à base des AgNWs, (b) Evolution de la transmission @550 nm et de la résistance carrée en fonction de la vitesse de dépôt. ....	48

Figure II. 9 : Cartographies AFM : Verre/ZnO NPs. ....	49
Figure II. 10 : Spectre de transmission des ZnO NPs pour différentes épaisseurs. ....	50
Figure II. 11 : Schéma électrique équivalent d'une structure tricouche. OMO. ....	50
Figure II. 12 : Variation du spectre de transmission optique en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnONPs-I dans la structure : Verre/ZnONPs-I/AgNWs/ZnONPs-S (40nm). ....	51
Figure II. 13 : Evolution de : (a) la résistance carrée en fonction de la transmission à 550 nm, (b) la figure de mérite en fonction de la $T@550$ nm, courbes paramétrées avec l'épaisseur de la couche de ZnONPs-I dans la structure : Verre/ZnONPs-I/AgNWs/ZnONPs-S (40nm). ....	52
Figure II. 14 : Variation du spectre de transmission optique en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnONPs-S pour la structure verre/ZnONPs-I(11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S. ....	53
Figure II. 15 : Evolution de : (a) la transmission à 550 nm en fonction de la résistance carrée, (b) la figure de mérite en fonction de la $T@550$ nm, courbes paramétrées en épaisseur de la couche de ZnONPs-S dans la structure : Verre/ZnONPs-I (11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S. ....	54
Figure II. 16 : Comparaison des spectres de transmission des électrodes à base de nanofils d'argent et d'ITO.....	54
Figure II. 17 : Test de pelage sur les AgNWs (a) sans, (b) avec une couche de ZnONPs comme couche inférieure (de l'ordre de 11 nm). ....	55
Figure II. 18 : Cartographie AFM des structures : (a) Verre/ZnONPs(11 nm)/AgNWs, (b) Verre/AgNWs/ZnONPs(11 nm), (c) Verre/ZAZ(11nm/AgNWs/11 nm). ....	56
Figure II. 19 : Images MEB (a) des AgNWs seuls, (b) de la ZAZ sur un substrat en verre. ....	57
Figure II. 20 : Images AFM des nanoparticules d'AZO sur verre. ....	58
Figure II. 21 : Spectre de transmission de la couche d'AZO NPs en fonction de la vitesse de dépôt. ....	59
Figure II. 22 : Représentation de la structure de l'électrode AZO NPs/AgNWs/AZO NPs déposée sur verre. ....	60
Figure II. 23 : Spectre de transmission des électrodes AAA en fonction de l'épaisseur de la couche d'AZO NPs-I (côté verre). ....	61
Figure II. 24 : (a) Résistance carrée, (b) Figure de mérite $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$ en fonction de la transmission à 550 nm des électrodes AAA en fonction de l'épaisseur de la couche d'AZO NPs-I.....	61
Figure II. 25 : Spectre de transmission en fonction de la variation de l'épaisseur de la couche supérieure d'AZO NPs-S (côté air). ....	62
Figure II. 26 : (a) Résistance carrée en fonction de la transmission @ 550 nm, (b) figure de mérite $\sigma_{op}/\sigma_{DC}$ en fonction de la transmission @ 550 nm, pour chaque épaisseur de la couche d'AZO NPs-S (côté air). ....	63
Figure II. 27 : Comparaison de transmission des électrodes : AAA, AgNWs, ITO. ....	64
Figure II. 28 : Images AFM de : (a) AZO NPs-I(20nm)/AgNWs, (b) AZO NPs-I(20 nm)/AgNWs/AZO NPs-S(20 nm). ....	65
Figure II. 29 : Images AFM d'une couche de WO <sub>3</sub> NPs déposée sur verre. ....	67
Figure II. 30 : Spectre de transmission de la couche du WO <sub>3</sub> sur verre en fonction de l'épaisseur.....	68
Figure II. 31 : Représentation de la structure Verre/WO <sub>3</sub> NPs-I/AgNWs/WO <sub>3</sub> NPs-S (WAW) réalisée.....	68

Figure II. 32 : Spectre de transmission des électrodes WAW en fonction de la variation de l'épaisseur de la couche inférieure de WO <sub>3</sub> NPs. ....	69
Figure II. 33 : (a) Transmission à 550 nm en fonction de la résistance carrée, (b) figure de mérite $\sigma_{DC} / \sigma_{DopCen}$ fonction de la transmission@550 nm, des électrodes WAW en fonction de la variation de l'épaisseur de WO <sub>3</sub> NPs-I. ....	70
Figure II. 34 : Spectre de transmission des électrodes WAW en fonction de la variation de l'épaisseur de WO <sub>3</sub> NPs-S (côté air). ....	71
Figure II. 35 : (a) Transmission à 550 nm en fonction de la résistance carrée, (b) la figure de mérite $[\sigma]_{op} / \sigma_{DC}$ en fonction de la transmission à 550 nm, des électrodes WAW en fonction de l'épaisseur de la couche du WO <sub>3</sub> NPs-S (côté air). ....	72
Figure II. 36 : Comparaison en transmission des électrodes : WAW, AgNWs, ITO. ....	73
Figure II. 37 : Images AFM des électrodes WAW : (a) sans, (b) avec la couche supérieure de WO <sub>3</sub> NPs. ....	74
Figure II. 38 : Comparaison en transmission des trois électrodes réalisées : ZAZ,AAA, WAW et ITO. ....	75
Figure II. 39 : Diagramme d'énergie pour une cellule OPV à base du PTB7 :PC70BM utilisant les trois électrodes tricouches comme (a) cathode dans une structure inversée, (b) anode dans une conventionnelle.(rajouter l'ITO sur les deux fig) ....	76
Figure III. 1 : Représentation d'une cellule solaire organique inverse. ....	83
Figure III. 2 : Architecture de la cellule solaire organique à base de l'électrode ZAZ. ....	84
Figure III. 3 : Les différentes étapes de fabrication des cellules OPV standard. ....	85
Figure III. 4 : Courbes J(V) des cellules OPV intégrant les électrodes ZAZ dont l'épaisseur de la couche de ZnONPs-I est modifiée expérimentalement entre 0 et 40 nm. ....	88
Figure III. 5 : Courbes J(V) des cellules OPV intégrant les électrodes ZAZ avec la variation de l'épaisseur de la couche de ZnONPs-S. ....	92
Figure III. 6 : Architecture (a) et diagramme d'énergie (b) d'une cellule OPV à base de P3HT :PCBM intégrant l'électrode ZAZ (verre/ZnONPs-I(11nm)/AgNWs/ZnONPs-S(11 nm). ....	94
Figure III. 7 : Spectre d'EQE des cellules OPV intégrant les électrodes : ITO et ZAZ (ZnONPs-I (11nm)/AgNWs/ZnONPs-S (11nm). ....	95
Figure III. 8 : Comparaison des caractéristique J(V) pour une couche de PEDOT :PSS (courbe bleue) et de MoO <sub>3</sub> (courbe rouge). ....	99
Figure III. 9 : Architecture de la cellule OPV inversée intégrant les électrodes ZAZ. ....	99
Figure III. 10 : Caractéristiques J(V) des cellules OPV intégrant les électrodes d'ITO et ZAZ (ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (11nm). ....	100
Figure III. 11 : (a) : Architecture, (b) représentation du diagramme d'énergie, des cellules OPV intégrant les électrodes ZAZ ....	101
Figure III. 12 : Evolution des performances des cellules OPV avec des électrodes ZAZ en fonction du temps (a) : Jcc, (b) rendement, (c)Voc, (d) facteur de forme. ....	103
Figure III. 13 : (a) Architecture, (b) diagramme d'énergie des cellules OPV intégrant les électrodes AAA. ....	106
Figure III. 14 : (a) profile AFM, (b) image AFM de l'électrode AAA (/20 nm/AgNWs/20 nm) déposée sur verre. ....	107



Figure III. 15 : Caractéristique J(V) des cellules OPV intégrant les électrodes AAA et d'ITO. .....	107
Figure IV. 1 : Cellule de Yee montrant les points de calcul des composantes du champ $E \vec{}$ et $H \vec{}$ .....	115
Figure IV. 2 : Discrétisations pour les différences finies avec $\Delta x$ et $\Delta y$ qui sont les pas du maillage suivant x et y respectivement. ....	115
Figure IV. 3 : Représentation du schéma de « saut de moutons ». ....	116
Figure IV. 4 : Indices optiques réels n et imaginaires k du SiO <sub>2</sub> en fonction de la longueur d'onde.....	120
Figure IV. 5 : Indices optiques réels n et imaginaires k d'ITO en fonction de la longueur d'onde[16]. ....	120
Figure IV. 6 : Indices optiques réels n et imaginaires k du ZnO en fonction de la longueur d'onde.....	121
Figure IV. 7 : Indices optiques réels n et imaginaires k du P3HT :PCBM en fonction de la longueur d'onde[18]. ....	122
Figure IV. 8 : Indices optiques réels n et imaginaires k du PEDOT :PSS en fonction de la longueur d'onde[16]. ....	122
Figure IV. 9 : Indices optiques réels n et imaginaires k de l'argent en fonction de la longueur d'onde [19]. ....	123
Figure IV. 10 : Représentation de la résonance plasmonique de nanoparticules sous l'influence de l'onde incidente et de la distribution du champ électromagnétique E en fonction du temps alors généré.....	124
Figure IV. 11 : Schéma du modèle numérique de la modélisation d'un seul nanofil d'argent. .....	128
Figure IV. 12 : Schéma de la source TFSF .....	128
Figure IV. 13 : Spectre d'absorption et de diffusion pour un nanofil d'argent de diamètre 50 nm.....	129
Figure IV. 14 : Spectre d'absorption et de diffusion pour un nanofil d'argent pour différentes valeurs de diamètre.....	130
Figure IV. 15 : Schéma du modèle numérique utilisé pour le calcul de l'influence du milieu environnant le nanofil d'argent. ....	132
Figure IV. 16 : Spectre de section efficace d'absorption du nanofil d'argent en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant. ....	133
Figure IV. 17 : Spectre de section efficace d'absorption du nanofil d'argent en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente. 0° correspond à la polarisation perpendiculaire à la longueur du fil, tel que représenté dans l'insert. ....	134
Figure IV. 18 : Représentation du modèle numérique utilisé pour le calcul des propriétés optiques des nanofils d'argent espacés par une période de 100 nm. ....	135
Figure IV. 19 : Spectre d'absorption pour des nanofils d'argent périodiques déposés sur un substrat en verre de silice. ....	136
Figure IV. 20 : : (a) Représentation de la configuration à modéliser, (b) Spectre d'absorption en fonction du diamètre des nanofils d'argent sur un substrat en verre de silice.....	136



Figure IV. 21 : Spectre d'absorption des nanofils d'argent espacés par une période P variant de 60 à 300 nm. ....	137
Figure IV. 22 : Représentation du modèle numérique utilisé. ....	139
Figure IV. 23 : Comparaison entre la transmission calculée numériquement et celle mesurée expérimentalement de l'électrode ZAZ[41]. ....	140
Figure IV. 24 : Spectre d'absorption calculé de l'électrode ZAZ. ....	141
Figure IV. 25 : Distribution de la partie réelle de composante $E_y$ pour chaque mode de résonance plasmonique. ....	141
Figure IV. 26 : Répartition du champ électromagnétique E calculée autour du AgNW dans la structure ZAZ. ....	142
Figure IV. 27 : Spectre d'absorption de la ZAZ en fonction de l'angle de polarisation. ....	143
Figure IV. 28 : Schéma du modèle numérique utilisé pour le calcul de l'absorption au sein de la couche active pour les deux cellules à comparer. ....	144
Figure IV. 29 : Spectre d'absorption au sein du P3HT : PCBM pour les cellules avec une électrode ZAZ et d'ITO. ....	145
Figure IV. 30 : Distribution du champ E calculée autour des AgNWs dans une cellule solaire organique à base du P3HT : PCBM. ....	146
Figure IV. 31 : Représentation de la répartition des nanofils d'argent sur un substrat en verre pour le calcul numérique. ....	148
Figure IV. 32 : comparaison entre deux configurations réalisées : (a) numériquement, (b) expérimentalement. ....	148
Figure IV. 33 : Comparaison entre la transmission calculée (courbe pointillée) et la transmission mesurée (courbe continue) des AgNWs sur verre. ....	149
Figure IV. 34 : Comparaison entre les transmissions des AgNWs mesurée expérimentalement et 6 AgNWs semi-aléatoires entourés par des coquilles dont l'indice optique est entre 1,7 et 2. ....	150
Figure IV. 35 : Distribution calculée du champ E d'un réseau semi-aléatoire de AgNWs ...	150
Figure IV. 36 : Comparaison en transmission entre une couche dense de ZnO et une en nanoparticules. ....	151
Figure IV. 37 : Distribution calculée du champ E pour les deux configurations de la ZAZ : (a) une couche en nanoparticules de ZnO, (b) une couche dense de ZnO. ....	152
Figure IV. 38 : Représentation du modèle numérique utilisé pour les électrodes ZAZ dans le cas : (a) couche de nanoparticules de ZnO, (b) couche dense de ZnO. ....	153
Figure IV. 39 : Comparaison en transmission entre les électrodes ZAZ avec 2 couches denses de ZnO et 2 couches en nanoparticules de ZnO. ....	153
Figure IV. 40 : Cartographie du champ E dans les électrodes ZAZ pour : (a) une couche de NPs de ZnO, (b) une couche dense de ZnO. ....	154

## Table des tableaux

---

Tableau III. 1 : Comparaison entre la figure de mérite des électrodes $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$ et le flux de puissance $\Phi_m$ des cellules OPV des électrodes ZAZ. ....	87
Tableau III. 2 : Performances photovoltaïques moyennes sur quatre cellules des cellules OPV à base de P3HT : PCBM intégrant les électrodes ZAZ et ITO avec les différentes épaisseurs de la couche de ZnONPs-I, les performances de la meilleure cellule sont entre parenthèses. 88	
Tableau III. 3 : Comparaison entre la figure de mérite des électrodes $\sigma_{DC} / \sigma_{op}$ et $\Phi_m$ des cellules OPV des électrodes ZAZ. ....	91
Tableau III. 4 : Performances photovoltaïques des cellules solaires à base de P3HT : PCBM intégrant les électrodes ZnONPs-I (11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S (x nm). ....	92
Tableau III. 5 : $\Phi_m$ en comparaison avec la figure de mérite $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$ des électrodes ZAZ avec la variation de la couche de ZnONPs-I. ....	97
Tableau III. 6 : : $\Phi_m$ en comparaison avec la figure de mérite $\sigma_{op}/\sigma_{DC}$ des électrodes ZAZ avec la variation de la couche de ZnONPs-S. ....	98
Tableau III. 7 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de PTB7 :PC70BM intégrant les électrodes ZAZ en comparaison avec l'ITO.....	101
Tableau III. 8 : $\Phi_m$ en comparaison avec la figure de mérite $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$ des électrodes AAA avec la variation de la couche d'AZONPs-I.....	104
Tableau III. 9 : $\Phi_m$ en comparaison avec la figure de mérite $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$ des électrodes AAA avec la variation de la couche d'AZONPs-S.....	105
Tableau III. 10 : Performances photovoltaïques moyennes sur trois cellules OPV intégrant les électrodes AAA et ITO. Les résultats de la meilleure cellule sont entre parenthèses.....	108



## *Introduction générale*



Depuis plusieurs dizaines d'années, le domaine de l'optoélectronique est en continuelle expansion et le marché des dispositifs optoélectroniques tels que les écrans tactiles (téléphones, tablettes, billetteries automatiques...), les cellules photovoltaïques, les écrans LCD (à cristaux liquides) ou encore les diodes électroluminescentes est appelé à poursuivre sa forte croissance. Pour assurer le fonctionnement de ces dispositifs, il est crucial de faire appel à des électrodes alliant des propriétés fonctionnelles à un haut niveau de transmission de la lumière et à une conductivité élevée limitant les pertes par effet joules.

Traditionnellement, l'électrode transparente la plus largement employée est à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO : Indium Tin Oxide) ; elle est déposée par la méthode de pulvérisation magnétron à des températures supérieures à 250°C. De plus, l'ITO présente une transparence supérieure à 85% dans le domaine du visible et une résistance carrée inférieure à 15  $\Omega/\square$ . Ces propriétés optoélectronique font d'elle une électrode dominant le marché des électrodes transparentes pour différents champs d'applications. Elle souffre cependant des défauts suivants :

D'une part, le coût de l'indium est soumis à des variations très significatives, notamment en raison de sa rareté. Il n'est donc pas facile de prédire l'évolution de son prix sur les marchés dans les années qui viennent, ce qui est un handicap notable dans le choix d'une technologie qui reste relativement coûteuse.

D'autre part, de nouvelles technologies requièrent des méthodes de fabrication adaptées aux substrats flexibles. Particulièrement des méthodes compatibles avec l'impression prennent de plus en plus d'importance dans le marché de l'optoélectronique. Toutefois, les propriétés mécaniques de l'ITO le rendent difficilement adapté à des substrats souples car une torsion de ces dernières engendre des défauts pouvant détruire le composant. De plus, le dépôt de l'ITO nécessite une température élevée, ce qui s'avère incompatible avec les substrats flexibles. Par conséquent, ces inconvénients de l'ITO d'être fragile ne supportant pas les flexions, pliures et les déformations tout en induisant des détériorations irréversibles telles que les pertes de conductivité électrique ont stimulé la créativité des chercheurs afin de développer des matériaux innovants alternatifs répondant aux besoins des nouvelles technologies.

Diverses solutions émergent, citons à titre d'exemple des grilles métalliques, des polymères conducteurs, des nanofils d'argent ou encore des structures tricouches oxyde/métal/oxyde (OMO) avec une couche métallique dense pouvant réfléchir une quantité de lumière selon son épaisseur.

Parmi ces candidats, nous avons choisi dans le cadre de notre travail de recherche de s'intéresser en particulier aux électrodes tricouches de type oxyde/métal/oxyde (OMO) tout en remplaçant la couche métallique dense par une couche de nanofils d'argent. En effet, l'utilisation d'un réseau de nanofils déposé d'une manière semi-aléatoire s'avère efficace, notamment pour assurer une transmission grâce aux espaces vides inter-fils et une conductivité élevée introduite par les connexions entre les fils. Le but de ces travaux étant d'atteindre les plus hauts niveaux de transparence et de conductivité.

L'engouement pour l'insertion des nanofils d'argent entre deux couches d'oxyde en tant qu'électrode transparente est très récent, ce travail de thèse s'inscrit donc dans un contexte concurrentiel et dynamique de développement des électrodes alternatives à l'ITO. Le principal défi repose sur l'élaboration d'électrodes combinant entre une transmission élevée et une conductivité élevée, tout en ayant l'avantage d'être facilement adaptable avec différentes applications nécessitant des méthodes de fabrication souple et à bas coût.

Ce manuscrit qui présente une forte combinaison entre des travaux techniques réalisés expérimentalement et des études théoriques via des calculs numériques, sera donc articulé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à une revue de l'état de l'art. Nous commencerons par rappeler les différentes bases physiques des semi-conducteurs organiques tout en présentant les cellules solaires organiques et les travaux réalisés dans ce contexte. Dans la seconde partie, nous dresserons l'état de l'art des électrodes transparentes envisageables en tant qu'alternatives à l'ITO. Une attention particulière est accordée à la présentation des nanofils métalliques et plus particulièrement aux nanofils d'argent, tout en mettant l'accent sur les problèmes rencontrés lors de leur intégration dans des dispositifs. Ensuite, nous donnerons un bref état de l'art des travaux rapportés dans la littérature sur les structures de type OMO avec une couche métallique d'argent dense. Ceci permet d'ouvrir la voie vers la nouvelle approche d'insertion des nanofils d'Ag en tant que couche métallique entre deux couches d'oxyde dans la structure OMO.

Le second chapitre est dédié à la présentation des travaux réalisés en insérant les nanofils d'argent entre deux couches de nanoparticules de ( $ZnO$ , AZO et  $WO_3$ ). Nous commencerons tout d'abord par donner un état de l'art des électrodes tricouches à base de nanofils d'argent entre deux couches d'oxyde. Ensuite, nous justifierons le choix des paramètres utilisés pour les nanofils d'argent seuls tout en appuyant sur une optimisation expérimentale. Le même

schéma est suivi pour les trois électrodes tricouches et suit une logique chronologique. Les variations des épaisseurs des couches d'oxyde constituant l'empilement OMO sont présentées tout en le comparant à l'électrode d'ITO, en termes de transmission et de conductivité.

Le troisième chapitre se focalise ainsi sur l'intégration de certaines électrodes tricouches présentées dans le deuxième chapitre dans des cellules solaires organique à base de différentes couches actives. Le choix des électrodes pour l'intégration dans ce type de dispositif, repose sur une évaluation selon un flux de puissance et une figure de mérite calculés pour chaque structure des électrodes tricouches. Ce chapitre, s'attachera donc à présenter les différents résultats tout en répondant aux différents verrous que sont le travail de sortie des électrodes, la rugosité ou encore l'adhérence liées à l'utilisation des nanofils d'argent comme couche métallique. Nous confirmons ainsi le potentiel des électrodes tricouches à base de nanofils d'argent pour des applications solaires.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à la description d'une méthode numérique nommée FDTD (Finite Difference Time Domain) permettant d'étudier les phénomènes de résonance plasmoniques via les nanofils d'argent. L'étude numérique effectuée dans ce chapitre repose en premier temps sur une analyse de différents facteurs influençant la position de la résonance plasmonique. Puis, nous validerons les résultats obtenus expérimentalement pour les électrodes de type ZnONPs/AgNWs/ZnONPs (ZAZ) tout en donnant des explications de phénomènes physiques mis en jeu. Dans une dernière partie, nous étudierons numériquement le comportement d'un réseau semi-aléatoire de nanofils d'argent pour le comparer avec les résultats expérimentaux ; également nous présenterons la différence entre une couche dense et une couche en nanoparticules d'oxyde que nous avons utilisé pour notre étude expérimentale. Autrement dit, ce chapitre constitue la clé de réponses à des interrogations posées lors de cette thèse avec une étude pointue sur l'avantage de la plasmonique.

Ce manuscrit va tenter de faire de découvrir le potentiel et l'intérêt de l'utilisation des structures tricouches à base de nanofils d'argent à travers leur optimisation, élaboration, caractérisation jusqu'à leur intégration dans des cellules solaires organiques.





*Chapitre I : Contexte et état de l'art des électrodes  
transparentes pour cellules photovoltaïques organiques*



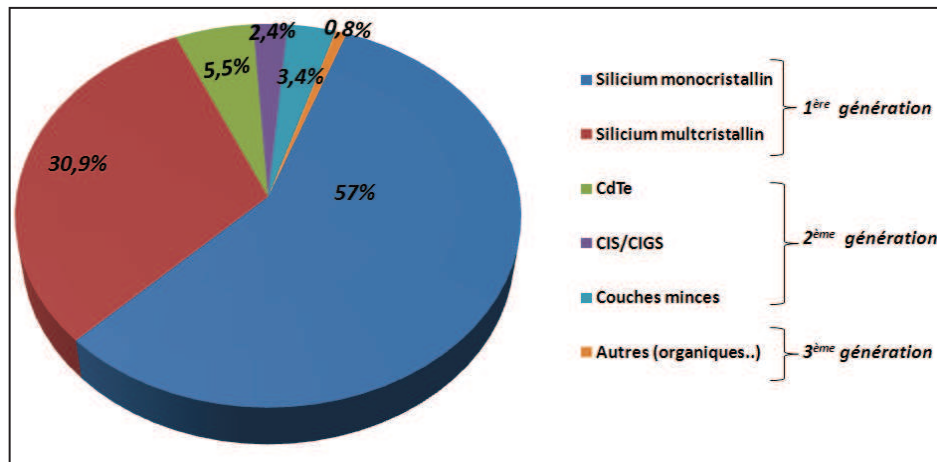
L'objectif de ce chapitre est de déterminer les différentes alternatives au matériau le plus utilisé actuellement dans le marché des électrodes transparentes : l'oxyde d'indium dopé à l'étain, connu sous le nom d'ITO. Ces alternatives proposées devront répondre à un cahier des charges spécifique : un compromis entre une transmission élevée, une haute conductivité, et de bonnes propriétés mécaniques afin que les électrodes soient intégrées dans des dispositifs flexibles. En outre, le coût des matériaux candidats est également un critère primordial. Puis, nous nous focaliserons en particulier sur les électrodes multicouches ayant comme structure Oxyde/Métal/Oxyde (OMO) et les électrodes intégrant des nanofils d'argent seuls pour lesquels nous présenterons les différentes solutions aux problèmes rencontrés actuellement. La comparaison des performances optiques et électriques des films transparents conducteurs se fait en se basant sur deux grandeurs : la transmission optique ( $T$ ) et la résistance carrée ( $R_{\square}$ ) qui est liée à la résistivité du film. Le candidat potentiel devra présenter une résistance carrée inférieure à  $15 \Omega / \square$ , combinée à une transmission supérieure à 80% sur l'ensemble du spectre visible et permettant de transmettre le maximum de lumière incidente à la couche active. Nous débuterons ce chapitre par une présentation des cellules solaires organiques en mettant l'accent sur l'importance de l'électrode transparente dans le fonctionnement de ce dispositif. Nous donnerons ainsi tous les éléments permettant la meilleure compréhension possible des résultats contenu dans les chapitres suivants.

## ***1.1. Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques***

### ***1.1.1. Bref historique du photovoltaïque (PV)***

L'effet photovoltaïque permet la transformation de l'énergie lumineuse en électricité. Il a été découvert pour la première fois par le français A.E.Becquerel en 1839, qui a observé une différence de potentiel dans une solution électrolytique sous éclairage [1]. Ensuite Charles Fritts a fabriqué en 1883 la première cellule en sélénium et or, qui a donné un rendement de 1%. En 1912, Einstein a expliqué les mécanismes à l'origine de ce phénomène et a obtenu le prix Nobel en 1921 pour avoir mis en équation l'effet photoélectrique [2]. Par la suite, la jonction pn a été découverte par Russell Ohl en 1941. Mais il faudra attendre 1955 pour voir apparaître pour la première fois une cellule au silicium ayant un rendement de 6%, fabriquée par Bell Laboratoires [3]. A partir de l'année 1959, la recherche dans le domaine du PV a connu de nombreux développements et différentes technologies et générations de cellules ont depuis émergé.

De nos jours les cellules solaires peuvent être principalement regroupées en trois générations (**Figure I. 1**).



*Figure I. 1 : Répartition (en %) de la production de cellules par filière en 2011.*

Les cellules de première génération sont généralement constituées de silicium, matériau semi-conducteur, et basées sur une seule jonction p-n. On peut distinguer trois types de cellules pour cette génération :

- Les cellules en silicium monocristallin : ce sont des cellules très performantes même si elles restent chères à produire. Elles possèdent un rendement relativement élevé d'environ 25% depuis le début des années 2000 [4](**Figure I. 2**).
- Les cellules en silicium multicristallin ou polycristallin : elles possèdent un rendement atteignant 20%, elles sont plus fragiles que les monocristallines et leur fabrication reste moins coûteuse par rapport à ces dernières [5].
- Les cellules en silicium amorphe : elles sont caractérisées par un fort coefficient d'absorption, pouvant être fabriqué sur des substrats souples. Cependant le rendement n'a pas encore atteint celui des cellules monocristallines et multicristallines, il est de l'ordre de 13% [6].

Les cellules de deuxième génération sont appelées aussi cellules en couches minces inorganiques. Elles sont basées sur l'utilisation d'autres matériaux semi-conducteurs que le silicium. Parmi ces matériaux il y a le tellure, le cadmium ou encore le gallium. Cette génération a permis de diminuer le coût de la production et de réduire l'épaisseur de l'empilement à quelques microns par rapport à la première génération. On peut citer deux principaux types de couches absorbantes :

- Le tellure de cadmium (CdTe) : les cellules à base de ce matériau possèdent un rendement proche de 22% donc inférieur à celui des cellules de première génération [7]. Néanmoins, elles présentent une meilleure absorption dans le domaine visible et une durée de vie dépassant 25 ans. Le seul inconvénient avec ce type de cellules est l'utilisation de matériaux toxiques (Cadmium et Tellure), ce qui nécessite un processus de recyclage coûteux lors de leur démantèlement.
- Le (CIGS) : alliage de cuivre, indium, galium et sélénium. Ce matériau permet d'avoir des cellules possédant un rendement de l'ordre de 20% [8]. L'utilisation de l'indium dans ce type de cellules pose un problème en vue de sa rareté et son utilisation intensive dans les dispositifs optoélectroniques, ce qui entraîne une augmentation significative du coût.

Les cellules de troisième génération sont basées sur des technologies développées récemment. L'objectif principal de cette génération est de diminuer le prix du kWh en améliorant le rendement ou en réduisant le coût de production. Selon cet objectif, différents concepts ont été mis en œuvre.

- Les cellules multicouches de type Tandem qui correspondent à la combinaison de deux cellules en série n'absorbant pas dans la même plage de longueur d'onde, dans le but d'améliorer les performances photovoltaïques en augmentant l'intervalle d'absorption des dispositifs fabriqués [9], [10].
- Les cellules à base de pérovskites : les plus récentes avec des rendements très élevés [11]. A l'heure actuelle, le record est détenu par l'université Korean Research Institute of Chemical Technology (KRICT) à Saïgon qui a réussi à fabriquer une cellule avec un rendement de 22,1% (**Figure I. 2**).
- Le photovoltaïque organique (OPV) fait partie de cette génération qui sera décrite dans la partie qui suit. On peut distinguer trois types de cellules dans cette filière : les cellules Grätzel ou cellules sensibilisées à colorant (rendement record de 11,4% en fin d'année 2012 [12], les cellules à base de petites molécules [13] et les cellules à hétérojonction de volume polymère/fullerène [14]. Cette génération est caractérisée aussi par la fabrication des cellules organiques à basse température, contrairement aux deux premières générations. Les cellules de cette génération sont encore au stade de développement et de recherche, mais leurs rendements ne cessent d'augmenter depuis leur apparition en 2000 (**Figure I. 2**).

Les différents types de cellules mentionnés ci-dessus sont répertoriés dans le graphe de la **Figure I. 2** en termes de performances. Ce graphe est fourni par l'agence américaine NREL (National Renewable Energy Laboratory)<sup>1</sup> et il certifie les rendements record obtenus de cellules en laboratoire.

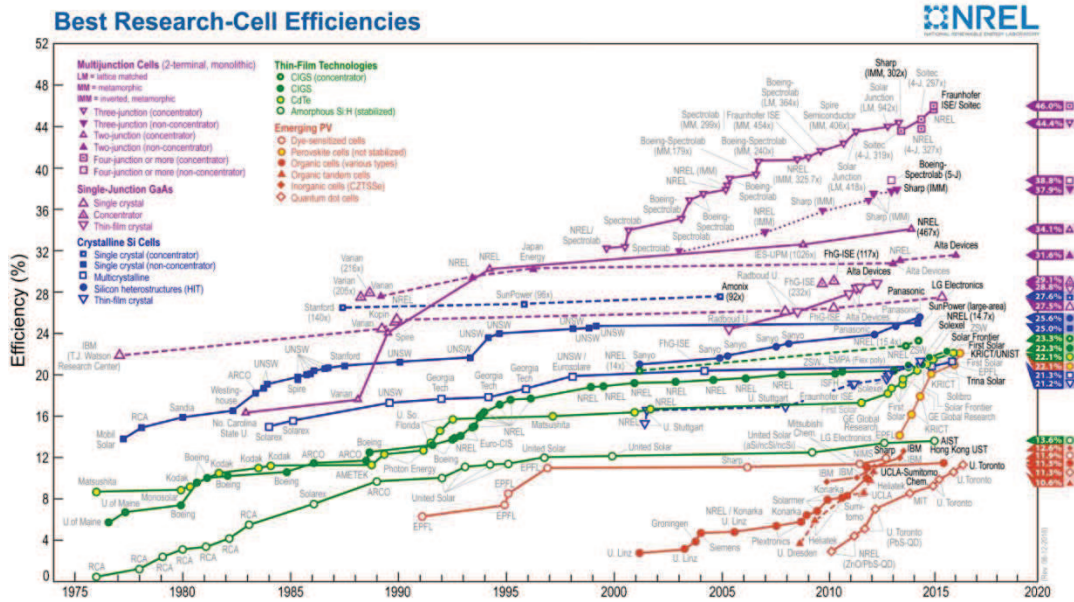


Figure I. 2 : Progrès des rendements record de différentes technologies photovoltaïques

## I.1.2. Les cellules photovoltaïques organiques

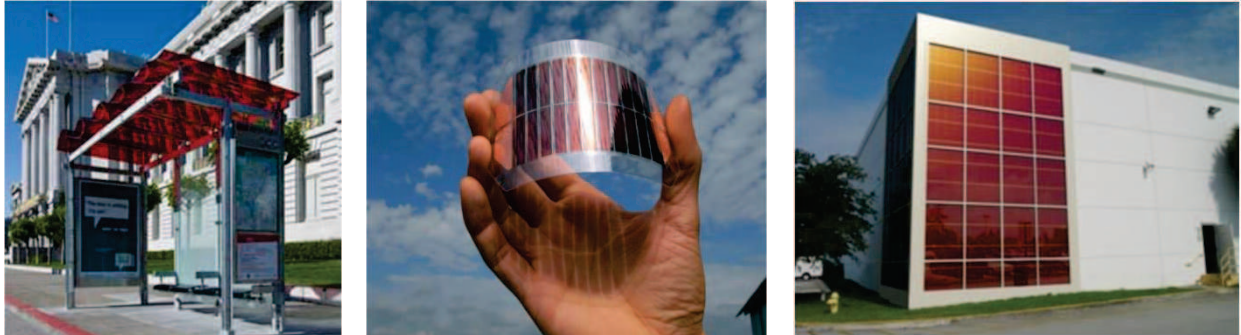
### I.1.2.1. Introduction

Les cellules photovoltaïques organiques ou OPV (*Organic PhotoVoltaics*) font partie de la troisième génération et elles sont devenues un sujet de recherche très populaire au cours de la dernière décennie vu leur potentiel de fabrication à faible coût, à basse température et à grande échelle [15], [16] grâce à des méthodes telles que le spin-coating, la peinture ou les technologies d'impression (Roll to roll, jet d'encre, Spray,...). De plus, les cellules solaires organiques apportent de nouvelles propriétés, telles que la transparence et la possibilité de fabriquer des dispositifs sur des substrats flexibles. Depuis le premier record de 2001, l'efficacité des OPV a augmenté rapidement, pour atteindre un rendement record d'environ 12% pour des cellules solaires organiques à base de polymères en 2016 comme le PDPP4T-2F [17].

Ces cellules flexibles et peu coûteuses peuvent être intégrées sur des façades, des fenêtres ou même des objets de la vie quotidienne (tels que les sacs, les coques afin de charger les

<sup>1</sup> <http://www.nrel.gov>

téléphones portables ...). Elles peuvent aussi être utilisées sur des sites isolés qui ne sont pas connecté au réseau (les tentes, les abris de bus...). La **Figure I. 3** montre certains exemples d'applications pour l'OPV.



*Figure I. 3 : Exemples d'applications pour l'OPV (abris de bus, cellule solaire organique, fenêtres).*

### *1.1.2.2. Notions fondamentales sur les cellules solaires organiques*

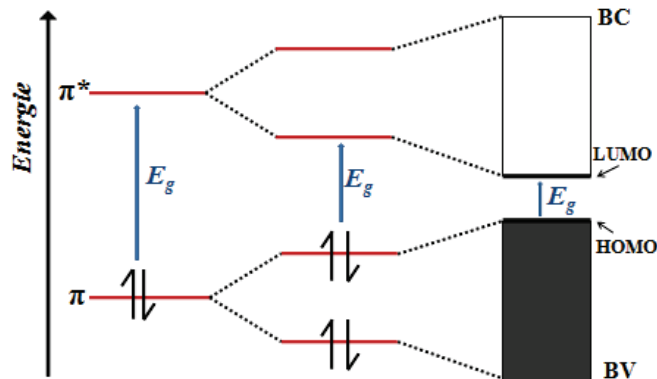
Contrairement aux cellules solaires inorganiques où la couche active est composée de deux semi-conducteurs inorganiques sélectivement dopés pour former une jonction p-n. Les cellules solaires organiques sont basées sur des semi-conducteurs organiques qui sont classés en deux types : les polymères  $\pi$ -conjugués et les petites molécules. Ces deux matériaux sont proches en termes de propriétés optiques et électriques, mais ils diffèrent au niveau des techniques de dépôt. Les semi-conducteurs organiques de type « p » sont appelés donneur d'électrons, ceux de type « n » sont appelés des accepteurs d'électrons. De plus, les semi-conducteurs organiques ont généralement un très grand coefficient d'atténuation de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , qui permet à une couche active très fine ( $<100 \text{ nm}$ ) d'absorber une grande quantité de la lumière incidente [18]–[20].

#### *1.1.2.2.1. Les polymères $\pi$ -conjugués*

Les polymères  $\pi$ -conjugués sont formés par l'enchaînement linéaire de monomères identiques [21]. La principale caractéristique de ces polymères est l'alternance de simples et doubles liaisons carbone-carbone, qui crée une configuration électronique sensible au dopage. Si on considère la formation des niveaux d'énergie lors de la liaison de deux atomes de carbone dans les états d'hybridation  $2sp^2$  et  $2pz$ , il apparaît, d'une part, des orbitales liantes  $\sigma$  (électron issu de l'état  $sp^2$ ) et antiliantes  $\sigma^*$ , et d'autre part, les orbitales liantes  $\pi$  (électron issu de l'état  $pz$ ) et antiliantes  $\pi^*$ . L'écart énergétique entre une orbitale moléculaire liante  $\pi$  et l'antiliante  $\pi^*$  est plus petit que l'écart entre  $\sigma$  et  $\sigma^*$  car les recouvrements latéraux (liaisons  $\pi$ ) sont plus

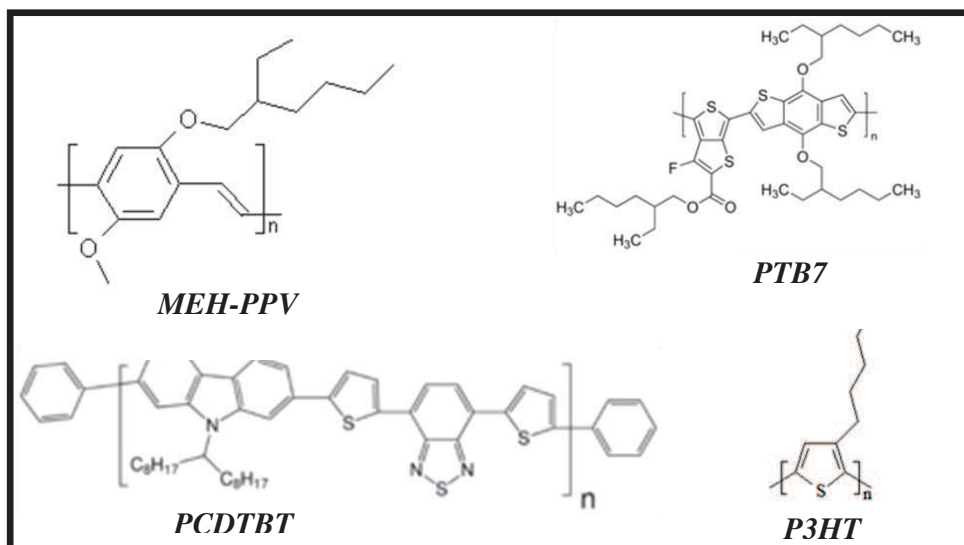


faibles que les recouvrements axiaux (liaisons  $\sigma$ ). Ainsi, l'augmentation du nombre de niveaux d'énergie contribue à la diminution du gap entre le niveau LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) et HOMO (*highest occupied molecular orbital*) de la macromolécule. Finalement, les polymères  $\pi$ -conjugués ont une structure en bandes, qui ressemble à celle d'un semi-conducteur possédant une bande de valence BV remplie et une bande de conduction BC vide, séparées par une bande interdite, nommée « gap » (**Figure I. 4**).



**Figure I. 4 :** Diagramme d'évolution des orbitales moléculaires  $\pi$  et  $\pi^*$

Par ailleurs, les polymères peuvent être facilement déposés par voie liquide sur de grandes surfaces. Cependant ils nécessitent l'utilisation de solvants qui peuvent rendre difficile la réalisation de structures multicouches polymères de bonne qualité [21]. La **Figure I. 5** présente les polymères les plus utilisés dans la réalisation des cellules solaires organiques.

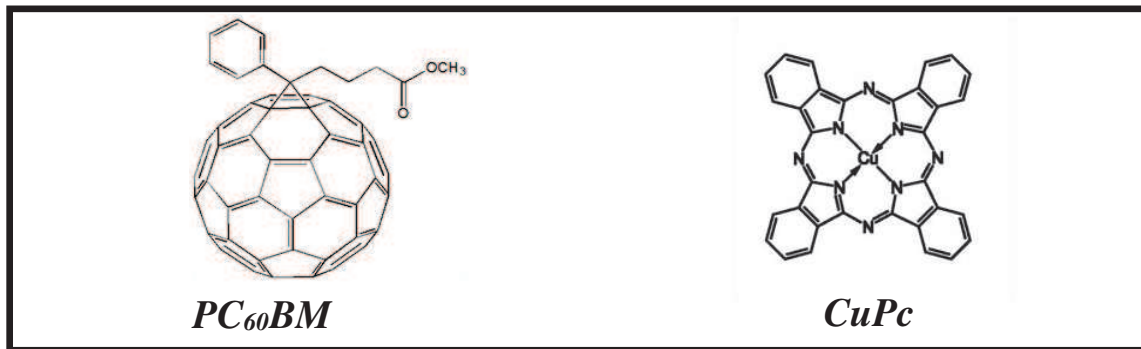


**Figure I. 5 :** Structures des polymères conjugués les plus utilisés dans les cellules solaires organiques

En outre, les polymères  $\pi$ -conjugués sont légers, peu coûteux à mettre en œuvre et flexibles ce qui permet de fabriquer des cellules solaires organiques flexibles.

#### *1.1.2.2.2. Les petites molécules*

Les petites molécules sont souvent déposées par évaporation sous vide contrairement aux polymères. Les études sur les molécules solubles se sont également intensifiées durant les dernières années [22]. Par exemple, le C<sub>60</sub> appartient à la famille des petites molécules et il est déposé par sublimation thermique sous vide. Toutefois, il y a des petites molécules qui peuvent être déposées par voie liquide comme par exemple la phtalocyanines de cuivre CuPc ou le phényl-C<sub>60</sub>-butanoate de méthyle PC<sub>60</sub>BM. La Figure I. 6 montre la structure de ces petites molécules couramment utilisées dans la fabrication des cellules solaires organiques.



*Figure I. 6 : Structures de petites molécules souvent utilisées dans des cellules solaires organiques*

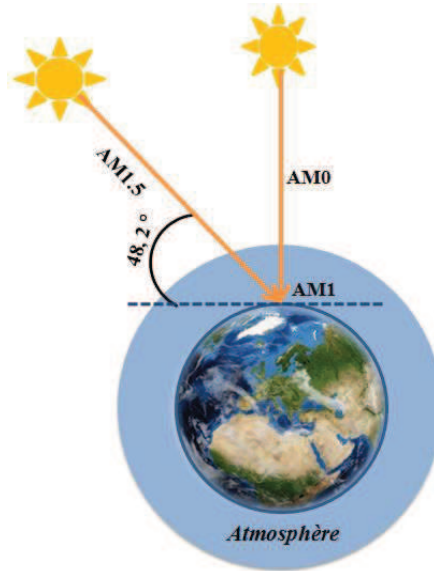
#### *1.1.2.2.3. Le spectre solaire*

Le soleil est caractérisé par rayonnement électromagnétique. L'objet corpusculaire de cette onde est appelée photons. Il est le quantum d'énergie associé aux ondes électromagnétiques. La densité de puissance issue de l'ensoleillement au-dessus de l'atmosphère et sous une incidence normale à la surface de la terre, est de 1362W/m<sup>2</sup> (appelée aussi la constante solaire). Lors de son passage dans la couche atmosphérique pour arriver à la terre, le rayonnement solaire est atténué par les phénomènes de diffusion à partir des particules de poussières et des molécules contenues dans l'atmosphère telles que l'ozone et l'eau qui absorbent une partie de l'ultra-violet (UV), et le CO<sub>2</sub> qui absorbe dans l'infrarouge. Ces phénomènes réduisent par conséquent l'énergie lumineuse reçue sur terre à 1000 W/m<sup>2</sup> dans des conditions spécifiques que nous allons voir.

Pour caractériser l'atténuation de l'énergie lumineuse reçue sur la terre et qui n'est pas identique sur toute la planète, on définit la notion de Masse d'Air (noté AMX) traversée par les rayons solaires et qui dépend aussi de leur inclinaison par rapport à la terre (**Figure I. 7**).

Le X associé à la masse d'air est calculé selon la formule suivante :

AM X,  $X = \frac{1}{\sin(\theta)}$  où  $\theta$  est l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre (**Figure I.7**).



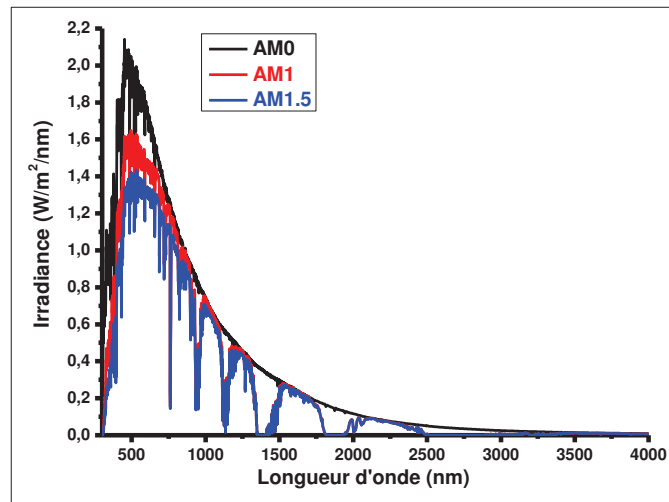
**Figure I. 7 : Représentation de l'unité de masse d'air (AMX)**

Les conditions AM0, AM1 et AM1.5 sont définies selon l'angle d'incidence de l'éclairement solaire :

- AM0 est défini lorsque l'éclairement solaire est à une incidence normale au-dessus de l'atmosphère, cette condition est utilisée afin de générer un spectre solaire hors atmosphère.
- AM1 correspond à un éclairement solaire normal à la surface de la terre après la traversée de la totalité de l'atmosphère.
- AM1.5 est défini quand la lumière incidente possède une densité spectrale de puissance similaire à celle du rayonnement solaire reçu sur terre sous un angle de 48,2° (**Figure I. 7**).

Afin de pouvoir établir des comparaisons entre les différentes cellules et aussi les résultats obtenus entre différents laboratoires, les performances photovoltaïques doivent être données en précisant les conditions standards d'enregistrement qui dépendent des conditions atmosphériques et pour cela un spectre standard doit être choisi pour le calcul des performances. La **Figure I. 8** montre l'irradiance spectrale pour les différentes conditions AM0, AM1 et AM1.5.

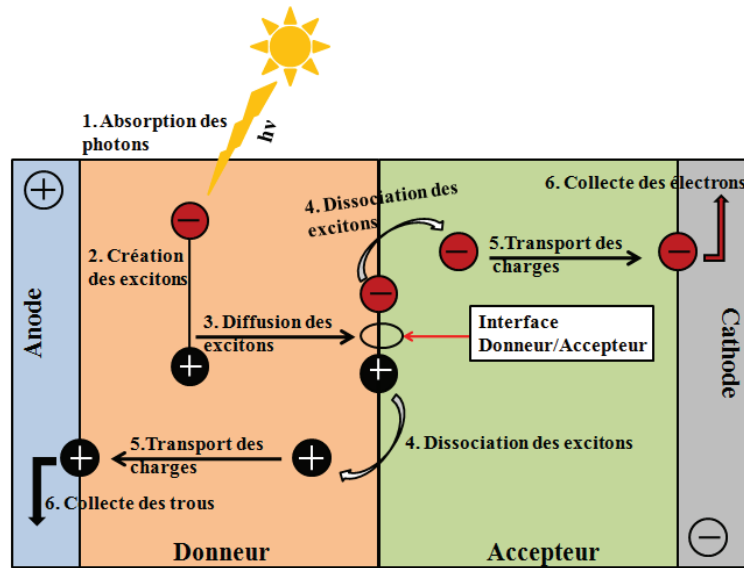
En effet, la plupart des cellules photovoltaïques sont caractérisées en utilisant des simulateurs solaires dans la condition AM1.5, ce qui correspond approximativement à une irradiation de  $1000 \text{ W/m}^2$ .



*Figure I. 8 : Distribution spectrale du rayonnement solaire reçu sur terre dans les conditions AM0, AM1, AM1.5*

### *1.1.2.3. Le principe de fonctionnement des cellules solaires organiques*

Le principe de fonctionnement des cellules solaires est basé sur l'effet photoélectrique pour produire du courant par absorption du rayonnement solaire ; ceci permet aux cellules de convertir directement l'énergie lumineuse des photons en électricité. Dans le cas d'une cellule solaire organique, cette photo-conversion est résumée en six grandes étapes qui sont schématisées sur la **Figure I. 9** et décrites par la suite.



*Figure I. 9 : Représentation des étapes de photo-conversion dans une cellule solaire organique*

Les cellules solaires organiques de base sont constituées d'une couche active absorbante composée d'un donneur et d'un accepteur d'électron et de couches de transport entre deux électrodes comme illustré sur la **Figure I. 10**. Au moins une de ces électrodes est transparente pour permettre à la lumière d'atteindre la couche active ; en effet, la lumière passe par le substrat pour arriver à la couche active via l'électrode transparente. La lumière est ensuite absorbée par la couche active (principalement par le matériau donneur qui est souvent un polymère possédant un coefficient d'absorption de l'ordre de  $10^7 \text{ m}^{-1}$  [23]). Ce phénomène ne peut avoir lieu que si les photons incidents possèdent une énergie supérieure ou égale au gap du matériau donneur, ce qui va créer des excitons (paire électrons-trous lié par une force coulombienne). Les excitons diffusent au sein du matériau donneur jusqu'à l'interface avec le matériau accepteur afin d'y être dissociés (**Figure I. 9**). Finalement, les charges se séparent : les trous se dirigent vers l'anode et les électrons vers la cathode. Entre les électrodes et la couche active sont ajoutées deux couches d'interface ; elles jouent un rôle de transporteur de trous/bloqueur d'électron d'un côté, et transporteurs d'électrons/bloqueur de trou de l'autre. Nous allons maintenant détailler ces étapes de la conversion d'un photon en énergie électrique au sein d'une cellule OPV.

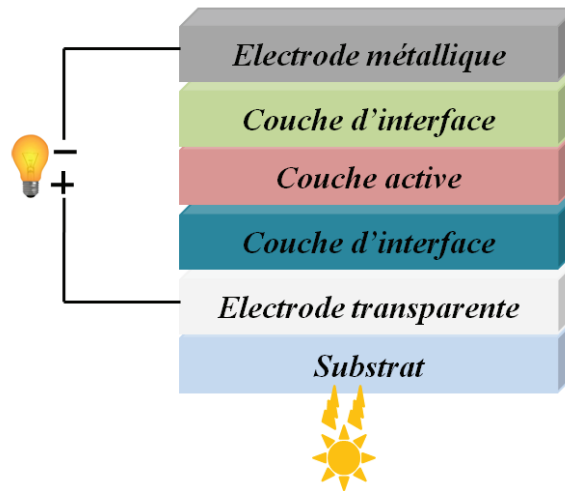


Figure I. 10 : Structure typique d'une cellule solaire organique.

#### I.1.2.3.1. Absorption des photons

Afin de favoriser l'étape cruciale de l'absorption de la lumière, il faut que le spectre de la couche active recouvre la plus large partie possible du spectre de rayonnement solaire (voir **Figure I. 8**: spectre du rayonnement solaire AM 1.5). Le gap optique caractérise cette absorption de lumière, ainsi un gap de l'ordre de 1,1 eV permet d'avoir une absorption d'environ 77% du rayonnement solaire [24].

De plus, d'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur du film et au coefficient d'absorption du matériau. En général, les polymères ou les molécules organiques sont caractérisés par un coefficient d'absorption élevé par rapport au silicium ( $\epsilon \geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour les semi-conducteurs organiques et  $\epsilon \approx 5.10^3$  pour le silicium) [25], ce qui permet de diminuer l'épaisseur de la couche. Ce dernier point est très important car les mobilités de porteurs de charges des semi-conducteurs organiques sont très faibles (à titre d'exemple, la mobilité des trous est d'environ  $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le P3HT) ; pour les cellules solaires organiques, l'épaisseur typique est de l'ordre d'une centaine de nm [24].

#### I.1.2.3.2. Création des excitons (paire électron-trou)

Après l'étape de l'absorption par la couche active, le photon ayant une énergie supérieure au gap permet le transfert de l'énergie à un électron, se trouvant à l'état fondamental et crée ainsi une paire électron-trou appelée exciton. Deux types d'excitons peuvent être distingués :

- Les excitons de type Frenkel : ils sont formés d'une paire électron-trou localisée sur la même molécule (avec une énergie de liaison élevée  $E_b > 0,1 \text{ eV}$ ) [26].

- Les excitons de type Wannier-Mott : ils sont formés d'une paire électron-trou dont l'électron et le trou sont séparés en moyenne par plusieurs molécules (avec une énergie de liaison  $E_b < 0,01$  eV) [27].

Dans les matériaux inorganiques comme le silicium, l'énergie de liaison  $E_L$  est très faible, elle est de l'ordre de 14 meV (exciton de Wannier-Mott) et à température ambiante la dissociation thermique est assez forte [28]. Par contre, dans les matériaux organiques le type d'excitons le plus rencontré est celui de Frenkel[29] et l'énergie de liaison est importante et peut varier jusqu'à 1,4 eV [29]–[32]. Pour cette raison, il faut une énergie suffisamment importante afin de dissocier les charges à l'interface donneur-accepteur (D/A).

#### **I.1.2.3.3. Diffusion des excitons**

Après avoir été créés, les excitons vont se propager le long de la chaîne polymère, et peuvent être transférés à une autre chaîne voisine selon le degré d'agrégation du film. En effet, la longueur de diffusion et la durée de vie des excitons, font partie des paramètres nécessaires pour le fonctionnement des cellules solaires organiques. La durée de vie  $\tau$  des excitons est très courte, elle est comprise entre 1ps et 1 ns [33]. Dans le cas où les 2 charges ne sont pas dissociées pendant cette durée, l'électron et le trou se recombinent et l'énergie de l'exciton se transforme en chaleur ou en un nouveau photon (désexcitation radiative). La longueur de diffusion  $L_d$  est le paramètre primordial déterminant la distance parcourue par un exciton dans le matériau pendant sa durée de vie, donc avant de se recombiner. En générale, la longueur  $L_d$  est de l'ordre de quelques nanomètres [34], d'où la nécessité d'avoir des couches minces.

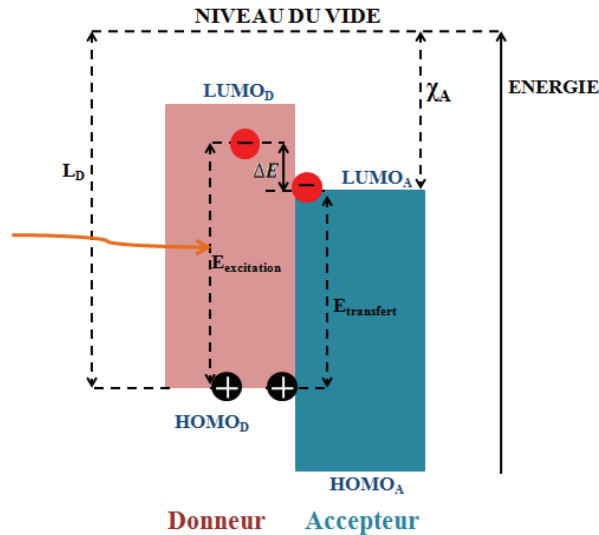
#### **I.1.2.3.4. Dissociation des excitons**

Comme nous l'avons déjà mentionné avant, les excitons dans les semi-conducteurs organiques possèdent une énergie de liaison élevée. Leur dissociation nécessite une énergie supérieure à leur énergie de liaison. Certaines causes conduisent à la dissociation des excitons comme par exemple, la présence des défauts dans la matrice du matériau donneur ou la collision entre les excitons. Ces derniers ne peuvent pas être tous dissociés, surtout s'ils sont générés loin d'une interface donneur/accepteur. Une solution a été mise en œuvre dans une hétérojonction en volume, qui consiste à répartir les interfaces donneur/accepteur dans toute la jonction afin de faciliter la dissociation par transfert de charge à l'interface donneur/accepteur (D/A). Afin de mettre en œuvre cette solution, il faut que le potentiel d'ionisation ( $I_A$ ) et l'affinité électronique ( $\chi_A$ ) du matériau accepteur soit plus élevée respectivement, que le

potentiel d'ionisation ( $I_D$ ) et l'affinité électronique ( $\chi_D$ ) du matériau donneur. En outre, la dissociation s'effectue si l'énergie de l'exciton ( $E_{\text{exciton}}$ ) est supérieure à l'énergie nécessaire au transfert de charges ( $E_{\text{transfert}} = I_D - \chi_A$ ). Donc la condition de dissociation est :

$$E_{\text{excitation}} > I_D - \chi_A \rightarrow \Delta E > 0 \text{ [35], [36].}$$

La **Figure I. 11** montre le cas de la photogénération des excitons dans le matériau donneur.



**Figure I. 11 : Diagramme et conditions énergétiques de dissociation des excitons photogénérés dans le matériau donneur**

En outre, la dissociation peut avoir lieu si la différence entre les niveaux LUMO des matériaux donneur et accepteur est en dessous de 0,3 eV [37], [38]. Grâce à la différence des niveaux d'énergie entre le matériau donneur et le matériau accepteur, un fort champ électrique est créé permettant ainsi la dissociation des excitons et la formation des paires de charges libres, qui vont essayer de se déplacer jusqu'aux électrodes.

#### **1.1.2.3.5. Transport et collecte des charges**

Après l'étape de la dissociation, les charges dissociées situées au voisinage de l'interface D/A se déplacent pour rejoindre les électrodes, en traversant tout d'abord le matériau donneur et accepteur. Ce déplacement est dû au champ électrique interne lié aux travaux de sortie des électrodes dont la différence de travail de sortie entre l'anode et la cathode fournit une force motrice pour le transport et l'extraction des charges. Afin de ne collecter qu'un seul type de charges (électron ou trou), les contacts doivent être bloquants pour les porteurs de signe opposés. Ainsi, les couches interfaciales (ou couches de transport) permettent de sélectionner les porteurs libres extraits de la couche active et de les collecter aux électrodes.



#### ***1.1.2.4. Etat de l'art des cellules solaires organiques***

##### ***1.1.2.4.1. La structure bicouche ou planaire :***

La structure bicouche ou planaire de la couche active dans une cellule solaire organique est la juxtaposition des deux couches de donneurs et accepteurs comme le montre la **Figure 1.12(b)**, elle est similaire à une jonction p-n des cellules inorganiques. La première cellule solaire organique avec une couche active planaire a été réalisée par le groupe de recherche de Tang en 1985, en utilisant des petites molécules de phtalocyanines de cuivre et de pérylène insérées entre deux électrodes l'une en ITO et l'autre en argent (ITO/CuPc (30 nm)/PTCBI (50 nm)/Ag); cette cellule a fourni un rendement de l'ordre de 1% [39]. En 2001, P.Peumans et S.R.Forrest ont obtenu un rendement de 3,6% avec une structure bicouche (CuPc/C<sub>60</sub>) en y insérant une couche d'interface de PEDOT:PSS (Poly(éthylène dioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate)) pour bloquer la diffusion des électrons dans l'anode [40]. Des structures bicouches polymères ont également été réalisées ; les premières cellules à base de polymère (poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV)) et de fullerène (C<sub>60</sub>) ont été élaborées par l'équipe de N.S.Sariciftci et al en 1992 avec un rendement de 0,04% [41]. En 2009, A.L. Ayzner et al ont réalisé des cellules bicouches à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de [1-(3-méthoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C<sub>61</sub>] (PC<sub>61</sub>BM) avec un rendement autour de 3,5% [42]. On peut encore citer les travaux de D. Kekuda et al qui ont obtenu un rendement de 3,65% avec une structure bicouche P3HT/C<sub>70</sub> [43]. D'autres travaux à base de petites molécules ont montré un rendement de 5% obtenu pour la structure ITO/MoO<sub>3</sub>/CuI/SubPC/C<sub>60</sub>/Alq3/Al [44].

Les études mentionnées ici à base du P3HT ont mis en évidence que les cellules les plus efficaces sont celles avec une couche de P3HT quatre fois plus épaisse que celle du PCBM ; ceci montre que la diffusion et l'extraction des électrons à travers le fullerène sont des facteurs limitant pour les performances des cellules avec une structure planaire. En effet, la longueur de diffusion des excitons dans les couches actives organiques varie entre 2 et 20 nm selon le polymère utilisé (seuls les excitons créés à une distance inférieure ou égale à cette longueur de diffusion peuvent atteindre l'interface D/A afin d'être dissociés) [45]–[48]. Par conséquent, ceci limite le nombre de charges libres générées et il peut y avoir des recombinaisons de charges avant leurs dissociations.

#### **I.1.2.4.2. La structure à hétérojonction en volume ou à réseau interpénétré :**

La structure à hétérojonction en volume ou « Bulk-heterojunction (BHJ) » s'est avérée être une solution efficace pour résoudre les problèmes rencontrés dans la structure bicouche. Elle consiste en un mélange des deux matériaux donneur et accepteur afin de former un réseau continu, permettant aux charges séparées de créer un chemin de percolation vers les électrodes. Ce mélange permet d'obtenir des zones « donneur » et « accepteur » interpénétrés dans tout le volume de la couche active, ce qui facilite la dissociation des excitons au niveau des différentes interfaces. Tout au contraire de la structure bicouche, où les excitons ne peuvent pas être dissociés qu'au niveau de la seule jonction plane entre le donneur et l'accepteur. Selon des études faites sur ce type de structure, le mélange des deux matériaux conduit à la séparation de phase et à la formation de domaines avec une taille d'environ 20 nm dans le cas du P3HT : PCBM [49]. En outre, la longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques est d'environ une dizaine de nanomètres. Cela permet à la majorité des excitons d'atteindre l'interface D/A, indépendamment de l'épaisseur de la couche active et en moins d'une picoseconde [50]. Au final, la structure BHJ est considérée comme une solution conduisant à de bonnes performances des cellules solaires organiques. La **Figure I. 12** montre la différence entre la structure planaire et la BHJ.

Les petites molécules et les polymères conjugués ont été également utilisés pour la structure à hétérojonction en volume. Les méthodes de dépôt des matériaux donneur et accepteur sont faites soit par co-évaporation pour les petites molécules non solubles, ou par voie liquide (spin-coating, spray ...) pour les petites molécules solubles et les polymères.

Les premières études ont commencé dans les années 1990. Des cellules à base d'un mélange de polymère conjugué (poly(2-méthoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) et de dérivés de C<sub>60</sub> ont été menées par les groupes de A.J. Heeger et al [51] et de J.C. Hummelen et al [51] ; des rendements autour de 3% ont été atteints.

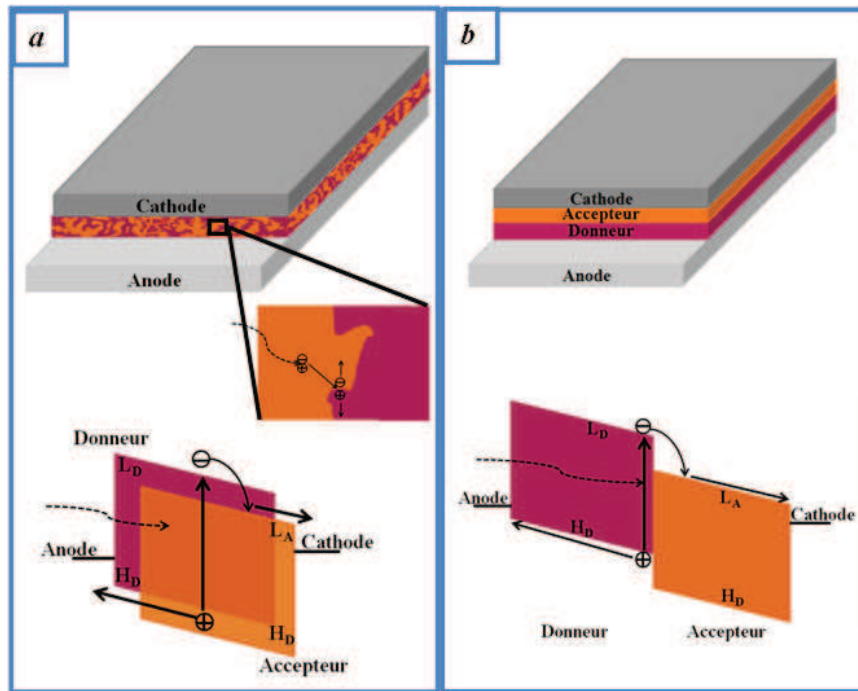


Figure 1.12 : Représentation des structures à hétérojonction en volume (a) et planaire (b).

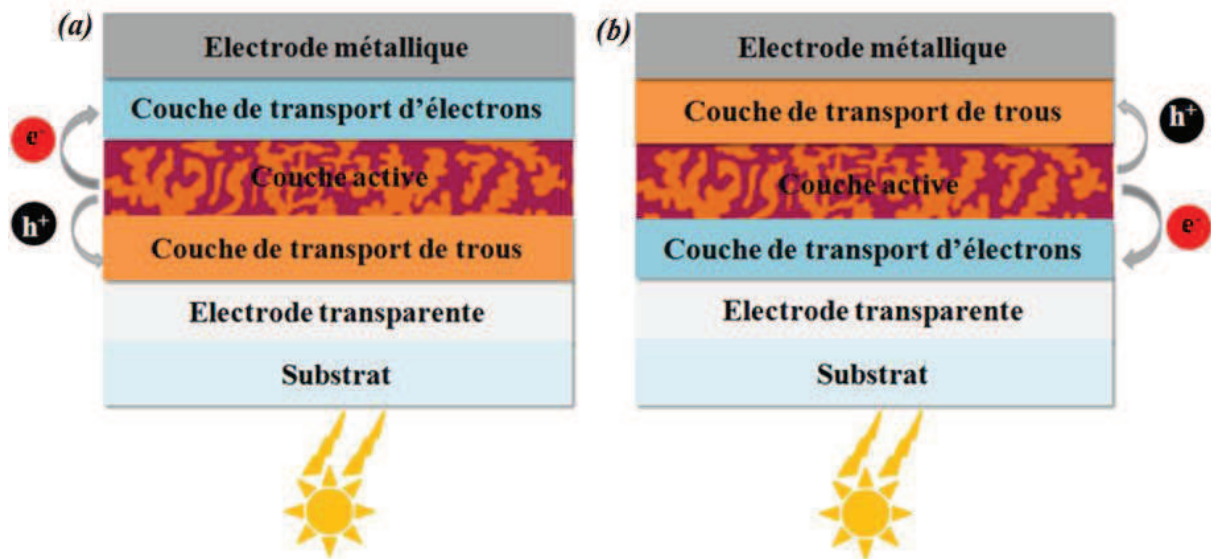
Les cellules solaires à hétérojonction en volume à base de P3HT et de PCBM ont connu une avancée au niveau des performances en 2003 [52], [53]. Ce n'est qu'à partir de 2005 que les rendements ont augmenté de façon fulgurante [54], [55] pour atteindre un record de 6% en 2007 [56].

Durant ces dernières années, l'utilisation de nouveaux polymères à faible bande interdite appelés « Low band gap », a permis d'augmenter significativement les performances des cellules solaires organiques à hétérojonction en volume. On peut citer les polymères PCDTBT, PBDTT-DPP, PBDTTT-C qui ont été utilisés soit avec le PC<sub>71</sub>BM pour atteindre des rendements dépassant la barre des 7% [57]–[59], soit avec le PTB7 pour lesquelles rendement a atteint 8,5% [60].

#### 1.1.2.5. Architecture directe/inverse des cellules solaires organiques

Comme nous l'avons vu, l'ajout des couches interfaciales et le choix des matériaux donneur et accepteur a permis d'améliorer les performances des cellules. Cependant, nous allons voir qu'il faut aussi prendre en considération l'ordre énergétique des couches constituant la cellule. En effet, les charges sont transportées d'un côté ou d'un autre de la couche active (vers l'électrode transparente ou l'électrode métallique), grâce à la position des niveaux énergétiques des couches interfaciales, par rapport à la LUMO du matériau accepteur (afin d'extraire les électrons) et à la HOMO du matériau donneur (afin d'extraire les trous).

Cependant, en fonction des charges collectées par l'électrode transparente, on peut distinguer deux types d'architecture : conventionnelle ou directe et inverse (la **Figure I. 13**).



*Figure I. 13 : Architecture d'un empilement de cellule directe (a) et inverse (b).*

Les cellules d'une architecture directe ou conventionnelle sont les premières cellules développées. Les trous sont collectés par l'électrode transparente (l'anode), et les électrons par l'électrode métallique (la cathode) qui est souvent un métal opaque tel que l'aluminium (Al). Afin d'avoir une bonne extraction des charges, les couches interfaciales sont ajoutées entre la couche active et les électrodes. Le PEDOT:PSS est souvent utilisé comme couche de transport de trous [61]. D'autres oxydes comme le MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou le WO<sub>3</sub> se sont aussi avérés très efficaces [62]. La couche de transport d'électron dans une architecture directe est souvent constituée de calcium (Ca) [63] ou de fluorure de lithium (LiF) [64] ou encore de l'oxyde de zinc (ZnO) [65].

Les cellules d'une architecture inverse sont apparues comme une solution aux problèmes d'instabilité des architectures directes (liés à la réaction du calcium avec l'oxygène). Pour la configuration inverse, les trous sont collectés à l'électrode métallique (l'anode comme l'Ag ou l' Au) et les électrons à l'électrode transparente (la cathode). Il a été montré [67] qu'une structure inverse, de type Verre/ITO/2,9-diméthyl-4,7diphényl-1,10-phenanthroline (BCP)/MEH-PPV:PC<sub>61</sub>BM/CuPc /Au, peut présenter une certaine stabilité pendant plusieurs heures à l'air ambiant et sans encapsulation. De plus, avec le développement de nouveaux matériaux aux niveaux énergétiques adéquats, cette structure est devenue incontournable afin

d'obtenir des dispositifs OPV à grande échelle réalisés par le roll to roll avec une stabilité allant jusqu'à 1000 heures [66].

## ***1.2. Les électrodes transparentes et leurs applications dans des cellules solaires organiques***

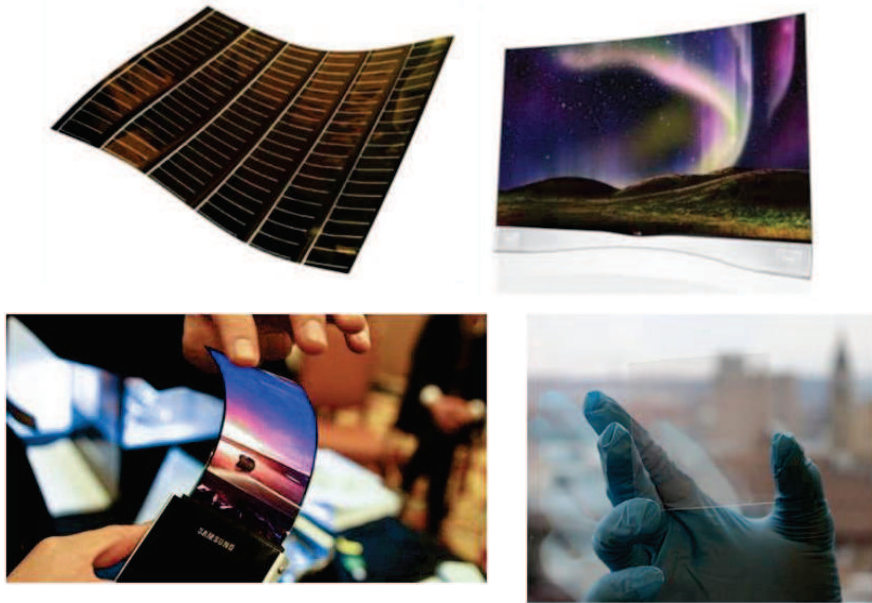
### ***1.2.1. Introduction***

Nous avons vu le rôle crucial de l'électrode transparente pour les cellules solaires mais il est intéressant de commencer cette partie en insistant sur leur importance, qui touche des domaines plus vastes que le photovoltaïque, tel que les écrans tactiles ou les diodes électroluminescentes (voir **Figure I.14**). Les électrodes transparentes sont responsables de la quantité de lumière qui peut atteindre ou être émis par la couche active. Elles peuvent présenter une transparence optique élevée dans le visible, combinée à une forte conductivité électrique.

Historiquement, les électrodes transparentes les plus communément utilisées sont constituées d'oxydes métalliques dits TCO (Transparent Conductive Oxides). Les TCOs sont des semi-conducteurs à large gap, pouvant être dopés pour améliorer leur concentration en porteurs libres. Actuellement, le TCO le plus utilisé dans la réalisation des électrodes transparentes est l'oxyde d'indium dopé-étain ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ ) ou ITO (Indium Tin Oxide), en raison de sa transparence élevée (supérieure à 85% à 550 nm) et sa faible résistance surfacique (inférieure à  $15 \Omega/\square$ ) [67]. Il existe également d'autres TCOs à base d'étain, notamment dopés au fluor comme l'oxyde d'étain dopé au fluor FTO (Fluor Tin Oxide), souvent utilisés dans la réalisation des électrodes transparentes lorsque de hautes températures de recuit sont nécessaires comme avec une couche d'interface de  $\text{TiO}_2$ . L'utilisation de ces TCOs est un marché florissant pour les électrodes transparentes, mais il est limité par des contraintes économiques et techniques<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup><http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/201005/10-070E>



*Figure I. 14 : Exemples d'applications des électrodes transparentes dans des dispositifs optoélectroniques*

Même si l'ITO offre des propriétés optiques et électriques remarquables, il présente aussi des inconvénients qui limitent son utilisation. D'une part, la demande croissante d'ITO dans la réalisation de la majorité des dispositifs optoélectroniques cause une augmentation du coût de l'indium. D'autre part, l'ITO doit avoir recours à un traitement thermique supérieur à 250°C pour obtenir à la fois une conductivité et une transparence élevées.

Comme on vient de le voir, l'ITO présente des inconvénients qui restreignent son utilisation, tels que le coût élevé, la rareté de l'indium et des techniques de dépôts hautes températures peu adaptées aux matériaux organiques et substrats plastiques. De plus, la fragilité mécanique de l'ITO le rend peu compatible avec l'utilisation de substrats souples ; par conséquent, il y a un besoin pour la substitution à l'ITO d'une électrode alternative.

Ainsi, à l'heure actuelle, les dépôts par voie liquide semblent prometteurs. Une nouvelle tendance se développe vers la réalisation des électrodes transparentes par des techniques d'impression, tel que le roll to roll, afin de les intégrer à bas-coût dans une ligne de production de dispositifs flexibles.

Ces nouvelles contraintes ont activé l'inventivité des chercheurs vers le développement de divers matériaux sans indium, à bas-coût et basse température.

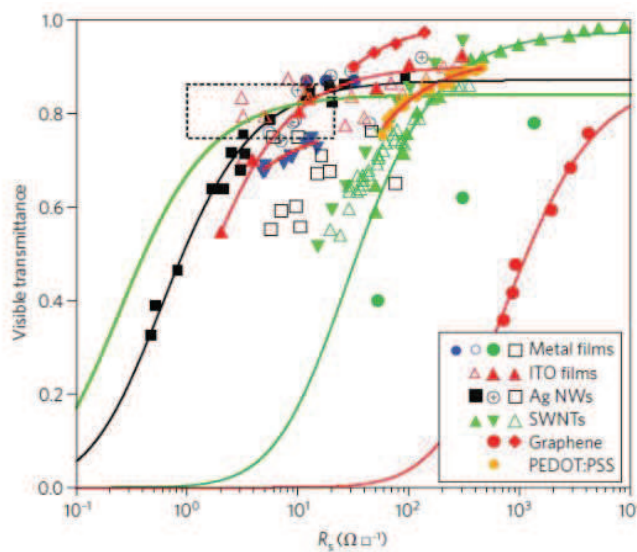
Lorsque les propriétés optiques des électrodes transparentes réalisées sont mesurées, il est coutume de montrer la valeur de la transmission à 550 nm ( $T@550\text{nm}$ ) ; ceci correspond à la



sensibilité maximum de l'œil humain, ainsi qu'au maximum d'absorption de certains matériaux organiques utilisés dans la couche active des cellules solaires organiques

### 1.2.2. Alternatives à l'ITO :

Récemment, les progrès en nanotechnologie ont permis le développement de nouvelles électrodes transparentes et conductrices. Plusieurs matériaux ont été proposés dans la littérature, nous ne citerons ici que les électrodes ayant le meilleur compromis transmission/conductivité. La **Figure I. 15** montre la comparaison entre les différents films transparents conducteurs [68].



**Figure I. 15:** Transmission  $T$  dans le visible en fonction de la résistance surfacique  $R_s$  de différentes électrodes en couches minces transparentes et conductrices [65]

En effet, les électrodes transparentes et conductrices présentées sur la **Figure I. 15** sont de bons candidats et ils peuvent remplacer l'ITO ; les plus marquants sont le graphène, les nanotubes de carbone (SWNTs), les nanofils d'argent ou les couches minces métalliques. Ce dernier type d'électrode peut encore être amélioré en enrobant la couche métallique entre deux couches d'oxydes. Nous verrons plus tard pourquoi, et comment nous proposons ici d'accroître encore les performances de ces électrodes dites multicouches.

#### 1.2.2.1. Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent présenter sous certaines conditions une conductivité électrique proche de celle de l'ITO. De nombreux polymères ont été étudiés, le matériaux le plus efficace à l'heure actuel reste le PEDOT:PSS (poly(3,4-

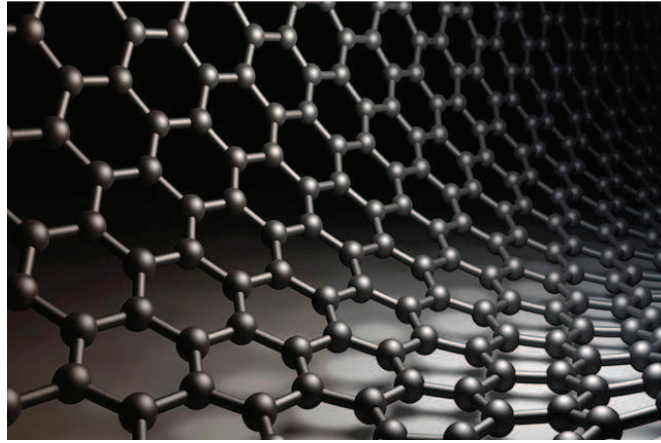
éthylènedioxythiophène):poly(styrène-sulfonate)). De plus si ce matériau est déposé en couche minces, il peut atteindre une transparence autour de 80% dans le visible. Pour obtenir un matériau approchant les performances électriques de l'ITO, il faut ajouter à la solution de PEDOT:PSS un composé organique comme le diméthyl sulfoxyde (DMSO) ou l'éthylène glycol (EG). On obtient ainsi un film composé de grains fortement conducteurs riches en PEDOT dont la taille augmente la quantité d'additif qui reste à optimiser pour obtenir une conductivité maximale. Des études ont montré que le PEDOT:PSS peut être utilisé comme électrode transparente dans un dispositif solaire(avec des transmissions variant entre 70 et 95% et des résistances carrées variant entre 24 et 358  $\Omega/\square$ ) [69]–[72]. Cependant, la nature acide du PEDOT: PSS ( $\text{pH}\approx 1$ ) a des effets néfastes sur la durée de vie des cellules solaires.

### *1.2.2.2. Le graphène*

Le graphène est la forme déroulée des nanotubes de carbone (NTCs), il est composé par un simple feuillet constitué par des atomes de carbone arrangés selon un motif hexagonal ; sa structure est montrée sur la **Figure I. 16**. Il est produit à partir d'extraction mécanique du graphite (graphène exfolié), ou du chauffage d'un cristal de carbure de silicium (graphène épitaxie). Il est caractérisé par une conductivité intrinsèque élevée (sans présence de défauts) [73], [74].

Une des difficultés majeures du graphène réside dans l'obtention de monofeuillets de bonne qualité sur des grandes dimensions. De plus, le nombre de feuillets de graphène joue un rôle important à la fois sur la transparence du film et sa conductivité [75]. Il est à noter que la transmission d'une électrode de graphène est inversement linéaire à son nombre de couches [76]. Il est donc possible de calculer ses performances théoriques : pour une monocouche,  $R_s = 62,4 \Omega/\square$  et  $T_{550} = 97,7\%$  ; pour 4 couches (le meilleur compromis possible),  $R_s = 15,6 \Omega/\square$  et  $T_{550} = 90,8\%$ . Ce type d'électrode ne peut donc pas en théorie dépasser les performances de l'ITO et de plus, la réalisation de 4 couches expérimentales nécessite une grande maîtrise des manipulations. Ainsi, en utilisant une méthode de dépôt par voie chimique en phase de vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition), S. Bae et al. ont obtenu, une transmission de 90% associée à une résistance carrée de 30  $\Omega/\square$  [77]. Bien que cette étude soit encourageante, on trouve dans la littérature des valeurs de résistances carrées bien supérieures (entre 200-300  $\Omega$ ), ce qui limite l'utilisation du graphène pour des applications solaires [73], [78].



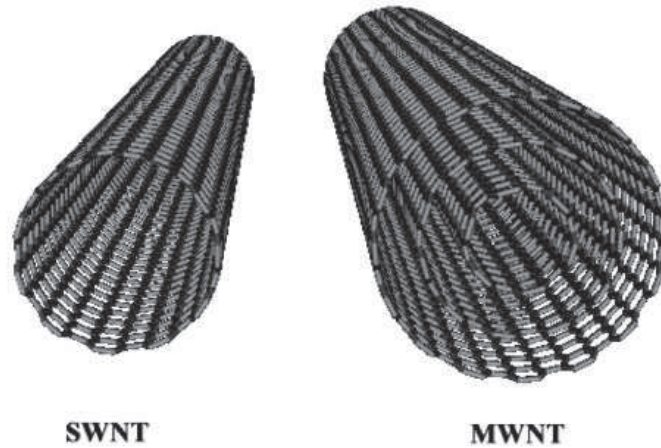


*Figure I. 16 : Représentation de la structure du graphène*

### *1.2.2.3. Les nanotubes de carbones :*

Comme leur nom l'indique déjà, les nanotubes de carbone (NTCs) sont des tubes creux en leur milieu, avec une longueur allant jusqu'à quelques micromètres. Leurs extrémités sont éventuellement fermées par des atomes de carbone. Ils sont aussi considérés comme des feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes. Deux types de nanotubes de carbone sont distingués : les nanotubes dits « multi-feuillet » ou multiparois (MWNT : Multi-Walled NanoTubes) dont le diamètre est grand (entre 5-100 nm) et les nanotubes dits « mono-feuillet » ou monoparois (SWNT : Single-Walled NanoTubes), où le diamètre est très faible (de l'ordre du nanomètre). Ces deux types de structures de nanotube de carbones sont montrés sur la **Figure I. 17**.

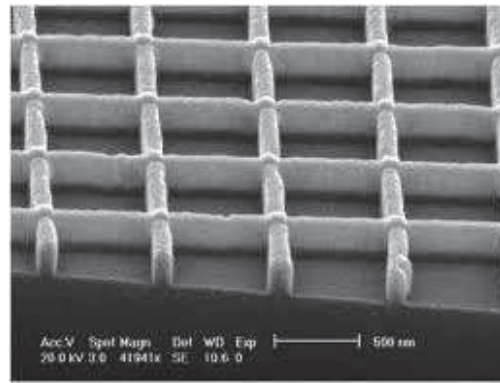
Généralement, les nanotubes de carbone de type monoparois sont les plus utilisés dans la réalisation des électrodes transparentes, pour des applications en cellules solaires organiques. En effet, ces électrodes peuvent être fabriquées par voie liquide (spin-coating ou spray) à des faibles températures ne dépassant pas 80°C. Des études montrent que les NTCs peuvent avoir une transmission allant jusqu'à 90% dans le visible et une résistance carrée variant entre 50 et 362  $\Omega/\square$  [79], [80]. Cependant, les NTCs comme matériaux sont très coûteux [81], donc leur utilisation en grandes quantités s'avère très onéreux.



*Figure I. 17 : Représentation des structures de nanotubes de carbone mono et multiparois.*

#### ***1.2.2.4. Les grilles métalliques***

Une autre alternative à l'ITO consiste dans la réalisation de grilles métalliques possédant des motifs conducteurs les plus fins possibles. Elles sont réalisées sous formes de quadrillages avec des lignes conductrices très fines dans le but d'optimiser la transmission du matériau. Comme par exemple, des d'or de 40 nm d'épaisseur, 120 nm de large et un pas entre eux de 580 nm permettent d'avoir une transmission moyenne de 81% [82]. De bon résultats ont été obtenus avec des grilles en argent espacées de 500 nm : une résistance carrée inférieure à  $10\Omega/\square$  associée à une transmission variant de 81% à 91% [83]. Cependant les grilles métalliques possèdent une rugosité non négligeable, de plusieurs dizaines de nanomètres ; ceci représente un inconvénient lors de leur intégration dans une cellule solaire OPV. Pour pallier à ce problème, généralement une couche de PEDOT:PSS est déposée sur les grilles [84]. De plus, le procédé de fabrication des grilles métalliques est basé sur une technique « top-down » qui nécessite des procédés de fabrication à très haute résolution. La Figure I. 18 montre une image MEB des grilles métalliques.



*Figure I. 18 : Images MEB des grilles métalliques à base d'argent*

#### **I.2.2.5. Les nanofils métalliques**

L'utilisation des nanomatériaux 1D a connu un essor important ces dernières années en raison de leurs intégrations dans diverses applications [85]–[87]. Des nanofils d'or ou de cuivre ou encore de cupro-nickel ont été testés avec succès dans des dispositifs photovoltaïques, on obtient dans tous les cas des transmissions supérieures à 83% et une résistance carrée variant de  $25\Omega/\square$  à  $60\Omega/\square$  [88].

Les nanofils métalliques les plus étudiés sont de loin les nanofils d'argent (AgNWs). Les propriétés optiques et électriques des AgNWs sont très proches de celles d'ITO, ce qui leur permet d'être de très bons candidats au remplacement de l'ITO. Par ailleurs, de nombreuses études ont montré d'excellentes propriétés mécaniques pour des électrodes déposées en solution sur des substrats souples [85], [89]. Le **Tableau I. 1** montre les principaux travaux rapportés sur la réalisation des électrodes transparentes à base de nanofils d'argent pour dispositifs photovoltaïques.

*Tableau I. 1 : Etat de l'art des nanofils d'argent intégrés dans des électrodes transparentes*

Structure	Technique de dépôt	$T_{550\text{ nm}}(\%)$	$R_{\square}(\Omega/\square)$	Réf
Verre/AgNWs	Spin-coating	87	11	[90]
Verre/AgNWs	Doctor blade-coating	90	10	[91]
PES ou Verre /AgNWs	Spin-coating	95	16	[92]
PET/AgNWs	Brush-Painting	81,8	26,4	[93]
PET/AgNWs	Slot-die printing	87	16	[94]

Néanmoins, l'utilisation des AgNWs en tant qu'électrode transparente est face à des limitations et des problèmes, comme par exemple la rugosité non négligeable des AgNWs et

leur mauvaise adhérence sur certains substrats comme le verre. En effet, la rugosité du réseau d'AgNWs reste un paramètre critique à contrôler afin de les intégrer dans des dispositifs optoélectroniques fonctionnels, car ils peuvent engendrer des court-circuits. Plusieurs études ont été faites dans la littérature afin de résoudre ce problème de rugosité, telles que l'application d'un recuit thermique ou d'une pression mécanique sur les AgNWs [95]–[97], mais ces solutions peuvent avoir des effets indésirables sur les performances des dispositifs intégrant ces AgNWs.

Une solution efficace pour diminuer la rugosité des AgNWs consiste au remplissage des espaces entre les fils par le dépôt de nanoparticules d'oxydes d'ITO [98]. Par ailleurs, le problème d'adhérence des AgNWs sur les substrats peut être facilement résolu en pré-déposant une fine couche de matériaux organique ou inorganique avant le dépôt des AgNWs [85]. En ce qui nous concerne, nous avons intégré les AgNWs entre deux couches de nanoparticules d'oxydes (structure OMO), tout en profitant des avantages optiques apportés par l'oxyde. Ces résultats seront présentés dans le deuxième chapitre de cette thèse.

#### *1.2.2.6. Les électrodes multicouches*

L'idée des structures de type tricouches a été proposée comme une solution potentielle afin de réduire la réflexion et l'absorption induite par l'utilisation d'une couche mince métallique. Ainsi, la structure tricouches est composée d'une couche métallique (Ag, Au, Cu ...) entre au moins deux couches d'oxydes (ITO, ZnO, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, AZO ...) (**Figure I. 19**), nommée aussi OMO (Oxyde/Métal/Oxyde).



**Figure I. 19** : Représentation de la structure OMO.

Traditionnellement, la couche métallique est utilisée afin d'offrir une bonne conductivité électrique. Cependant, la couche doit être suffisamment épaisse afin d'obtenir une conductivité élevée (généralement obtenue lors de la percolation de la couche à environ 10 nm). Cependant, cette épaisseur est suffisante pour induire une réflexion et une absorption

d'une partie de la lumière, conduisant à des performances bien moindre que l'ITO, ou les autres alternatives. Pour l'améliorer, deux stratégies ont été proposées : la structuration de l'électrode métallique ou l'ajout de couches d'oxydes. L'intérêt de cette dernière stratégie est d'améliorer le comportement optique de l'ensemble. Ainsi, la couche métallique est prise en sandwich entre deux couches d'oxydes qui doivent posséder un indice de réfraction élevé, afin de limiter sa réflexion. En effet, le rôle de la couche d'oxyde inférieure (côté substrat) est de réduire l'effet miroir de la couche métallique, un rôle dite « antireflet ». Tandis que la couche d'oxyde supérieure est utilisée afin de régler la position de la fenêtre de transmission dans le visible [99]. Les deux couches d'oxydes peuvent être utilisées également comme des couches de protection de la couche métallique contre l'oxydation.

Dans la littérature, la structure OMO a atteint son apogée ces dernières années. Une des premières tricouches a été construite en insérant une couche de cuivre (Cu) entre deux couches d'ITO [100]. Cette électrode ITO (80 nm)/Cu (16 nm)/ITO (80 nm) fabriquée par la technique de pulvérisation (Dual-Target), présente une transmission de 63% et une résistance carrée de  $5,5 \Omega/\square$ . Le remplacement du cuivre par de l'argent (Ag) (effectué par les mm auteurs) a permis d'améliorer nettement la transmission à 87,4 % (à 550 nm), tout en augmentant légèrement la résistance carrée à  $9 \Omega/\square$  (ITO(80 nm)/Ag(10 nm)/ITO(80 nm)) [100]. Même si ces performances sont tout à fait acceptables, notre but reste de réaliser des électrodes transparentes sans ITO.

Parmi les travaux rapportés sur la réalisation des électrodes de structure OMO, le métal le plus utilisé est l'argent (Ag) car il est peu absorbant dans le visible par rapport aux autres métaux nobles[101]. Dans le **Tableau I. 2**, nous présentons l'état de l'art des meilleures électrodes transparentes de structure OMO.

Les travaux cités dans le tableau ci-dessous montrent un bon compromis transmission/conductivité. Dans ces études, la couche métallique d'Ag a été optimisée expérimentalement. Cependant, même enrobée d'oxyde, cette couche absorbe toujours une partie de la lumière incidente. De plus, la quantité de la lumière traversant la couche métallique ne pourra pas être toute atteinte à la couche adjacente (cas de la couche active dans les cellules solaires par exemple) car cette couche métallique réfléchit une partie de la lumière; d'où l'idée d'utiliser une couche de nanofils d'argent. Dans le cadre de cette thèse, nous proposons donc de remplacer la couche continue d'Ag par des nanofils d'argent (AgNWs). A notre connaissance, peu de travaux [102], [103] montrent l'intérêt des AgNWs

comme couche métallique dans une structure OMO ; la plupart utilisent uniquement les nanofils d'argent comme électrode transparente.

**Tableau I. 2 : Bref état de l'art de la structure multicouche utilisée comme électrode transparente.**

Structure	Technique de dépôt	T <sub>550nm</sub> (%)	R <sub>□</sub> (Ω/□)	Réf
ZnO(35nm)/Ag(10nm)/ZnO(20nm)	IBS(Ion Beam Sputtering)	80,5	6,5	[104]
GZO(40 nm)/Ag(10 nm)/GZO(40 nm)	Pulvérisation(Dual – Target )	85	11,5	[105]
AZO(50 nm)/Ag(12 nm)/AZO(50 nm)	Pulvérisation cathodique	87	11	[106]
ZnO (20 nm)/Ag(9 nm)/MoO <sub>3</sub> (10 nm)	Pulvérisation(RF et DC )	70	5	[107]
SnO <sub>2</sub> (45 nm)/Ag10 nm)/SnO <sub>2</sub> (45 nm)	Evaporation(E-beam)	80,7	10,7	[108]
ZnS (36nm)/Ag( 12,7 nm)/TiO <sub>2</sub> (37 nm)	Evaporation (E-Beam)	90	5	[109]
MoO <sub>3</sub> (45 nm)/Ag(10 nm)/MoO <sub>3</sub> (38 nm)	Evaporation thermique	80	6	[110]
WO <sub>3</sub> (45 nm)/Ag( 15 nm)/WO <sub>3</sub> (45 nm)	Evaporation thermique	85	4	[111]
TiO <sub>2</sub> (22 nm)/Ag(15 nm)/TiO <sub>2</sub> (19 nm)	Evaporation thermique	86	5	[112]

### ***1.3. Conclusion***

Dans un premier temps, les différentes générations de cellules photovoltaïques ont été présentées, nous nous sommes focalisés sur les cellules solaires organiques tout en expliquant leur principe de fonctionnement, nous avons aussi abordé les différentes structures et architectures de ce type de dispositifs. Les paramètres photovoltaïques caractéristiques des cellules solaires organiques en utilisant le circuit équivalent d'une cellule solaire sont donnés en annexe C.

Dans un second temps, nous avons présenté les différentes alternatives à l'ITO, en mettant en avant l'utilisation de la structure OMO, ainsi que l'utilisation des nanofils d'argent pour remplacer l'ITO. En effet, les nanofils d'argent présentent l'avantage d'être déposés par voie liquide et sur des substrats flexibles, en répondant aux besoins des nouvelles technologies d'impression des dispositifs.

Cependant, nous avons mentionné les inconvénients liés à chaque type d'électrodes transparentes réalisées à partir de la structure OMO avec une couche continue d'Ag qui

absorbe toujours une partie de la lumière. Ce qui peut créer un obstacle pour la bonne transmission de la lumière vers les autres couches. En outre, les nanofils d'argent seuls comme électrode transparente souffrent de deux inconvénients majeurs : la rugosité et la faible adhérence sur les substrats. Toutefois, la réalisation de dispositifs performants avec des nanofils d'argent n'est pas toujours possible vue leur rugosité qui peut créer des court-circuits dans le cas des cellules solaires.

Ainsi, des solutions aux problèmes liés à la structure OMO, la rugosité et l'adhérence des AgNWs ont été passées en revue, afin de porter une attention particulière à la prise en sandwich des nanofils d'argent entre deux couches d'oxydes dans une structure OMO. Cette stratégie a déjà montré de très bons résultats avec des méthodes de dépôt simples et à bas coût (spray, brush-painting, spin-coating ...).

Dans le chapitre suivant, on se focalisera sur la présentation des travaux réalisés sur les électrodes transparentes à base de nanofils d'argent insérés entre deux couches d'oxydes (ZnO, AZO, WO<sub>3</sub>...). Des études numériques seront faites sur ces électrodes afin de confirmer les résultats expérimentaux et de montrer l'effet bénéfique des AgNWs sur l'absorption au sein de la couche active des cellules solaires organiques réalisées via notamment l'effet plasmonique, que nous introduirons plus tard.

***Chapitre II : Elaboration des électrodes transparentes  
multicouches intégrant des nanofils d'argent***





Ce chapitre a pour but de présenter la fabrication et la caractérisation d'électrodes en nanofils d'argent insérés entre deux couches d'oxydes métalliques (ZnO, WO<sub>3</sub> et le ZnO dopé aluminium (AZO)). Nous montrerons qu'une structure Oxyde/Métal/Oxyde (OMO) permet de résoudre les problèmes rencontrés avec les nanofils d'argent seuls comme électrode : leurs faibles adhésions et leurs fortes rugosités. Tout d'abord, nous commencerons par un état de l'art exhaustif des électrodes multicouches à base de nanofils d'argent tout en présentant les différentes techniques d'élaboration. Le choix de la méthode de dépôt des nanofils d'argent et des différentes couches d'oxydes sera par la suite discuté. Ainsi nous présenterons l'optimisation expérimentale réalisée sur toutes les couches constituant l'électrode multicouche, afin de déterminer les épaisseurs permettant d'avoir le meilleur compromis transmission/conductivité. Pour finir, nous étudierons la transmission, la résistivité et la morphologie des couches de nanofils d'argent et d'oxydes utilisés.

Nous avons effectué le même cheminement pour les trois électrodes multicouches réalisées dans ce chapitre.

### ***II.1. Etat de l'art des électrodes multicouches à base de nanofils d'argent***

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la rugosité des nanofils d'argent (AgNWs) pose un problème pour les couches juxtaposées dans des dispositifs photovoltaïques. En effet, les AgNWs sont sous forme de bâtonnets avec une longueur allant jusqu'à 25µm. Comme, ils constituent un réseau réparti de façon semi-aléatoire (**Figure II. 1**), l'état de surface est très rugueux et engendre par conséquent des court-circuits. En effet, la rugosité des AgNWs peut atteindre jusqu'à 110 nm [85], ce qui est un handicap pour leur intégration dans des cellules solaires. Il a été montré que le fait de recouvrir le réseau des AgNWs et de remplir les espaces inter-fils s'avère très efficace pour réduire la rugosité [113], [114]. Par ailleurs, le réseau des AgNWs souffre d'une faible adhérence pour les substrats en verre ou flexibles. Cependant, la solution à ce problème peut être facilement atteinte en déposant au préalable une couche d'oxyde comme par exemple (ZnO, WO<sub>3</sub>, AZO...) qui joue alors le rôle de précurseur d'adhérence [115]–[117].

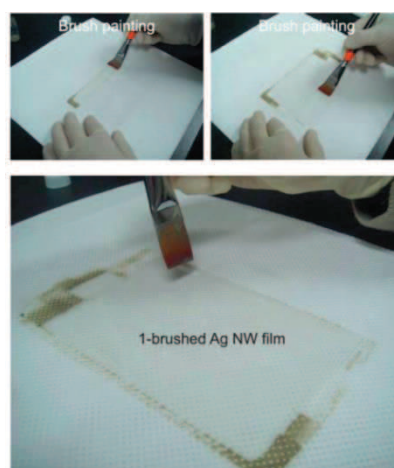
La structure OMO (Oxyde/Métal/Oxyde) a été proposée il y a une dizaine d'années afin de réduire fortement l'absorption d'une couche continue métallique [118]. Beaucoup d'équipe de recherche ont alors cherché les meilleures combinaisons permettant d'obtenir des compromis transmission/conductivité se rapprochant de l'électrode standard d'ITO. Cependant, l'idée de

remplacer la couche métallique continue par des nanofils d'argent est récente et elle est toujours en cours de développement.



*Figure II. 1 : Représentation des AgNWs déposés de façon aléatoire sur un substrat*

Les AgNWs ont été initialement insérés entre deux couches d'ITO : ITO (40 nm)/AgNWs/ITO (40 nm) (IAI). L'électrode multicouche IAI a été fabriquée en associant les méthodes de peinture au pinceau (brush-painting) pour le dépôt des AgNWs (**Figure II. 2**) et de pulvérisation pour les deux couches d'ITO; ainsi une transmission optique à 550 nm de 84,78% et une résistance carrée de  $11\Omega/\square$  ont été obtenues. L'électrode IAI a été intégrée par la suite dans une cellule solaire organique à base de P3HT:PCBM avec un rendement de 2,57% [119] (le rendement de la référence utilisant l'électrode standard d'ITO était alors de 2,3 %).



*Figure II. 2 : Photographie de la méthode du brush-painting des AgNWs sur un substrat en PET [9].*

Dans la même idée, J.A. Jeong et al[120] ont présenté la réalisation d'électrodes en AgNWs entre deux couches de nanoparticules d'ITO (ITO NPs) déposées par la méthode de brush-

painting : l'électrode multicouche transparente a une transmission à 550 nm de 79,50% et une résistance carrée de 16,57  $\Omega/\square$ . Même si les performances restent modestes, il s'agit à notre connaissance de la première réalisation d'électrodes transparentes entièrement obtenues par voie liquide. La même équipe a proposé une autre structure en remplaçant l'ITO par InTiO: InTiO (30 nm)/AgNWs/InTiO (30 nm) ; cette dernière a été déposée sur un substrat en polyéthylène téréphtalate (en utilisant la méthode brush-painting pour le dépôt des AgNWs et la technique de pulvérisation pour déposer les deux couches de InTiO). Cette structure a permis d'obtenir une transmission de 85,14 % combinée à une résistance carrée de 9,01  $\Omega/\square$  ; intégrée dans une cellule solaire organique à base de P3HT:PCBM, un rendement de 3% a été atteint, comparé à un rendement de 3,5% pour une cellule de référence à base d'ITO [121]. L'avantage de cette dernière électrode multicouche est son excellente tenue mécanique lors de la courbure. Cependant, même si la quantité d'indium utilisée dans ces structures semble faible par rapport à un film dense d'ITO, cela ne résout pas le problème de la rareté de l'indium prévue à moyen terme. De plus, il faut noter que le coût de l'indium est très élevé car il est extrait à très faible concentration. Ces verrous d'ordre économiques et d'autres concernant ses propriétés mécaniques (fragilité...) nécessitent toujours la recherche d'autres oxydes afin d'éviter complètement l'utilisation d'ITO et de réaliser des électrodes multicouches exemptes d'indium.

Dans la littérature, des travaux récents rapportent l'intérêt de mettre les AgNWs entre différents oxydes, en s'inspirant des électrodes classiques OMO à couche d'argent dense. Dans le **Tableau II. 1**, nous présentons l'état de l'art des électrodes multicouches à base de nanofils d'argent, en indiquant la structure réalisée, la technique de dépôt, la transmission à 550 nm et la résistance carrée.

**Tableau II. 1** *Etat de l'art des électrodes multicouches à base de nanofils d'argent exemptes d'indium.*

Structure	Technique de dépôt	T <sub>550nm</sub> (%)	R <sub>□</sub> ( $\Omega/\square$ )	Réf
ZnO(32 nm)/AgNWs/ZnO(33nm)	ZnO: Pulvérisation AgNWs: spin-coating	91	8	[102]
PEDOT:PSS/AgNWs/PEDOT:PSS	Brush-painting	80,48	13,96	[103]
AZO/AgNWs/AZO	AZO: Pulvérisation AgNWs: rod-coating	74,4	8,6	[122]

Le dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) se réalise souvent par la technique de pulvérisation, ce qui s'avère moins adéquat quand la perspective est de réaliser des dispositifs imprimables ou fabriqués par roll to roll.

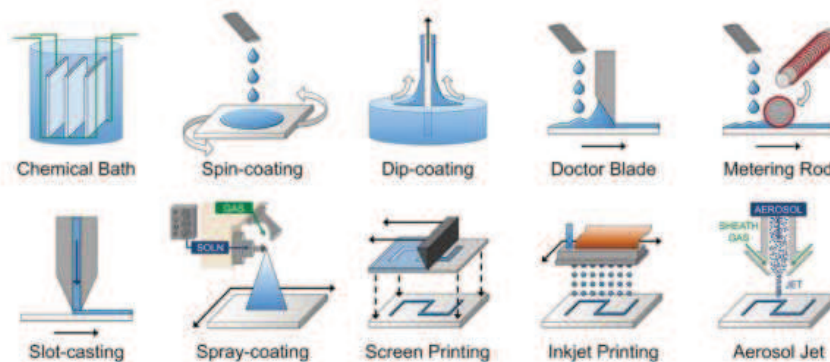
Par ailleurs, des matériaux comme le trioxyde de tungstène ( $WO_3$ ), le ZnO ou le AZO, peuvent être obtenu sous la forme de nanoparticules en solution, ce qui permet d'envisager des dépôts par des voies liquides et à faible-coût (brush-painting, spin-coating, spray, impression...). Ainsi dans le cadre de ma thèse, j'ai réalisé des électrodes multicouches par spin-coating (pour la totalité des couches) que je vais présenter dans la partie qui suit.

## **II.2. Elaboration et caractérisations optique et électrique d'électrodes multicouches intégrant des nanofils d'argent (ZnO NPs/AgNWs/ZnO NPs)**

### **II.2.1. Les techniques d'élaboration et de caractérisation**

#### **II.2.1.1. Exemples de procédés de dépôt de nanofils d'argent (AgNWs)**

La propriété des AgNWs la plus citée dans la littérature, est la facilité de leur dépôt en solution. Divers procédés de dépôt ont été envisagés, la plupart d'entre eux sont adaptables à l'échelle industrielle (grande surface). Les différentes techniques de dépôt par voie humide sont illustrées sur la **Figure II. 3**. Dans cette thèse, notre choix pour le dépôt des AgNWs et des oxydes s'est porté sur la méthode de spin-coating, qui est accessible dans tous les laboratoires, vue sa simplicité, la qualité des films réalisés qu'elle offre et sa rapidité de mise en œuvre. Nous aborderons le brush-painting dans l'annexe A.

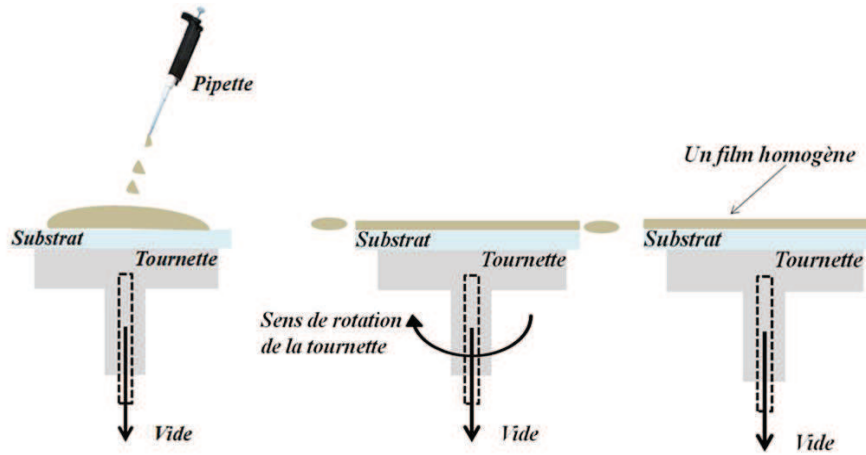


**Figure II. 3 : Représentation des différentes techniques de dépôt de nanofils d'argent par voie liquide [15]**

#### **II.2.1.2. Méthode de dépôt par spin-coating**

La technique du « spin-coating » ou dépôt à la tournette permet de déposer sur des substrats des films minces jusqu'à 5 nm d'épaisseur (**Figure II. 4**). En utilisant une micropipette, nous prélevons un volume de la solution du matériau à déposer et la déposons sous forme de

gouttes placées au centre du substrat, ensuite l'échantillon est mis en rotation à une vitesse donnée pour former un film homogène et de bonne qualité. A la suite du dépôt, un recuit peut être réalisé afin d'évaporer les résidus de solvant.



*Figure II. 4 : Principe du dépôt par spin-coating*

L'épaisseur de la couche déposée dépend de plusieurs paramètres tels que la vitesse, l'accélération et le temps de rotation. La concentration, la viscosité et la quantité de la solution mise sur le substrat sont également des facteurs influençant l'épaisseur et l'homogénéité du film déposé [123]. Cette technique de dépôt est la plus utilisée dans la littérature, en raison de la facilité de son processus qui est compatible avec tous les types de substrat suffisamment rigides.

### **II.2.1.3. Caractérisations des électrodes - Figure de mérite**

Généralement les électrodes sont évaluées en mesurant la transmission optique et la résistance carrée, paramètres qui permettent de déduire une figure de mérite. D'autres types de caractérisations sont également nécessaires telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) pour connaître la morphologie de surface des électrodes et la microscopie à champ proche (AFM) lorsque l'on veut mesurer la rugosité. Les méthodes de caractérisation des propriétés optiques, électriques et morphologiques des électrodes seront développées en annexe C. Dans ce paragraphe, nous allons juste aborder la notion de figure de mérite qui définit la qualité d'une électrode. Il existe différentes équations pour calculer ce facteur, celle proposée par G. Haacke [124], et celle qui résulte de l'adaptation d'une équation qui décrit l'étude optoélectronique de films minces supraconducteurs (équation du régime volumique) [125][126].

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{\square}} = \epsilon d e^{-10\alpha d} \quad (\text{Equation de Haacke}) \quad (\text{II.1})$$

où  $\epsilon$  est la conductivité électrique,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption et  $d$  est l'épaisseur de la couche.

$$T(\%) = \left(1 + \frac{188,5}{R_{\square}} \cdot \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{DC}}\right)^{-2} \quad (\text{Equation du régime volumique}) \quad (\text{II.2})$$

où  $\sigma_{op}(\lambda)$  et  $\sigma_{DC}$  sont respectivement la conductivité optique complexe (à une longueur d'onde donnée) et la conductivité électrique continue ;  $R_{\square}$  étant la résistance carrée exprimée en  $\Omega/\square$ . La conductivité optique  $\sigma_{op}$  permet d'obtenir des renseignements sur la structure électronique et pourra être exprimée par la relation :  $\sigma_{op} = \alpha/Z_0$  où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du matériau et  $Z_0$  est l'impédance du vide [127].  $\sigma_{DC}$  est la conductivité en courant continu et qui pourra être reliée à l'épaisseur  $e$  du film par la relation  $e = \frac{1}{(\sigma_{DC} * R)}$

[128]. Pour notre étude, nous avons utilisé l'équation (II.2) qui relie la transmission à la résistance carrée et une figure de mérite exprimée par le rapport  $\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{op}}$  (facteur sans dimension)

sous la forme suivante [129], [130] [128]:

$$\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{op}} = \left(\frac{188,5}{R_{\square}(T^{-\frac{1}{2}} - 1)}\right) \quad (\text{Equation de la figure de mérite}) \quad (\text{II.3})$$

Cette expression est valide pour différentes longueurs d'ondes et elle a été souvent utilisée dans la littérature pour évaluer des couches de percolation du type nanotubes de carbone [131] ou de nanofils d'argent [89]. L'avantage de cette figure de mérite par rapport au facteur de Haacke (calculé à 550 nm) est son utilisation pour toutes les longueurs d'onde, c'est pour cela nous focaliserons sur l'équation de figure de mérite (II.3). Pour nos électrodes réalisées lors de cette thèse, nous calculerons cette figure de mérite pour des longueurs d'onde entre 400-800 nm.

## **II.2.2. Elaboration et caractérisations des électrodes multicouches de type ZnO NPs/AgNWs/ZnO NPs (ZAZ)**

Un des objectifs de la thèse est de réaliser des électrodes transparentes multicouches à base de nanofils d'argent performantes ayant à la fois une transmission et une conductivité élevées. La Figure II. 5 représente un schéma de la structure typique d'électrode transparente multicouche réalisée sur un substrat en verre par spin-coating.



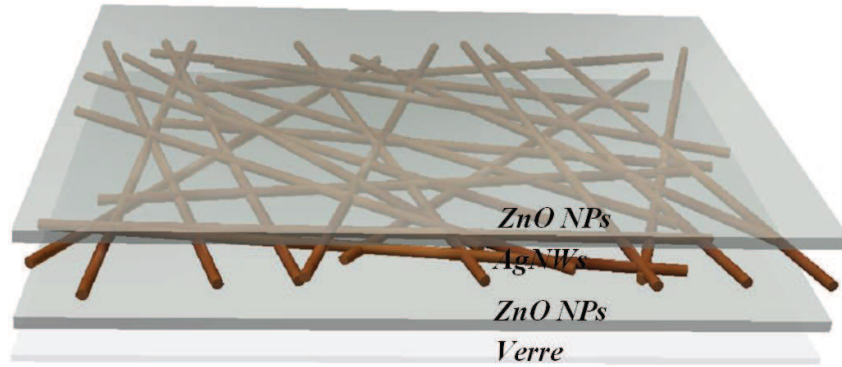


Figure II. 5 : Représentation de l'électrode multicouche ZAZ réalisée.

Le meilleur compromis entre les propriétés optiques et électriques des couches fabriquées sera atteint via une optimisation expérimentale des dépôts de chaque couche constituant l'électrode.

#### II.2.2.1. Propriétés optiques et électriques des nanofils d'argent

Il est à noter que lorsque les nanofils d'argent sont déposés par voie liquide (spin-coating, spray...), le film est constitué de nanofils entrelacés. Comme le montrent les images AFM de la **Figure II. 7**, les nanofils ne recouvrent pas toute la surface ce qui facilite la transmission, contrairement aux couches minces d'Ag déposées par voie physique (IBS, évaporation...) qui recouvrent toute la surface. Cependant les nanofils sont interconnectés, ce qui permet la formation de nombreux chemins de percolation assurant ainsi une bonne conductivité électrique.

Dans notre cas, les nanofils ou les nanostructures à fort facteur de remplissage présentent les liens permettant au courant de circuler d'un point à un autre de l'électrode. Comme montré sur la **Figure II. 6(a)** où le réseau de nanofils n'est pas assez dense, la percolation n'est présente que sur quelques zones (en orange) ; de ce fait, il n'est pas possible d'avoir des chemins de conduction, alors l'électrode n'est pas conductrice. Au contraire, si la densité du réseau est assez suffisante, le réseau de nanostructure devient percolant (**Figure II. 6(b)**) et les porteurs de charge peuvent facilement être transportés sur toute la surface de l'électrode.



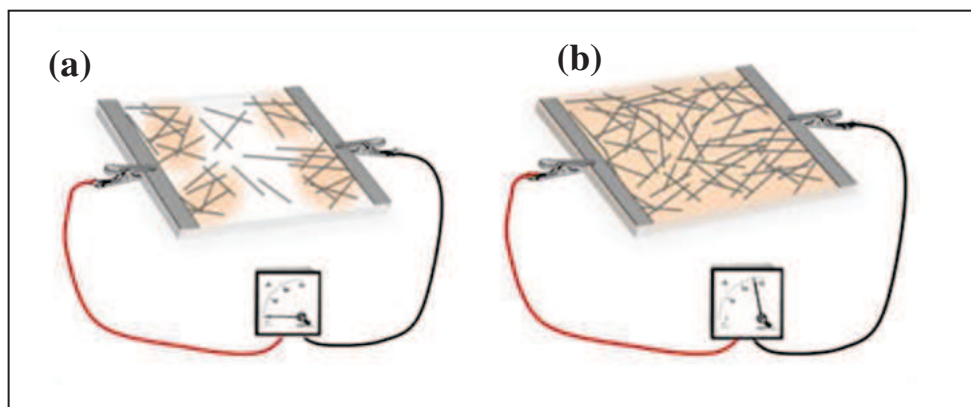


Figure II. 6 : Représentation d'un réseau de nano-objets 1D : (a) non percolant, (b) percolant [132].

Ainsi, afin de former le plus grand nombre de chemins de percolation dans un réseau de nanofils, il est important d'augmenter la densité des nanofils ou les nanostructures déposés. Pour cela, il est important d'étudier l'influence des paramètres de dépôt par spin-coating afin d'assurer une densité importante de nanofils déposés, et plus spécifiquement la vitesse de rotation.

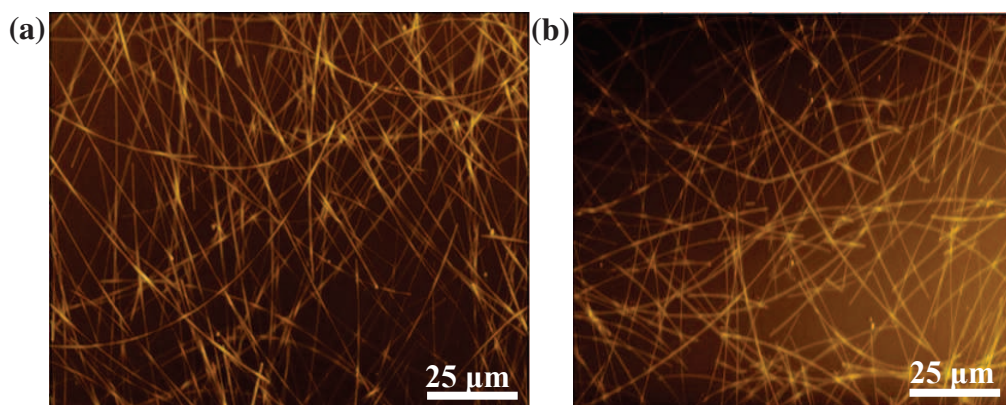


Figure II. 7 : Images AFM des AgNWs pour une vitesse de dépôt : (a) 2000 tr/min et (b) 5000 tr/min.

La Figure II. 7 montre l'influence de la vitesse de dépôt sur la densité des nanofils. Une densité importante de nanofils d'argent est observée dans le cas d'une vitesse de dépôt de 2000 tr/min. Pour une vitesse de 5000 tr/min, le nombre de fils interconnectés diminue, ce qui conduit à un nombre de chemins de percolation plus faible, et ainsi à une augmentation de la résistivité.

Les AgNWs utilisés sont des solutions commerciales (ClearOhm<sup>®</sup>Ink), achetées chez CambriosTechnology<sup>3</sup>. Ces AgNWs ont un diamètre qui varie entre 31 et 40 nm et une longueur de 25µm.

Comme montré sur la **Figure II. 8(a)**, la courbe de transmission des AgNWs montre deux creux (zone rose) pour des longueurs d'ondes de 350 et 372 nm qui sont attribués à la résonance plasmonique de l'argent (pour plus de détails sur la résonance plasmonique, se référer au chapitre IV). Le creux situé à  $\lambda = 350$  nm correspond bien au pic de la résonance plasmonique de l'argent avec un diamètre inférieur à 100 nm. Cependant le creux situé à  $\lambda = 372$  nm est plus intrigant. Ces fils ont été achetés et leur méthode de fabrication et composition n'est pas divulguée par l'industriel. Néanmoins, grâce à l'étude numérique faite dans le chapitre IV sur l'influence du milieu extérieur d'un nanofil d'argent nous déduisons que ces AgNWs utilisés expérimentalement sont mélangés avec un autre matériau dont l'indice de réfraction a une valeur entre 1,5 et 2. Ce matériau peut correspondre à une matrice polymère qui enrobe les nanofils afin de les protéger contre l'oxydation. De plus, ces deux creux sur la courbe de transmission sont nommés les modes de résonance plasmonique : celui à 350 est appelé « mode quadrupolaire » et l'autre à 372 est « mode dipolaire ». L'apparition de ces modes est reliée à certains phénomènes tels que le milieu environnant les AgNWs ; ceci sera expliqué numériquement dans le chapitre IV.

Nous avons optimisé la couche de AgNWs déposée sur verre en faisant varier la vitesse de rotation ; L'accélération étant fixée à 1000 rpm/sec et le temps à 50 sec. Après chaque dépôt nous avons réalisé un recuit à 100°C pendant 10 min afin d'éliminer les résidus de solvant.

Toutes les étapes de fabrication des électrodes sont décrites dans la partie expérimentale en annexe B. Sur la **Figure II. 8(a)** nous présentons le spectre de transmission des AgNWs pour des valeurs de vitesse de rotation allant de 1000 tr/min jusqu'à 6000 tr/min. La transmission évolue en fonction de la vitesse de rotation, c'est-à-dire en fonction de la densité de nanofils déposés sur le substrat.

Sur la **Figure II. 8(b)**, dès que la vitesse de dépôt est supérieure à 2000 tr/min, nous constatons, d'une part, que la transmission dépasse 83%, et d'autre part, que la résistance carrée demeure quasi-constante avec une variation remarquable dans le cas d'une vitesse de dépôt de 6000 rpm. La différence en résistance carrée entre une vitesse de 1000 rpm (30  $\Omega/\square$ ) et 2000 rpm (22  $\Omega/\square$ ) n'est pas importante, cependant la rugosité des AgNWs avec une vitesse de 1000 rpm est de l'ordre de 40 nm contre 20 nm pour 2000 rpm.

---

<sup>3</sup> [www.cambrios.com](http://www.cambrios.com)

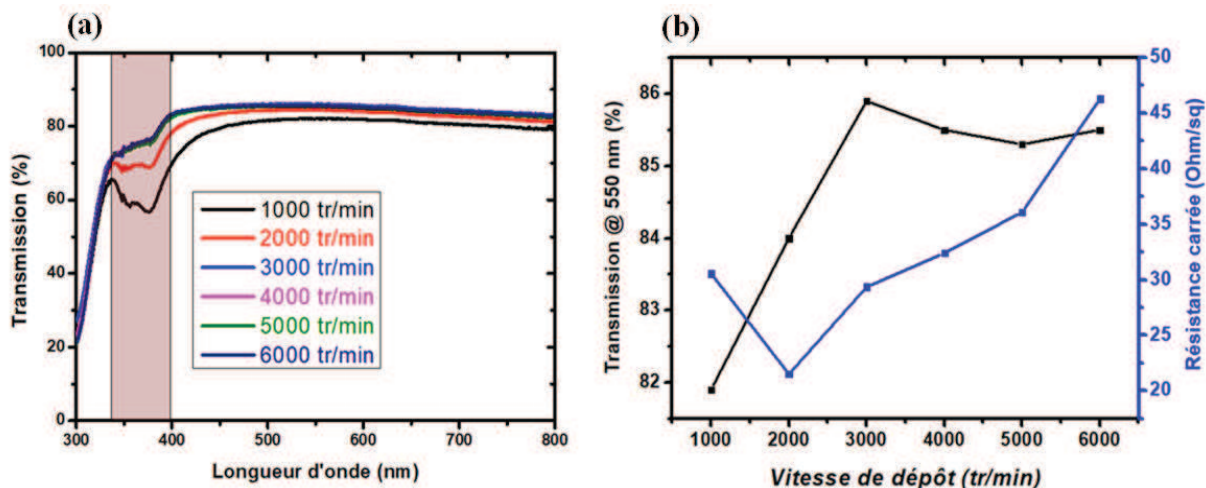


Figure II. 8 : (a) Spectre de transmission d'électrode à base des AgNWs, (b) Evolution de la transmission @550 nm et de la résistance carrée en fonction de la vitesse de dépôt.

Pour la suite de l'étude, nous avons alors choisi une vitesse de dépôt autour de 2000 tr/min : les électrodes obtenues avec cette vitesse de rotation ont une résistance carrée de  $22 \Omega/\square$  combinée à une transmission de 84% à 550 nm.

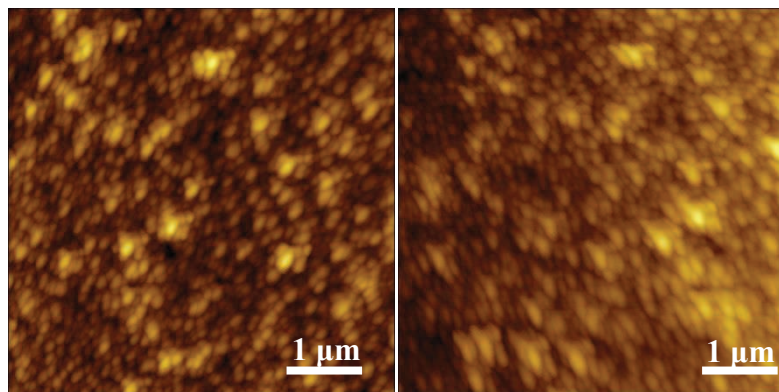
Néanmoins, cette électrode ne présente pas les performances optimales en termes de transparence/conductivité comparées à celles d'une électrode d'ITO. Pour cela, nous avons inséré les AgNWs en sandwich entre deux couches d'oxydes métalliques afin de réduire leur réflectivité élevée et leur résistance carrée comme nous le présenterons ultérieurement.

### II.2.2.2. L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite variant entre 3,2 et 3,4 eV [133], [134]. L'indice de réfraction du ZnO sous la forme massive est égale à 2 [135]. Il possède une grande énergie de liaison des excitons de 60 meV [136]. Selon l'Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé (AFSSAPS), le ZnO est largement utilisé dans les produits cosmétiques et en particulier dans les produits de protection solaire en tant que filtre des rayons ultra-violet (ou filtres UV). Pour des applications optoélectroniques, le ZnO peut être déposé par différentes techniques : soit par voie sèche (pulvérisation, IBS...) soit par voie humide (spin-coating, brush-painting...) s'il est élaboré à partir d'une solution en sol-gel, ou une solution de nanoparticules. Le ZnO est considéré parmi les oxydes métalliques les plus employés en vue de ses bonnes propriétés optiques et électroniques : son large gap lui permet d'être transparent dans le visible et son travail de sortie est adapté aux dispositifs solaires. Par ailleurs, le ZnO nanostructuré a suscité un fort intérêt ces dernières années et le nombre de publications rapportées connaît une croissance exponentielle. En effet, les

nanoparticules de ZnO sont souvent utilisées comme couche d'interface dans les cellules photovoltaïques, grâce à la facilité de son dépôt et ses performances lors du recuit à température ambiante, qui sont équivalentes à celles obtenues à partir de couches déposées en sol-gel et recuites à hautes températures. De plus, les nanoparticules de ZnO (ZnO NPs) sont compatibles avec les substrats souples et avec les procédés d'impression tels que le roll-to-roll.

Dans cette étude, notre premier choix d'oxyde a été d'utiliser des nanoparticules de ZnO dans la réalisation des électrodes de structure OMO. Les deux couches de ZnO NP sont été déposées par spin-coating à partir d'une solution commerciale (SC002-DIG de GenesInk<sup>4</sup>), dont la taille des nanoparticules est de 5 nm. La **Figure II. 9** montre des images AFM de nanoparticules de ZnO déposées sur un substrat en verre. La conductivité des ZnO NPs utilisées pour notre étude est  $\sigma$  est inférieure à  $10^{-5}$  S/cm selon le fournisseur.



*Figure II. 9 : Cartographies AFM : Verre/ZnO NPs.*

En faisant varier l'épaisseur de 11 nm à 40 nm, nous avons obtenu le spectre de transmission qui est représenté sur la **Figure II. 10**. La coupure visualisée entre 300 et 350 nm est due à l'absorption du substrat de verre. La modification de l'épaisseur entraîne une variation de la transmission entre 350 et 400 nm, jusqu'à son gap optique. Le pic observé à 380 nm est appelé le pic excitonique du ZnO. Dans la littérature, ce pic est caractérisé par les recombinaisons des excitons libres [137].

Par ailleurs, la couche de nanoparticules de ZnO présente une transmission élevée (de l'ordre de 90%) et stable sur tout le domaine visible (entre 400 et 800 nm). La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm correspond à l'absorption du ZnO [138].

<sup>4</sup> [www.genesink.com](http://www.genesink.com)

Pour augmenter la conductivité du ZnO, il est important de le doper, par exemple avec de l'aluminium (Al) (Al: ZnO (AZO)); le dopage de l'aluminium sera présenté dans la troisième partie de ce chapitre.

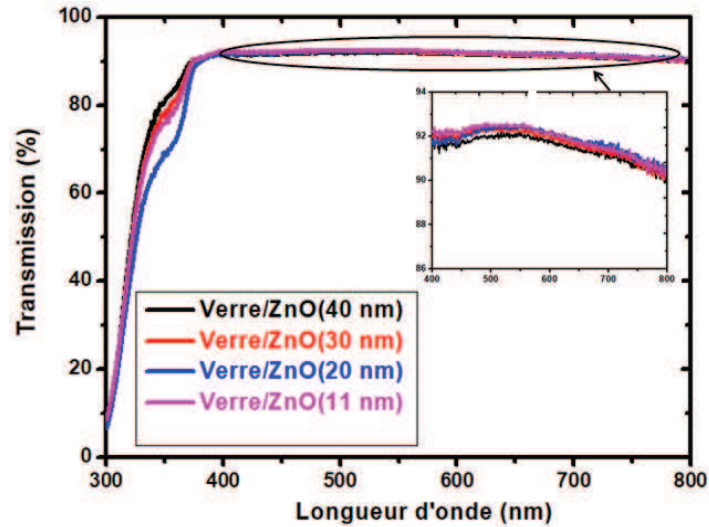


Figure II. 10 : Spectre de transmission des ZnO NPs pour différentes épaisseurs.

### II.2.2.3. Caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des électrodes ZAZ

La structure OMO peut être modélisée électriquement par trois résistances en parallèle comme illustré sur la **Figure II. 11**. La résistance carrée de la couche métallique  $R_M$  est plus faible que celles des couches d'oxyde  $R_O$ , donc la résistance équivalente de toute la structure dépend fortement de celle de la couche métallique.

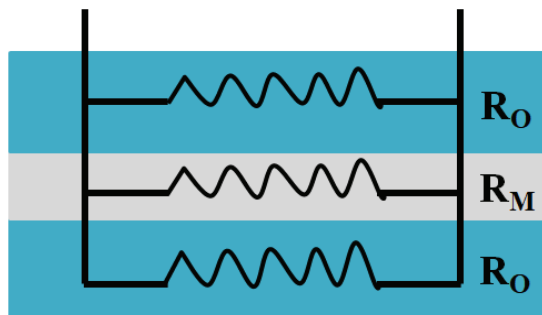


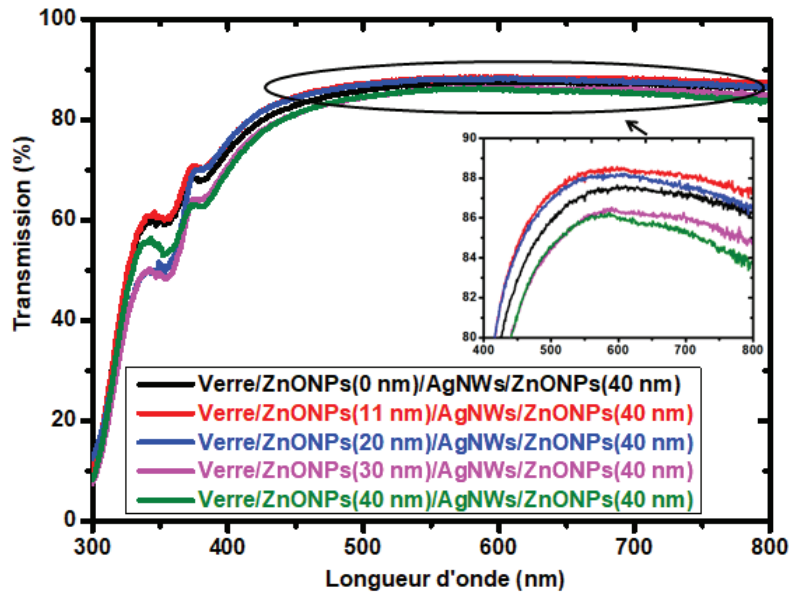
Figure II. 11 : Schéma électrique équivalent d'une structure tricouche. OMO.

#### II.2.2.3.1. Optimisation de la couche de ZnONPs-I (côté substrat) dans la structure Verre/ZnONPs-I/AgNWs/ZnONPs-S (40nm)

Dans un premier temps, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche inférieure de ZnONPs-I (côté substrat, couche Inférieure) entre 0 et 40 nm. La couche supérieure de ZnONPs-S a été fixée à 40 nm car elle a été déjà optimisée dans notre équipe en tant que couche d'interface dans une cellule solaire organique [139]. Le spectre de transmission en fonction de l'épaisseur



de la couche de ZnONPs-I est montré sur la **Figure II. 12**, la transmission optique de l'électrode ZAZ ne varie que très légèrement (dans le domaine visible) pour des épaisseurs comprises entre 0 et 20 nm. Sur la **Figure II.13**, nous avons représenté, d'une part l'évolution de la résistance carrée en fonction de la transmission à 550 nm paramétrée avec l'épaisseur de ZnONPs-I (a), et d'autre part, la figure de mérite en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnONPs-I (b).



**Figure II. 12 :** Variation du spectre de transmission optique en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnONPs-I dans la structure : Verre/ZnONPs-I/AgNWs/ZnONPs-S (40nm).

Par ailleurs, la résistance carrée (**Figure II. 13 (a)**) est sensiblement constante pour des épaisseurs entre 0 et 40 nm alors que la transmission n'augmente que très légèrement. Nous pouvons noter que pour toutes les épaisseurs étudiées, nous avons obtenu une résistance carrée inférieures à  $15 \Omega/\square$  avec une transmission supérieure à 80% pour des longueurs d'ondes supérieures à 450 nm. La **Figure II. 13 (b)** montre des valeurs de figure de mérite très proches les unes des autres comme on pouvait s'y attendre.

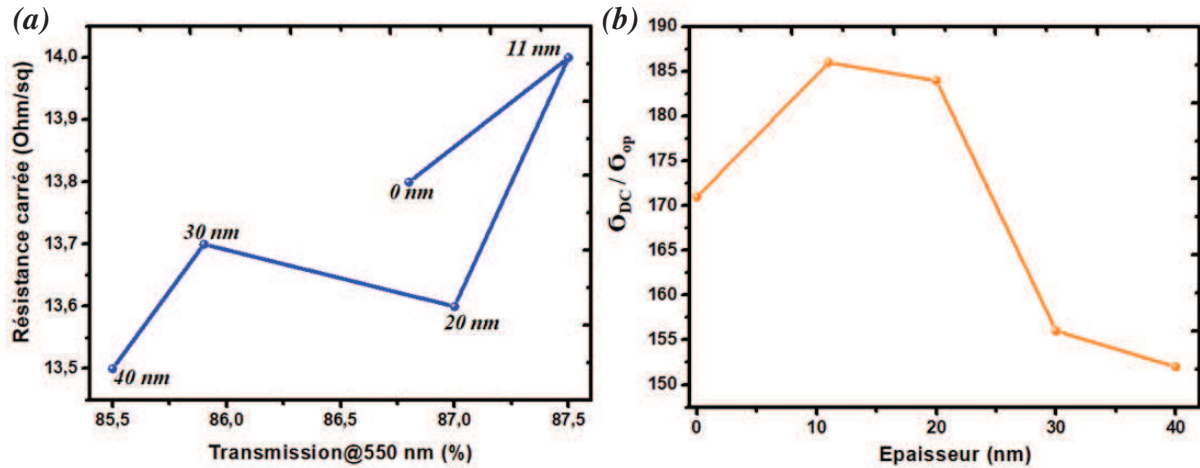


Figure II. 13 : Evolution de : (a) la résistance carrée en fonction de la transmission à 550 nm paramétrée avec l'épaisseur de ZnONPs-I, (b) la figure de mérite en fonction de l'épaisseur de ZnONPs-I dans la structure : Verre/ZnONPs-I/AgNWs/ZnONPs-S (40nm).

Néanmoins, une épaisseur de 11 nm semble être un bon compromis en termes de performances et de réduction de coût associée à la quantité de ZnONPs pour la couche inférieure sachant qu'il est nécessaire d'avoir une fine couche pour pallier les problèmes d'adhésions des nanofils d'argent (sans couche intermédiaire entre le substrat et les nanofils d'argent) ; c'est cette valeur que nous retiendrons pour la suite de l'étude.

Finalement avec une fine couche de ZnONPs de 11 nm, nous avons obtenu une transmission supérieure 83% en moyenne sur le domaine visible, une résistance carrée de l'ordre de 14  $\Omega/\square$ , et une figure de mérite de l'ordre de 186.

#### II.2.2.3.2. Optimisation de la couche de ZnONPs-S dans la structure ZnONPs-I (11 nm) /AgNWs/ZnONPs-S

Pour cette étude, nous avons fait varier cette fois-ci l'épaisseur de la couche supérieure de ZnONPs (côté air) entre 0 et 40 nm en gardant la couche de ZnONPs-I à 11 nm. L'évolution de la transmission en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure de la structure : Verre/ZnONPs-I (11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S est tracée sur la **Figure II. 14**. La résistance carrée en fonction de la transmission à 550 nm et la figure de mérite en fonction de l'épaisseur de ZnONPs-S sont également représentées en **Figure II.15**. Nous constatons que la transmission ne varie pas en fonction de l'épaisseur sur tout le domaine visible alors que la résistance carrée diminue légèrement à partir de 20 nm. La figure de mérite est améliorée avec l'ajout de la couche supérieure dans tous les cas; l'optimum est obtenu avec une valeur supérieure à 185 pour des épaisseurs comprises entre 0 et 30 nm, ce qui constitue un bon résultat comparé aux valeurs de la littérature.

La figure de mérite de l'ITO dans la littérature est de l'ordre de 500 [128], par contre dans notre cas elle est de l'ordre de 200. En effet, il est difficile de comparer nos valeurs avec celles rapportées dans la littérature car souvent la transmission est normalisée par rapport à celle du verre. Cependant, dans notre étude nous avons choisi de ne pas normaliser la transmission afin de prendre de compte toutes les réflexions de l'électrode et aussi celle de l'interface verre/air et verre/ITO

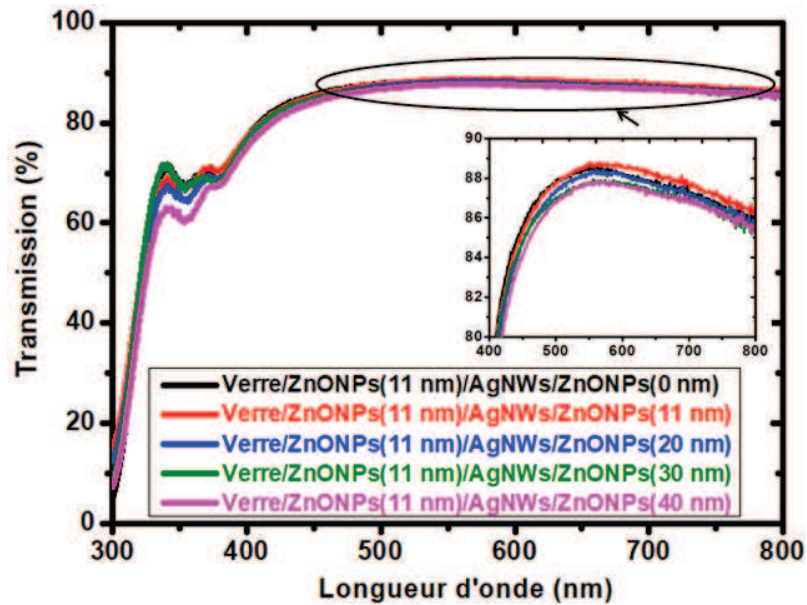


Figure II. 14 : Variation du spectre de transmission optique en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnONPs-S pour la structure verre/ZnONPs-I(11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S.

Ainsi un excellent compromis entre une transmission à 550 nm de 88,6% et une résistance carrée de  $13,5 \Omega/\square$  est obtenu pour une couche fine de 11 nm d'épaisseur de ZnONPs-S (Figure II. 15). Par ailleurs, une épaisseur de 11 nm constitue encore un coût modéré par rapport à la quantité de matière et permet d'avoir une fenêtre optique un peu plus large que celle des 20 et 30 nm. En effet, la fenêtre de la transmission optique peut être modifiée selon l'épaisseur de la couche de ZnONPs-S via la réduction de la perte de la transmission lors des résonances plasmoniques.

Par conséquent, cette optimisation expérimentale des électrodes tricouches ZAZ a permis de mettre en évidence que la structure Verre/ZnONPs-I (11nm)/AgNWs/ZnONPs-S (11 nm) est un excellent compromis pour obtenir à la fois une haute transmission et une faible résistance carrée.



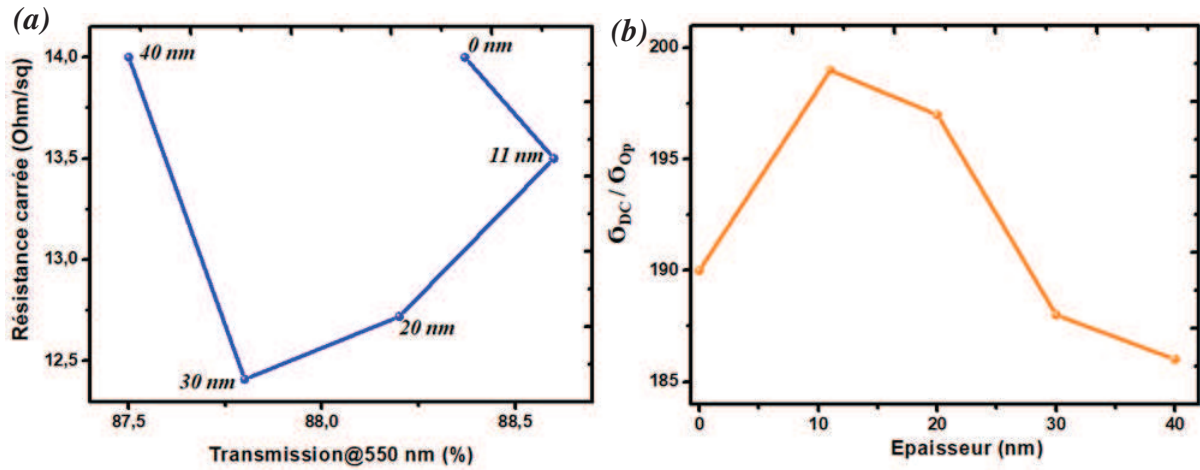


Figure II. 15 : Evolution de : (a) la résistance carrée en fonction de la transmission à 550 nm, (b) la figure de mérite en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnONPs-S dans la structure : Verre/ZnONPs-I (11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S.

Afin de montrer l'intérêt d'une électrode tricouche ZAZ par rapport aux bicouches ou à une monocouche, nous avons représenté (Figure II. 16) les spectres de transmission de différentes électrodes réalisées à base de nanofils d'argent (l'électrode d'ITO étant la référence).

Comme nous l'avons déjà observé, les électrodes à base de nanofils d'argent ont une transmission élevée (supérieure à 80%) sur tout le domaine du spectre visible, ce qui est un avantage notamment pour l'intégration de ces électrodes dans des dispositifs tels que les cellules solaires.

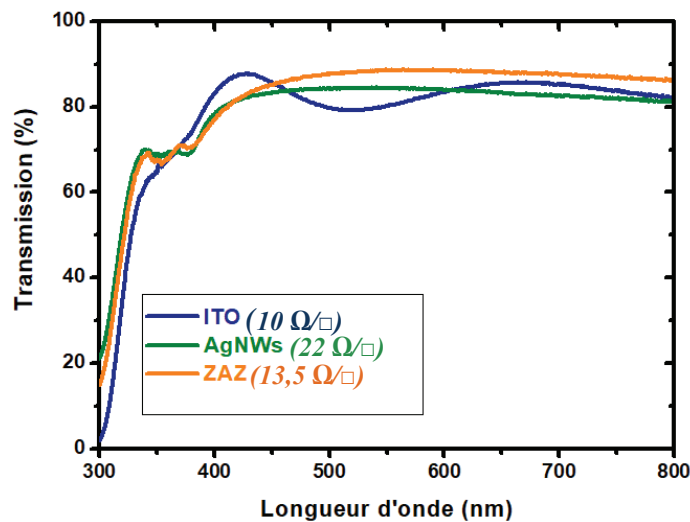


Figure II. 16 : Comparaison des spectres de transmission des électrodes à base de nanofils d'argent et d'ITO

La structure tricouche s'avère bien meilleure qu'une couche de nanofils seuls, puisque la transmission a été lissée sur grande plage entre 450 et 800 nm avec une valeur supérieure à

85%. La résistance carrée a aussi été améliorée passant de 22  $\Omega/\square$  à seulement 13,5  $\Omega/\square$ . Cette électrode à base de nanofils enrobés de nanoparticules de ZnO présente des propriétés plus intéressantes que l'électrode standard d'ITO, pour une facilité de dépôt bien plus grande.

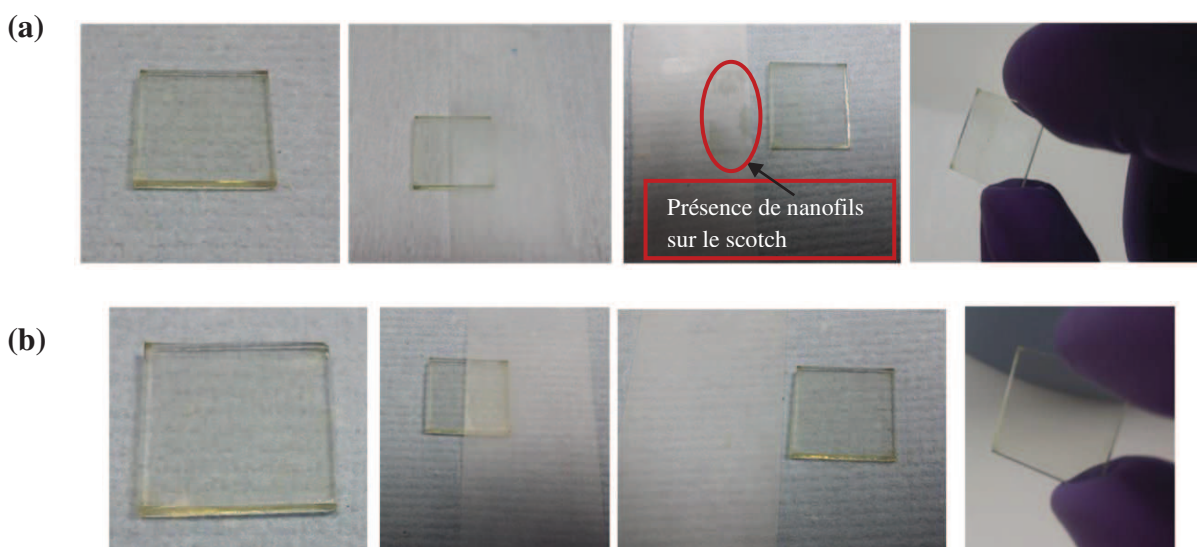
Le **Tableau II. 2** rassemble les résultats en termes de figure de mérite, de résistance carrée et de transmission à 550 nm des trois électrodes (ZAZ, ITO, AgNWs seuls). L'électrode à base des AgNWs seuls présente la plus faible figure de mérite en vue de sa résistance carrée élevée par rapport aux autres électrodes. A l'inverse, en mettant ces AgNWs entre deux couches de ZnONPs, la figure de mérite atteint une valeur optimale de 199. Ce qui fait d'elle une électrode prometteuse répondant à toutes les conditions nécessaires au remplacement de l'ITO (une transmission élevée de 88,6% à 550 nm et une faible résistance carrée de 13,5  $\Omega/\square$ ).

**Tableau II. 2 : Transmission à 550 nm, résistance carrée et figure de mérite d'électrodes intégrant des AgNWs et une en ITO (électrode de référence).**

Electrode	T <sub>550 nm</sub> (%)	R <sub>□</sub> ( $\Omega/\square$ )	$\sigma_{DC} / \sigma_{op}$
Verre/ITO	80	10	200
Verre/AgNWs	84	22	89
Verre/ZAZ	88,6	13,5	199

Afin de comprendre l'effet de l'ajout de chaque couche constituant l'électrode ZAZ, nous avons ensuite étudié l'impact du ZnO sur l'adhérence et sur la rugosité.

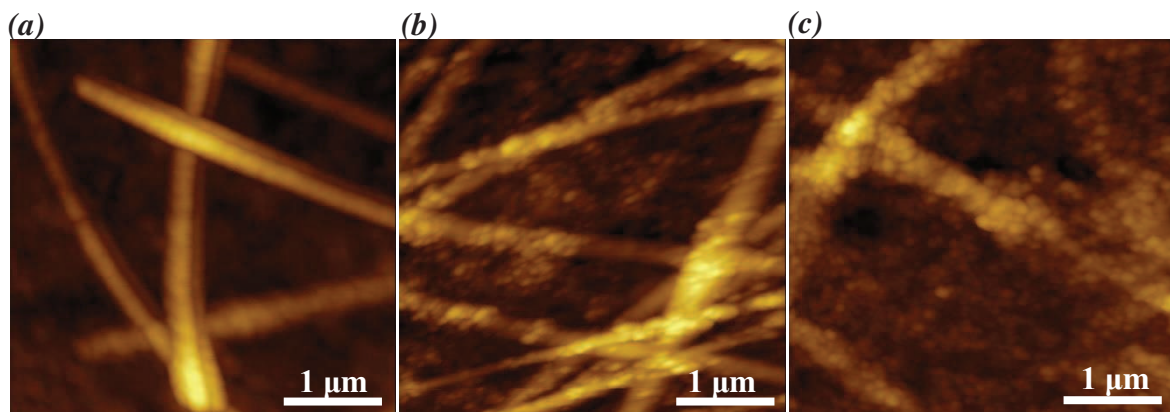
Tout d'abord, nous avons fait un test de pelage, communément désigné par le terme « test du scotch » sur les électrodes à base des AgNWs, avec et sans dépôt de ZnONPs comme couche inférieure. La **Figure II. 17** montre les photographies prises avant, pendant et après le pelage du scotch.



**Figure II. 17 : Test de pelage sur les AgNWs (a) sans, (b) avec une couche de ZnONPs comme couche inférieure (de l'ordre de 11 nm).**

Comme le montrent les photographies, la couche des AgNWs adhère mieux au substrat quand une couche de ZnONPs est déposée. Lorsqu'il n'y a pas de nanoparticules de ZnO, une grande partie des nanofils d'argent se décolle et reste collé au scotch. Donc une couche fine de 11 nm de ZnONPs s'avère être suffisante pour pallier le problème d'adhérence des nanofils.

Par ailleurs, la rugosité des nanofils d'argent est aussi un problème non négligeable, qui peut nuire aux performances des dispositifs en conduisant à des court-circuits. Le dépôt d'une couche fine de ZnONPs en dessus des AgNWs peut être une solution efficace pour réduire cette rugosité.

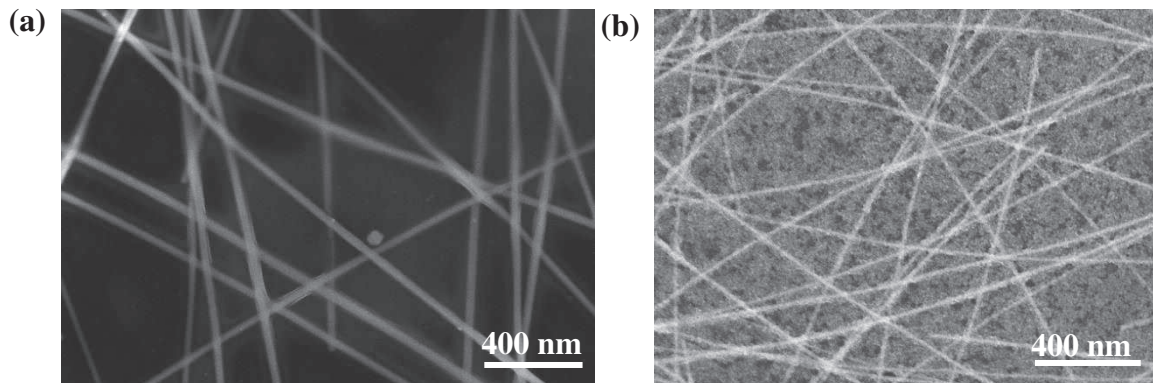


**Figure II. 18 :** Cartographie AFM des structures : (a) Verre/ZnONPs (11 nm) /AgNWs, (b) Verre/AgNWs/ZnONPs(11 nm), (c) Verre/ZAZ(11nm/AgNWs/11nm).

En effet, l'image AFM sur la **Figure II. 18(b)** montre qu'il y a un recouvrement total de la surface et surtout des espaces inter-fils (pour une épaisseur déposée de 11 nm), ce qui permet de lisser la surface. Il est à noter que la couche de ZnONPs a déjà été étudiée dans plusieurs travaux en tant que couche de lissage pour combler les trous entre les fils et augmenter également la surface de contact avec le substrat [139], [140]. En mesurant la RMS (Root Mean Square) de la ZAZ à partir de l'image AFM **Figure II. 18 (c)**, nous trouvons une valeur de 11,13 nm. Cette valeur de RMS est du même ordre de grandeur que celle généralement retenue pour un film d'ITO (RMS de l'ordre de 7 nm)[139]. La rugosité des AgNWs seuls est de 20 nm, cependant après le dépôt de la couche de ZnONPs-S cette rugosité est réduite à 14,9 nm, ce qui confirme son rôle en tant que couche de lissage [139]. Les 2 couches de ZnO sont ainsi cruciales afin de réduire la rugosité à une valeur proche de celle de l'ITO. Ce paramètre est essentiel afin de nous permettre d'avoir une bonne reproductibilité de nos dispositifs, en réduisant la probabilité d'obtenir des court-circuits, et des courants de fuite élevés. Notons par ailleurs, que cette faible valeur de RMS permet d'avoir un bon contact

entre l'électrode et la couche qui sera déposée au-dessus. L'image MEB (**Figure II. 19(b)**), montre la structure de la ZAZ et le bon lissage de la couche de ZnONPs supérieure.

En comparant nos résultats avec la littérature, nous sommes à l'état de l'art pour une électrode de structure Verre/ZnONPs-I (11nm)/AgNWs/ZnONPs-S (11nm). De plus, la structure ZAZ présente l'avantage d'être entièrement réalisée par voie liquide (spin-coating), ce qui donne un aspect d'autant plus original à notre travail.



**Figure II. 19 :** Images MEB (a) des AgNWs seuls, (b) de la ZAZ sur un substrat en verre.

Afin de valider l'efficacité de cette électrode ZAZ, nous l'avons insérée dans un dispositif photovoltaïque organique ; ce travail sera présenté dans le chapitre III. En parallèle, nous avons aussi optimisé d'autres électrodes multicouches en utilisant d'autres oxydes comme le ZnO dopé Aluminium (AZO) et le trioxyde de tungstène ( $WO_3$ ).

### **II.3. Elaboration et caractérisation des électrodes multicouches de type AZO/AgNWs/AZO**

Cette section consiste à présenter les électrodes tricouches de type AZO/AgNWs/AZO (AAA) avec les mêmes étapes d'analyse faites lors de l'étude précédente des ZAZ.

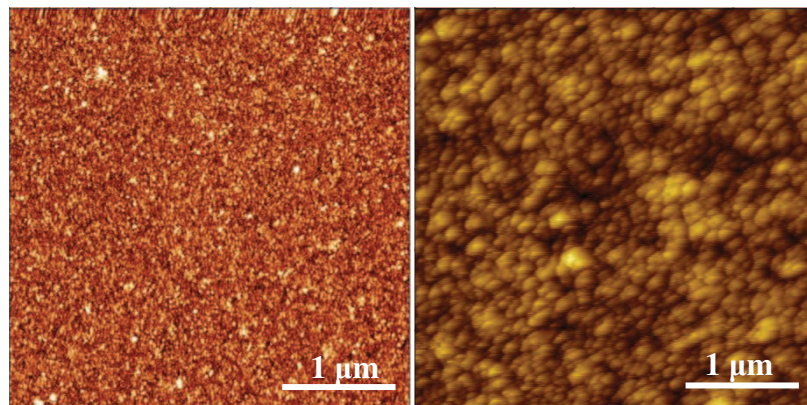
#### **II.3.1. L'oxyde de zinc dopé aluminium (AL : ZnO, AZO)**

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, le ZnO est un semi-conducteur qui est largement utilisé dans différentes applications optoélectroniques en vue de ses bonnes propriétés optiques, électriques. En outre, le ZnO dopé aluminium est utilisé également comme couche d'interface (transporteur d'électrons) dans des dispositifs optoélectroniques tels que les cellules photovoltaïques [141]. Il est utilisé aussi comme électrode transparente dans des cellules solaires [142]. Dans la plupart des cas, des couches minces d'AZO sont



déposées par pulvérisation cathodiques magnétron tout en présentant une faible résistivité de l'ordre de  $2-3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  et une transmission dans le visible et le proche infrarouge entre 85-90% [143]–[146]. Il est sélectionné parmi les meilleurs matériaux utilisé pour l'extraction des électrons dans les couches d'interfaces des cellules solaires en vue de son travail de sortie qui est bien adapté au blocage des trous.

Le dopage du ZnO est effectué soit par la substitution d'un atome de zinc ou par l'ajout d'un élément dans la maille cristalline de l'oxyde. Dans notre étude nous allons utiliser le ZnO dopé aluminium (AZO) provenant de l'entreprise Avantama<sup>5</sup> mettant au point une encre stable imprimable appelée N20-X jet. Même si cette solution est fortement conseillée pour l'impression, il est possible d'utiliser le spin-coating comme méthode de dépôt. La solution d'AZO utilisée pour cette thèse est en nanoparticules avec un diamètre des particules de 12 nm. La **Figure II. 20** montre des images AFM des nanoparticules d'AZO utilisées dans cette étude.



*Figure II. 20 : Images AFM des nanoparticules d'AZO sur verre.*

Comme l'illustre la **Figure II. 20**, les nanoparticules d'AZO que l'on utilise (dont la taille est de 12nm), se déposent facilement par voie humide sur un substrat en verre, et peuvent combler les espaces inter-fils lorsqu'elles seront déposées sur les nanofils d'argent, comme nous l'avons vu avec le ZnO précédemment.

Pour réaliser les électrodes tricouches à base de nanofils d'argent insérés entre deux couches de nanoparticules d'AZO (AZO NPs), il est important d'optimiser tout d'abord la couche d'AZO NPs seuls. Pour cela, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche d'AZO NPs entre 20 et 122 nm via la variation de la vitesse de dépôt entre 1000 et 6000 rpm. La **Figure II. 21** présente le spectre de transmission de la couche d'AZO NPs en fonction de la vitesse de dépôt.

<sup>5</sup> [www.avantama.com](http://www.avantama.com)

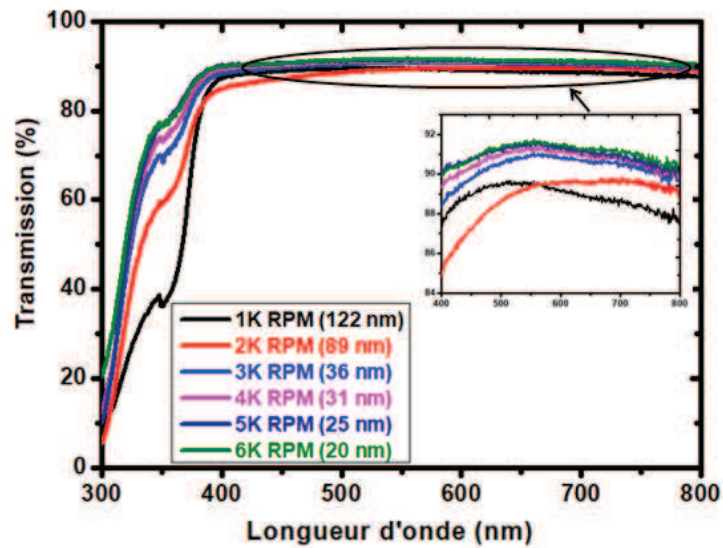


Figure II. 21 : Spectre de transmission de la couche d'AZO NPs en fonction de la vitesse de dépôt.

On peut remarquer que lorsque la vitesse augmente, la transmission se lisse sur un plus grand domaine de longueurs d'ondes. Toutefois, l'utilisation de vitesses supérieures à 3000 rpm favorise la transmission sur un large spectre de la couche d'AZO NPs avec une valeur atteignant les 90% dans le domaine visible ; ceci est bénéfique pour des applications solaires.

### II.3.2. Caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des électrodes AAA

Pour cette étude, les nanofils d'argent sont insérés entre deux couches d'AZO NPs afin de réaliser une électrode tricouche de type AZO NPs-I/AgNWs/AZO NPs-S (AAA). Toutefois, l'optimisation des deux couches d'AZO NPs (inférieure et supérieure) est nécessaire afin de choisir les épaisseurs permettant d'avoir le meilleur compromis entre une transmission et une conductivité élevées

Comme il s'agit des mêmes AgNWs que la partie précédente sur les ZAZ, nous garderons les mêmes paramètres de dépôt. Donc, seules les couches d'AZO NPs seront optimisées. Pour cela, nous allons faire varier la vitesse de dépôt de 1000 rpm à 6000 rpm pour le dépôt de chaque couche d'AZO NPs. La structure de l'électrode AAA réalisée est montrée **Figure II. 22.**

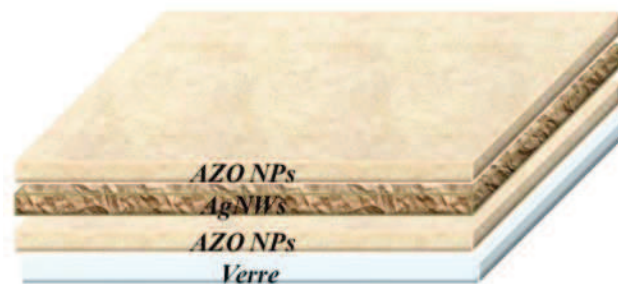


Figure II. 22 : Représentation de la structure de l'électrode AZO NPs/AgNWs/AZO NPs déposée sur verre.

### II.3.2.1. Optimisation de la couche inférieure d'AZO NPs-I dans la structure Verre/AZO NPs-I(x nm)/AgNWs/AZO NPs-S(31 nm)

Dans un premier temps, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche d'AZO NPs-I (inférieure) de 0 à 36 nm en faisant varier la vitesse de 3000 à 6000 rpm. Nous avons fixé l'épaisseur de la couche supérieure (côté-air) d'AZO NPs-S à 31 nm (épaisseur déjà optimisée sur de l'ITO au sein de notre équipe (thèse Jean-Charles OBSCUR 2017)). La Figure II. 23 illustre le spectre de transmission des électrodes AZO NPs-I(x nm)/AgNWs/AZO NPs-S (31 nm) en fonction de la variation de l'épaisseur de la couche inférieure d'AZO NPs-I (côté substrat). On peut observer que la transmission augmente légèrement avec la diminution de l'épaisseur de la couche inférieure de AZO NPs-I mais elle demeure stable sur tout le spectre visible. Pour l'ensemble des épaisseurs, la transmission dépasse les 85%, cependant comme nous avons une faible adhérence des AgNWs sur le substrat verre ; une épaisseur minimale de AZO NPs-I est nécessaire et à déterminer.

Par ailleurs, nous avons mesuré les conductivités par la méthode des quatre pointes et déduit les facteurs de mérites (*Figure II.24*).

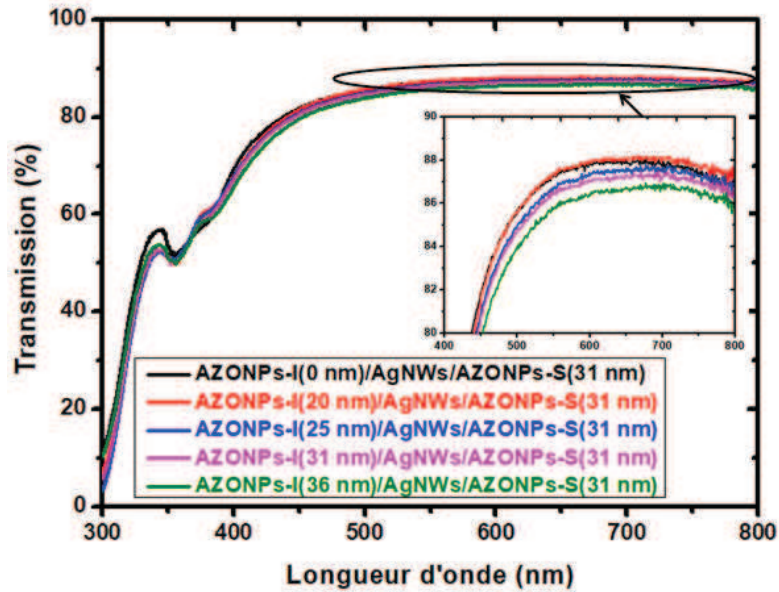


Figure II. 23 : Spectre de transmission des électrodes AAA en fonction de l'épaisseur de la couche d'AZO NPs-I (côté verre).

Lorsqu'on fait varier l'épaisseur de la couche d'AZO NPs-I, on constate, d'une part que la transmission augmente avec la diminution de l'épaisseur et d'autre part, que la résistance carrée varie peu avec l'épaisseur. Néanmoins une épaisseur de 20 nm présente le meilleur compromis transmission/conductivité ( $T > 87\%$  et  $R_{\square} < 14,5\Omega/\square$ ) pour une figure de mérite de 164 (Figure II. 24).

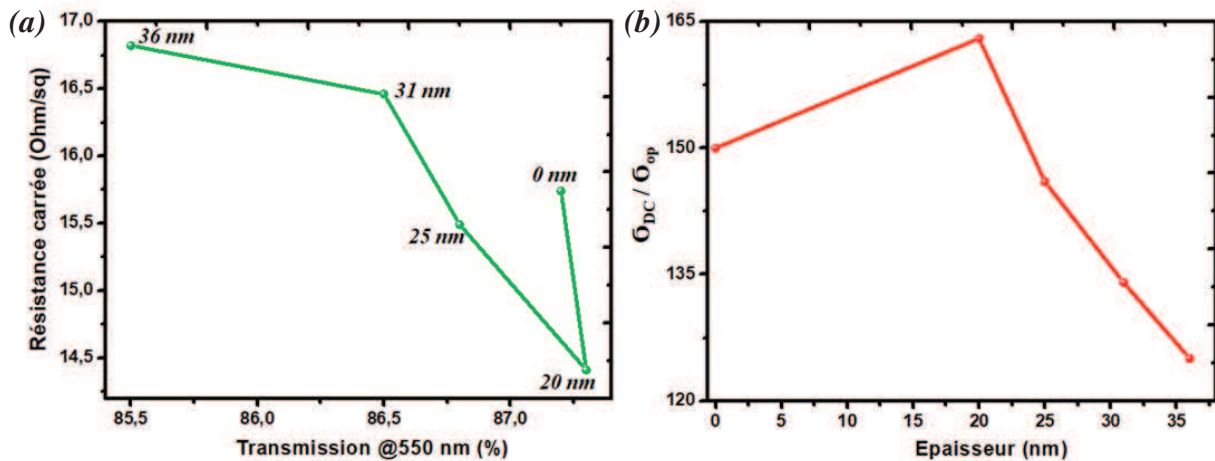


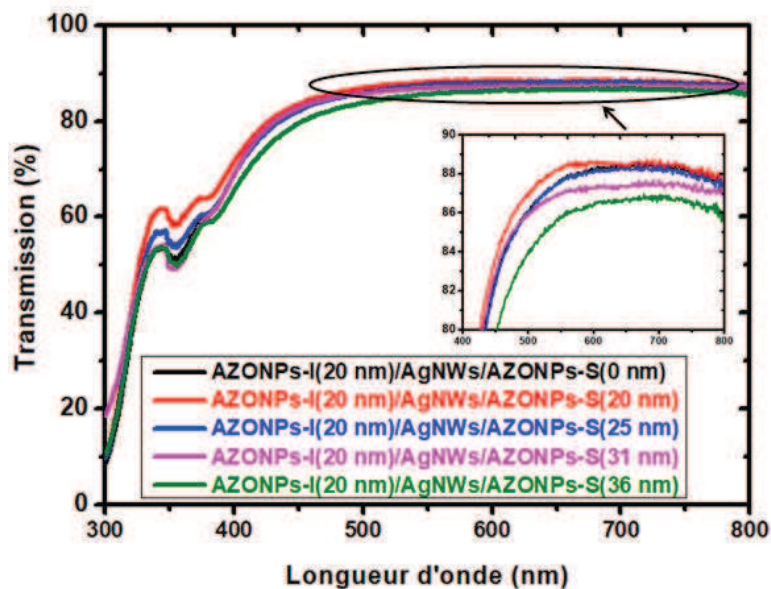
Figure II. 24 : Evolution de : (a) Résistance carrée en fonction de la transmission à 550 nm, (b) figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'AZO NPs-I.

En raison du meilleur compromis transmission/conductivité qu'elle offre, nous utiliserons une épaisseur de 20 nm de la couche d'AZO NPs-I dans la structure Verre/AZO NPs-I/AgNWs/AZO NPs-S. Il reste à optimiser maintenant la couche supérieur d'AZO NPs-S dans cette multicouche.



**II.3.2.2. Optimisation de la couche supérieure d'AZO NPs-S dans la structure Verre/AZO NPs-I (20 nm)/AgNWs/AZO NPs-S(x nm)**

Pour cette partie d'étude, nous avons fixé la couche d'AZO NPs-I à 20 nm. Nous avons alors optimisé l'épaisseur de la couche supérieure (côté air) d'AZO NPs-S dans la structure Verre/AZO NPs-I (20 nm)/AgNWs/AZO NPs-S (x nm) ; pour cela nous avons fait varier la vitesse de dépôt de 3000 à 6000 rpm. La **Figure II. 25** représente la transmission de ces différentes structures. Il est bien-sûr évident qu'une couche avec une épaisseur de 0 nm ne peut pas être prise en compte dans la réalisation d'un dispositif car cette couche sert d'une couche d'interface dans une cellule solaire organique, nous l'avons utilisé juste pour compléter l'étude et comparer les réponses en transmission avec et sans cette couche.



**Figure II. 25 :** Spectre de transmission en fonction de la variation de l'épaisseur de la couche supérieure d'AZO NPs-S (côté air).

Il faut d'abord remarquer que la transmission augmente légèrement avec la diminution de l'épaisseur de la couche de AZO NPs-S jusqu'à une valeur optimale pour une épaisseur de 20 nm. La transmission dépasse 80% pour toutes les épaisseurs de la couche d'AZO NPs-S avec un spectre large sur tout le domaine visible. Une fine couche de 20 nm d'AZONPs-S (côté air) s'avère efficace pour favoriser la transmission de l'électrode AAA, en raison de son rôle dans l'adaptation des indices optiques. Les réflexions aux interfaces AgNWs/AZONPs sont plus faibles grâce à un accord des indices optiques de l'empilement.

Par ailleurs, nous avons mesuré la résistance carrée de chaque structure et calculé la figure de mérite ; ce calcul est illustré en **Figure II. 26**. On peut observer que le meilleur compromis

transmission/conductivité est obtenu pour une épaisseur de 20 nm de la couche d'AZO NPs-S. De plus, on peut noter que la figure de mérite diminue de façon importante pour des épaisseurs d'AZONPs dépassant les 25 nm. Par ailleurs, il a été montré que lorsque l'on utilise des épaisseurs supérieures à 30 nm, les performances des cellules solaires diminuent en raison des nombreuses recombinaisons de charges (diminution du courant généré par la cellule) ;cette étude a été réalisée dans le cas où l'on insère une couche d'interface d'AZO entre l'électrode d'ITO et la couche active (thèse Jean-Charles OBSCUR 2017 [147]).

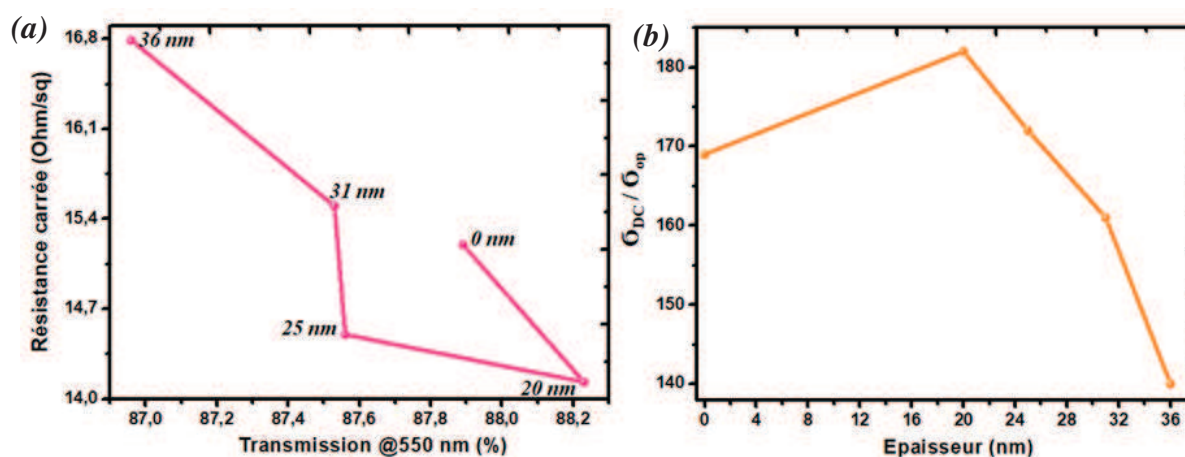


Figure II. 26 : Evolution de la : (a) Résistance carrée en fonction de la transmission @ 550 nm, (b) figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'AZO NPs-S (côté air).

Par ailleurs, la figure de mérite représentée **Figure II. 26(b)** est maximale avec une valeur de 182 pour une épaisseur de 20 nm de la couche d'AZO NPs-S, la résistance carrée est de l'ordre de  $14 \Omega/\square$  et la transmission à 550 nm est de 88,3%. Un tel résultat montre que cette électrode AZO NPs-I (20nm)/AgNWs/AZO NPs-S (20nm) présente un bon compromis entre une transmission élevée et une conductivité élevée.

Par conséquent, cette optimisation a permis de mettre en évidence une structure de type Verre/AZO NPs-I (20 nm)/AgNWs/AZO NPs-S (20 nm) susceptible d'être candidate comme une alternative à l'ITO. Pour finir, nous avons comparé trois électrodes : AZO NPs-I (20 nm)/AgNWs/AZO NPs-S (20 nm), AgNWs seuls et l'ITO déposées sur un substrat en verre. La **Figure II. 27** et le **Tableau II. 3** résumant la variation de la transmission, la résistance carrée et la figure de mérite pour chaque électrode.

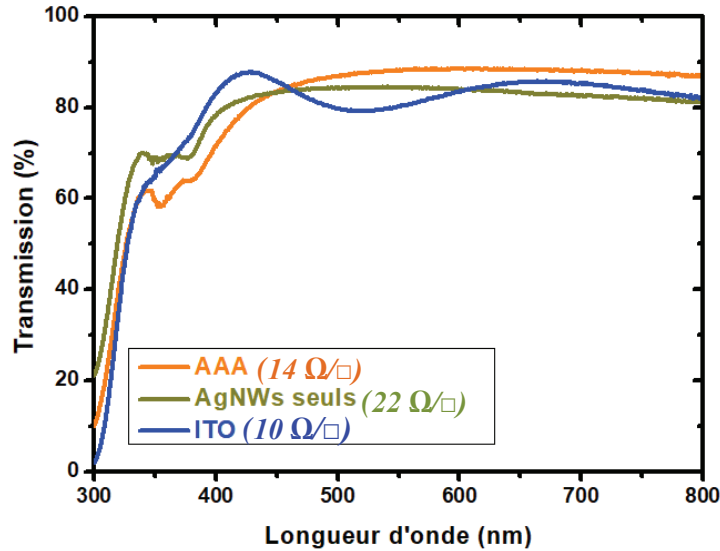


Figure II. 27 : Comparaison de transmission des électrodes : AAA, AgNWs, ITO.

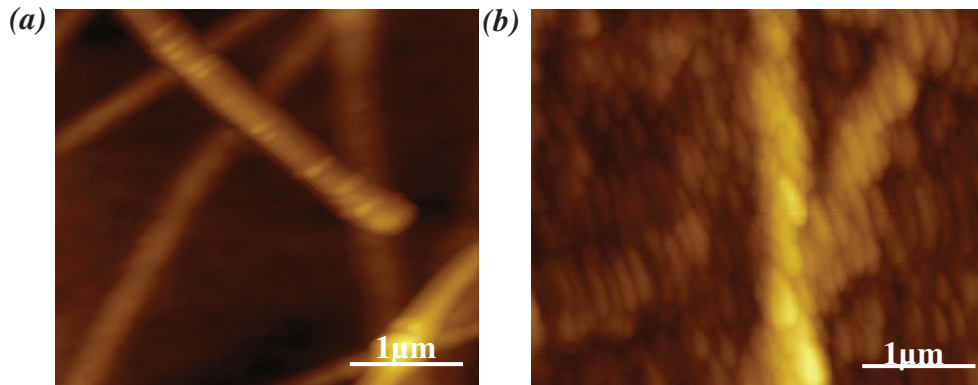
Il est remarquable que l'électrode AZO NPs-I(20nm)/AgNWs/AZO NPs-S(20 nm) possède une transmission élevée pour une longueur d'onde supérieure à 450 nm par rapport à l'ITO et les AgNWs seuls. On peut observer également un petit décalage de la courbe de l'électrode AAA vers le rouge par rapport à celle des AgNWs, cela peut être expliqué par le milieu environnant les nanofils d'argent dans le cas des AAA : les AZO NPs entourent les nanofils d'argent donc modifient le milieu environnant les AgNWs qui influencent la position de la résonance plasmonique en plus de l'effet du substrat (voir l'étude détaillée du chapitre IV).

Tableau II. 3 : Comparaison de la transmission @550 nm, de la résistance carrée et de la figure de mérite calculée pour les trois électrodes.

Electrode	$T_{550 \text{ nm}} (\%)$	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	$\sigma_{DC} / \sigma_{op}$
Verre/ITO	80	10	200
Verre/AgNWs	84	22	89
Verre/AAA	88,2	14	182

L'électrode optimisée AAA présente résultats par rapport aux AgNWs seuls en terme de figure de mérite avec une valeur de 182. Le dépôt d'une couche d'AZO NPs sur les AgNWs a permis de réduire la résistance carrée d'une valeur de 22  $\Omega/\square$  à une valeur de 14  $\Omega/\square$ . Ce qui montre le rôle crucial de cette couche supérieure d'AZO NPs dans l'amélioration de la conductivité de l'électrode AAA, de plus elle sert de protection et d'encapsulation de la couche d'AgNWs contre l'oxydation.

Afin de vérifier le remplissage des espaces vides entre les fils par la couche supérieure d'AZO NPs déposée sur les AgNWs (mentionné précédemment), nous avons réalisé des images AFM de la structure AgNWs/AZO NPs et d'une électrode AAA (**Figure II. 28**).



**Figure II. 28 :** Images AFM de : (a) AZO NPs-I(20nm)/AgNWs, (b) AZO NPs-I(20 nm)/AgNWs/AZO NPs-S(20 nm).

Ces images montrent que le dépôt d'une couche supérieure d'AZO NPs-S a permis un recouvrement total des AgNWs (**Figure II. 28 (b)**). De plus, nous avons mesuré la rugosité pour les deux structures et nous avons trouvé une rugosité de 10,3 nm sans couche d'AZO supérieure ; elle est réduite à une valeur de 7,6 nm avec cette couche. Par conséquent, nous confirmons que la couche supérieure d'AZO NPs sert de couche de lissage permettant de remplir les espaces inter-fils, permettant même d'obtenir une rugosité inférieure à celle de notre ITO (7 nm). Cet effet de lissage va permettre ainsi d'améliorer le contact avec la couche juxtaposée comme par exemple la couche active dans le cas des cellules solaires intégrant ces électrodes AAA [148].

De plus, à notre connaissance, il s'agit de la première fois où des électrodes transparentes multicouches à base des AgNWs utilisent deux couches de nanoparticules d'AZO par voie liquide. L'étude la plus proche, pour une structure similaire, a été réalisée avec une méthode de dépôt par voie physique, le sputtering pour les deux couches d'AZO tout en obtenant une transmission de l'ordre de 75% [122]. Cela montre que notre étude sur les électrodes AAA est bien située par rapport à la littérature.

L'efficacité de ces électrodes AAA sera étudiée en les intégrant dans des cellules OPV à base du PTB7 :PC<sub>70</sub>BM dans le chapitre III.

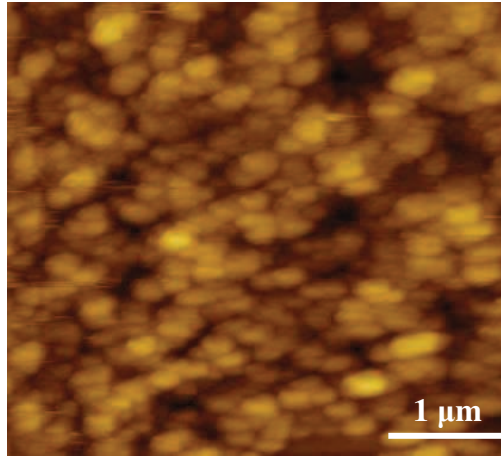
#### **II.4. Elaboration et caractérisation des électrodes multicouches de type WO<sub>3</sub>/AgNWs/WO<sub>3</sub>**

Cette partie consiste à présenter les électrodes tricouches de type WO<sub>3</sub>/AgNWs/WO<sub>3</sub> (WAW) et à étudier leurs propriétés optiques, électriques et morphologiques.

##### **II.4.1. L'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub>**

L'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> est un isolant dans sa forme stœchiométrique. Néanmoins, la présence de lacune d'oxygène peut créer des charges négatives libres dans le matériau, ce qui lui permet de devenir alors un semi-conducteur de type n. La valeur du gap du WO<sub>3</sub> varie selon les sources entre 2,6 et 3,3 eV [62], [149]. De plus, la variation du gap est due également à la variation de la taille des zones de cristallines du WO<sub>3</sub> déposé par magnétron-pulvérisation en couches minces ; le gap augmente avec la diminution de la zone [150]. Le WO<sub>3</sub> possède une transparence élevée dans le visible. Comme pour le gap, la valeur de la conductivité reportée dans la littérature varie aussi. Par exemple pour des monocristaux, la conductivité varie entre 10 et 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> suivant la stœchiométrie [151]. Des valeurs de conductivité de l'ordre de 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> sont également obtenues pour des films nanostructurés de WO<sub>3</sub>, ces valeurs semblent variables en fonction de la taille des grains [152]. En outre, l'utilisation d'un film de 120 nm déposé à partir d'une solution en nanoparticules de WO<sub>3</sub> a permis d'obtenir une conductivité de l'ordre de 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup> [153]. Le WO<sub>3</sub> est souvent utilisé dans les cellules solaires organiques en tant que couche d'interface pour l'extraction des trous [153]. Dans le cas des cellules en pérovskite il est utilisé pour l'extraction des électrons [154]. L'avantage d'utiliser le WO<sub>3</sub> est qu'il est moins toxique par rapport aux autres oxydes de métaux de transition comme le MoO<sub>3</sub>, le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui sont suspectés d'être des matériaux cancérigènes pour l'homme et dangereux pour l'environnement respectivement (GHS07 et GHS08) et (GHS09).

Dans notre étude, nous avons utilisé une solution en nanoparticules de WO<sub>3</sub> de chez Avantama (une solution de NPs de WO<sub>3</sub> brevetée [155]). La taille des nanoparticules de WO<sub>3</sub> (WO<sub>3</sub> NPs) que l'on utilise est de 16 nm et leur travail de sortie est de 5,5 eV. La **Figure II. 29** représente les images AFM d'une couche de WO<sub>3</sub> NPs de 20 nm déposée sur une couche du P3HT :PCBM (thèse jean-charles Obscur 2017 [147]).



*Figure II. 29 : Images AFM d'une couche de WO<sub>3</sub> NPs déposée sur verre.*

Dans le but d'optimiser l'épaisseur de la couche du WO<sub>3</sub> NPs sur verre, nous avons fait varier la vitesse de dépôt par spin-coating de 2000 à 6000 rpm. Nous avons mesuré la transmission optique en fonction de la longueur d'onde pour chaque épaisseur de la couche des WO<sub>3</sub> NPs (**Figure II. 30**).

On peut observer que le WO<sub>3</sub> possède une transparence élevée dans le domaine visible (entre 380 et 780 nm) et le début du proche infra-rouge pour toutes les épaisseurs de la couche de WO<sub>3</sub> déposée sur verre. De plus, la transmission augmente avec la diminution de l'épaisseur pour atteindre son optimum  $T \approx 90\%$  pour une épaisseur de 16 nm donc pour une monocouche de nanoparticules de WO<sub>3</sub>. Cette épaisseur conduit à la transmission la plus grande au-delà d'une longueur d'onde de 400 nm.

L'élargissement du spectre de transmission du WO<sub>3</sub>NPs pourra également induire un élargissement de la transmission des électrodes WAW en insérant les AgNWs entre deux couches de WO<sub>3</sub>NPs.



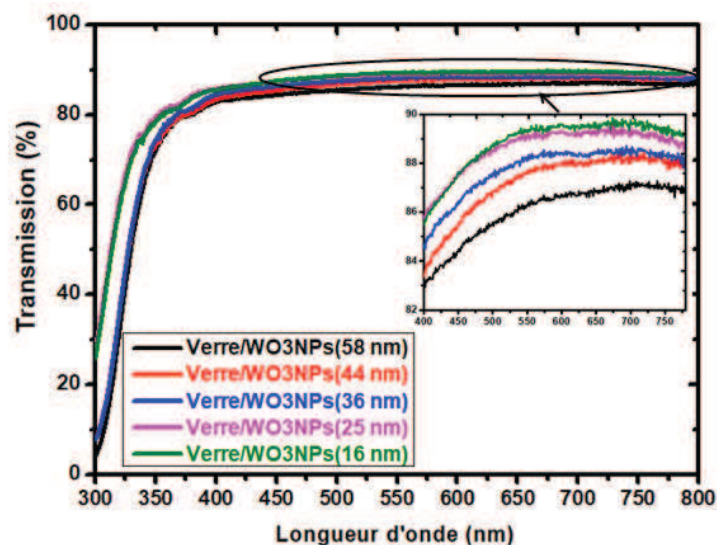


Figure II. 30 : Spectre de transmission de la couche du  $WO_3$  sur verre en fonction de l'épaisseur.

#### II.4.2. Caractéristiques optiques, électriques et morphologiques des électrodes WAW

Dans cette partie, la structure étudiée est la suivante : Verre/ $WO_3$  NPs/AgNWs/ $WO_3$  NPs (WAW) (Figure II. 31). Cette électrode est déposée sur un substrat en verre par spin-coating. Comme dans la partie précédente, nous garderons les mêmes paramètres de dépôts concernant les AgNWs. Nous nous attacherons ici à optimiser les deux couches de  $WO_3$  NPs (inférieure et supérieure) en cherchant le compromis entre une transmission élevée et une faible résistance carrée, puis nous terminerons par un bilan comparatif avec les électrodes précédentes.

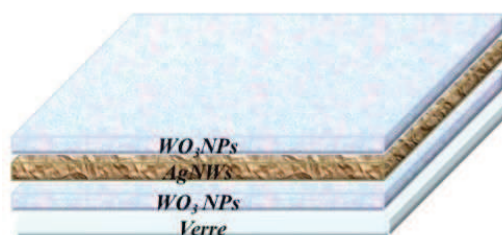


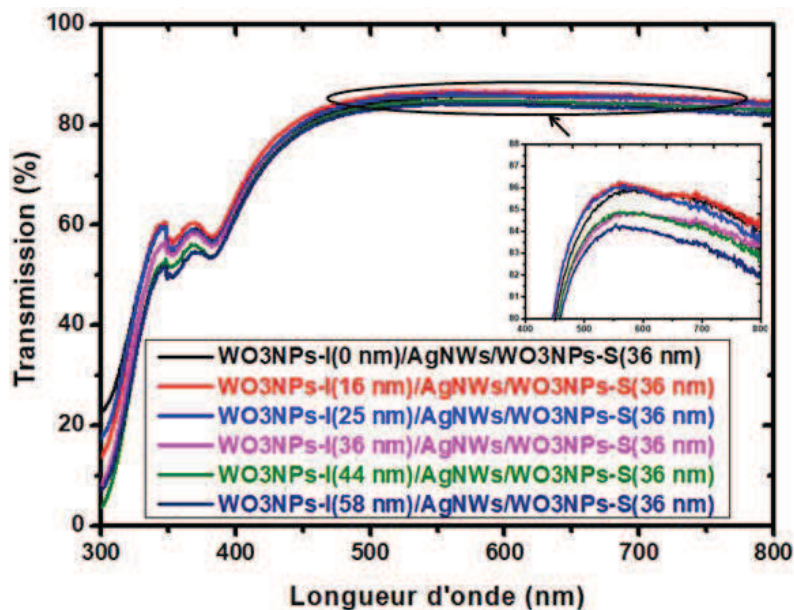
Figure II. 31 : Représentation de la structure Verre/ $WO_3$  NPs-I/AgNWs/ $WO_3$  NPs-S (WAW) réalisée.

##### II.4.2.1. Optimisation de la couche inférieure de $WO_3$ NPs-I dans la structure Verre/ $WO_3$ NPs -I /AgNWs/ $WO_3$ NPs -S

Nous avons optimisé la couche inférieure de  $WO_3$  NPs-I en faisant varier la vitesse de dépôt de 3000 rpm à 6000 rpm. Pour cela, nous avons fixé l'épaisseur de la couche supérieure du  $WO_3$  NPs-S à 36 nm, épaisseur déjà utilisée dans notre équipe pour des applications en

pérovskites [156]. Nous avons ainsi mesuré le spectre transmission optique de l'électrode WAW en fonction de l'épaisseur de la couche inférieure de WO<sub>3</sub> NPs-I (**Figure II. 32**).

Sauf pour une épaisseur de 0 nm, on peut remarquer que la transmission augmente lorsque l'épaisseur de la couche du WO<sub>3</sub> NPs-I diminue afin d'atteindre son optimum pour une épaisseur fine de 16 nm. Toutes les structures possèdent une transmission dépassant les 80%. Une épaisseur de 16 nm est le cas le plus favorable optiquement. Comme nous l'avons déjà mentionné pour les autres électrodes réalisées précédemment (ZAZ, AAA), nous calculerons la figure de mérite des électrodes WAW pour chaque épaisseur de WO<sub>3</sub> NPs-I en fonction de la résistance carrée et de la transmission à 550 nm. La **Figure II.36** présente la figure de mérite  $\sigma_{DC} / \sigma_{op}$  en fonction de la transmission à 550 nm et cette dernière en fonction de la résistance carrée.



**Figure II. 32 :** Spectre de transmission des électrodes WAW en fonction de la variation de l'épaisseur de la couche inférieure de WO<sub>3</sub> NPs.

Le compromis entre une transmission élevée et une faible résistance carrée est obtenu pour les épaisseurs entre 0 et 44 nm. Néanmoins, au-delà d'une épaisseur de 16 nm, la transmission diminue et la résistance carrée augmente. La **Figure II. 33(b)** montre que la figure de mérite atteint un maximum de 165 pour une épaisseur de 16 nm.



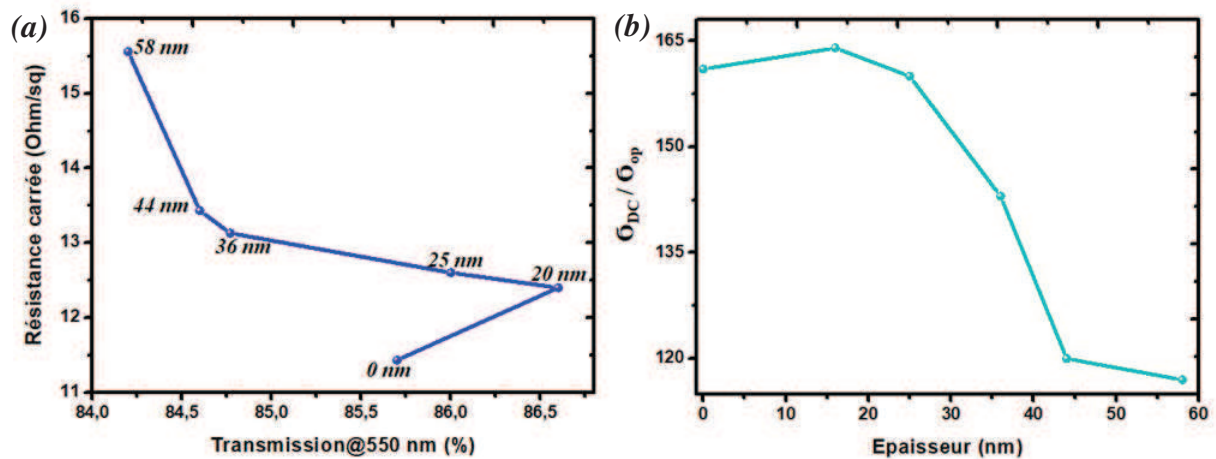


Figure II. 33 : (a) Transmission à 550 nm en fonction de la résistance carrée, (b) figure de mérite  $\sigma_{DC} / \sigma_{op}$  en fonction de l'épaisseur de WO<sub>3</sub> NPs-I des électrodes WAW.

Pour une structure sans couche de WO<sub>3</sub> NPs-I (0 nm), la figure de mérite est légèrement plus faible (de l'ordre de 161). Toutefois le problème de la faible adhérence des AgNWs au substrat est toujours présent sans la couche inférieure de WO<sub>3</sub> NPs, nous avons effectué le même test de pelage et nous n'avons trouvé aucun substitut des AgNWs sur le scotch lorsque nous avons rajouté une couche de WO<sub>3</sub>NPs entre le substrat et les AgNWs, ce qui montre que cette couche inférieure de WO<sub>3</sub>NPs joue le rôle d'une couche d'accroche plus efficace pour les AgNWs. L'électrode Verre/WO<sub>3</sub> NPs-I (16 nm)/AgNWs/WO<sub>3</sub> NPs-S (36 nm) semble présenter le meilleurs compromis transmission/conductivité tout en présentant une figure de mérite élevée. Cette épaisseur sera maintenue pour la suite et nous feront varier la couche supérieure.

#### II.4.2.2. Optimisation de la couche supérieure de WO<sub>3</sub> NPs-I dans la structure Verre/WO<sub>3</sub> NPs -I /AgNWs/WO<sub>3</sub> NPs -S

Pour cette partie, l'épaisseur de la couche supérieure du WO<sub>3</sub> NPs-S variera en fonction de la vitesse de dépôt entre 3000 et 6000 rpm. Nous avons également mesuré la transmission montrée en **Figure II. 34** en fonction de la longueur d'onde de l'électrode WAW pour chaque épaisseur du WO<sub>3</sub> NPs-S.

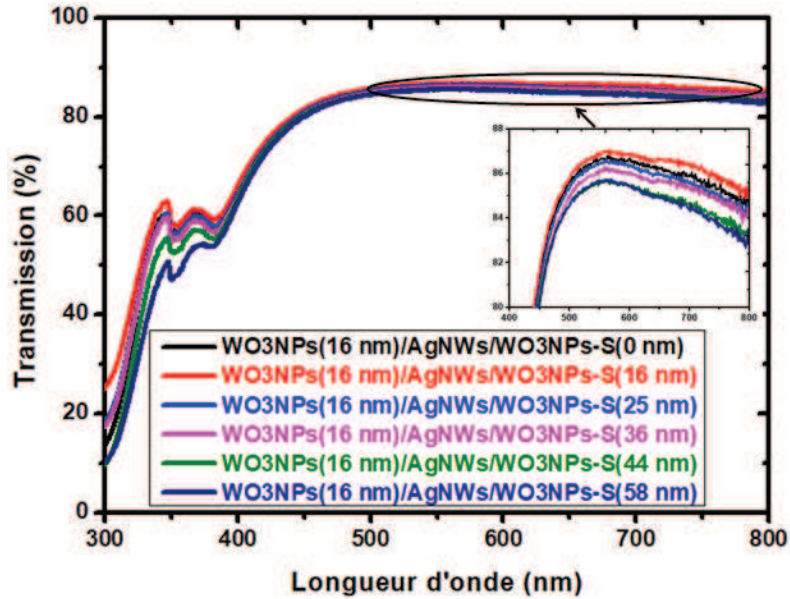


Figure II. 34 : Spectre de transmission des électrodes WAW en fonction de la variation de l'épaisseur de WO3 NPs-S (côté air).

Une nouvelle fois, la transmission décroît avec l'augmentation de l'épaisseur sauf pour une épaisseur de 0 nm. Ceci montre qu'une couche supérieure est une nouvelle fois importante pour une raison d'ingénierie des indices optiques. Cela va toujours dans le bon sens puisque cette couche est nécessaire et jouera le rôle de couche d'interface dans les cellules solaires. Pour maintenir une transmission >80% sur le spectre visible, il faut choisir une épaisseur de WO<sub>3</sub> NPs-S inférieure à 45 nm. La transmission la plus élevée (>86%) est obtenue pour une épaisseur de 16 nm donc pour une monocouche des nanoparticules de WO<sub>3</sub> qui font un (de diamètre 16 nm). Il faut garder à l'esprit que plus le nombre de couche de nanoparticules de WO<sub>3</sub> augmente plus la transmission diminue, ce qu'on a remarqué aussi pour les nanoparticules de ZnO et d'AZO précédemment.

Cependant, on ne peut pas se baser que sur le spectre de transmission afin de choisir l'épaisseur convenable. Il est nécessaire de voir l'effet de la variation de cette épaisseur du WO<sub>3</sub> NPs-S sur la figure de mérite et la résistance carrée. Sur la **Figure II. 35** nous présentons le calcul de la figure de mérite  $\sigma_{DC} / \sigma_{op}$  en fonction de l'épaisseur de WO<sub>3</sub>NPs-S et la résistance carrée en fonction de la transmission à 550 nm

Si la transmission à une longueur d'onde de 550 nm diminue lorsque la couche supérieure du WO<sub>3</sub> NPs augmente, les valeurs de la résistance carrée ne sont pas significativement affectées (un écart de l'ordre de 2  $\Omega/\square$ ) pour les épaisseurs entre 0 et 44 nm. Le meilleur compromis transmission/conductivité est obtenu pour une épaisseur de 16 nm de couche de WO<sub>3</sub> NPs-S avec une transmission de 87% à 550 nm et une résistance carrée de 11,5  $\Omega/\square$ .

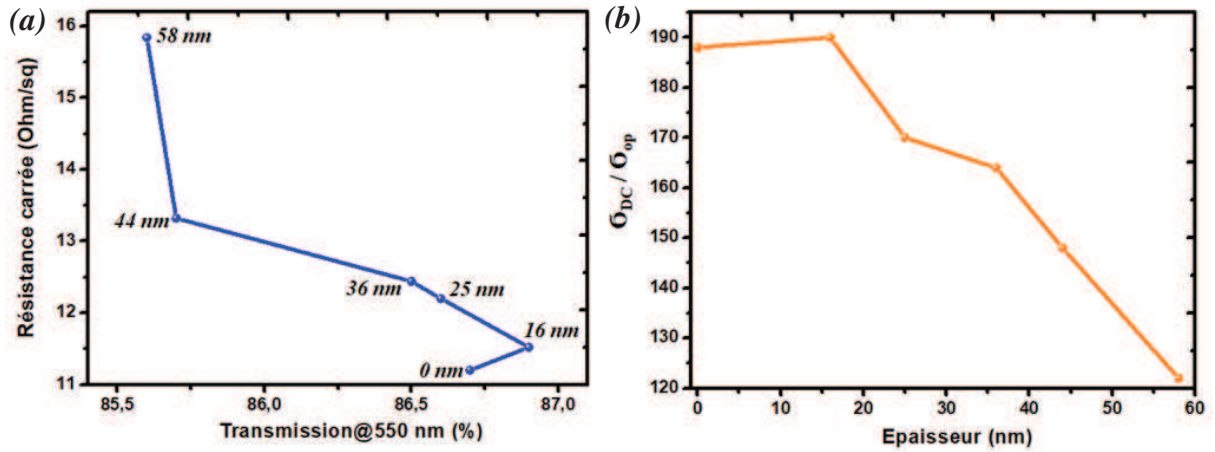


Figure II. 35 : (a) Transmission à 550 nm en fonction de la résistance carrée, (b) la figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  en fonction de l'épaisseur de la couche du WO<sub>3</sub> NPs-S (côté air) des électrodes WAW.

Les autres épaisseurs de 0, 25, 36 et 44 nm permettent aussi d'avoir une transmission élevée >83% et une faible résistance carrée (autour de 10-13  $\Omega/\square$ ) permettant une tolérance expérimentale assez grande. Cependant, pour obtenir une résistance carrée inférieure à 15,5  $\Omega/\square$ , il est important de ne pas dépasser une épaisseur de 45 nm. La figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  sur la Figure II. 35(b) atteint une valeur maximale de 190 pour une structure des WAW de configuration WO<sub>3</sub>NPs (16 nm)/AgNWs/WO<sub>3</sub>NPs (16 nm), ceci est attribué tout d'abord à une transmission élevée pour cette structure sur tout le spectre visible en raison de la meilleure transmission du WO<sub>3</sub>NPs d'une part et à la faible densité des AgNWs qui n'absorbent pas dans le domaine visible d'autre part. L'augmentation de la figure de mérite est due également à la diminution de la résistance carrée pour cette structure ; le WO<sub>3</sub>NPs déposé sur une couche des AgNWs permet d'avoir une résistance carrée divisée par 2 par rapport à celle des AgNWs seuls (22  $\Omega/\square$ ).

Comme dans les parties précédentes, afin d'illustrer l'intérêt des couches supplémentaires de WO<sub>3</sub>, nous avons comparé la transmission de la WAW optimale avec la transmission de nanofils seul (Figure II. 36). L'électrode de référence en ITO est aussi présente dans cette comparaison.

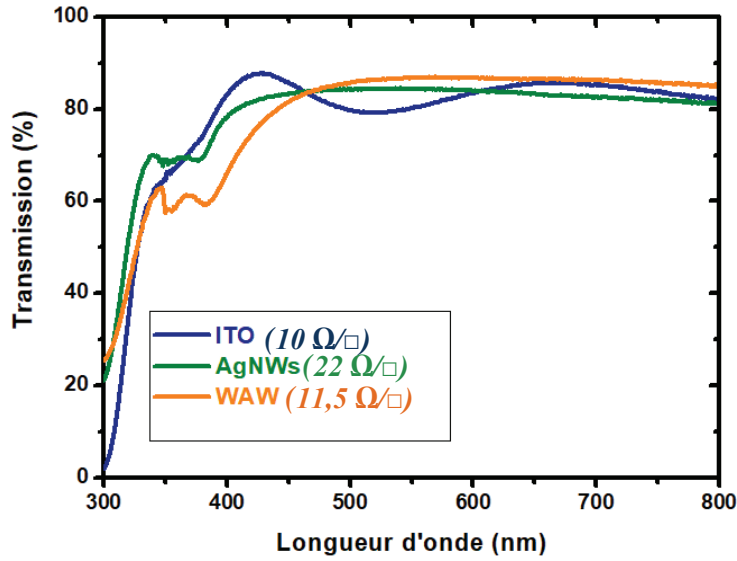


Figure II. 36 : Comparaison en transmission des électrodes : WAW, AgNWs, ITO.

L'électrode WAW possède une transmission élevée par rapport à l'ITO et les AgNWs seuls sur le spectre visible (entre 450 et 800 nm) avec une résistance carrée proche à celle de l'ITO. La différence de la position de la résonance plasmonique entre les courbes de transmission des électrodes WAW et AgNWs seuls est due aux nanoparticules du WO<sub>3</sub> qui influencent sa position en modifiant le milieu environnant (voir chapitre IV, paragraphe milieu environnant). Les propriétés optiques, électriques et la figure de mérite des trois électrodes sont reportées dans le **Tableau II. 4**.

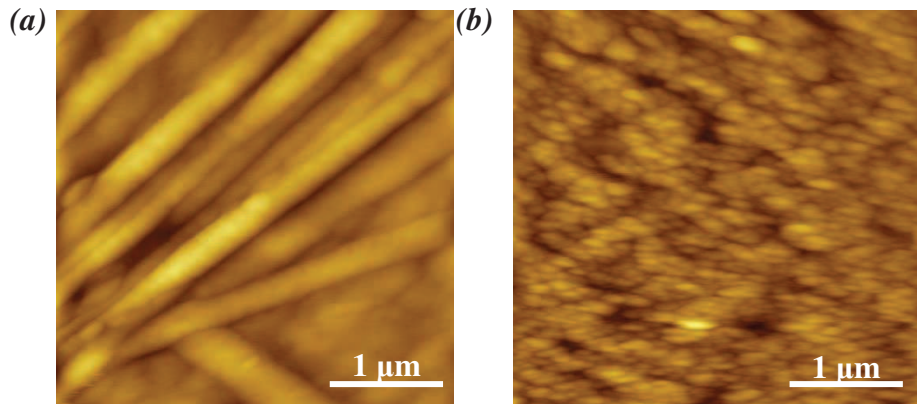
Tableau II. 4 : Comparaison des propriétés optoélectroniques des trois électrodes.

Electrode	T <sub>550 nm</sub> (%)	R <sub>□</sub> (Ω/□)	$\sigma_{DC} / \sigma_{op}$
Verre/ITO	80	10	200
Verre/AgNWs	84	22	89
Verre/WAW	87	11,5	190

Afin de mettre en évidence le rôle de la couche supérieure de WO<sub>3</sub>NPs sur la rugosité des couches des électrodes WO<sub>3</sub>NPs (16 nm)/AgNWs/WO<sub>3</sub>NPs (16 nm), des images AFM ont été réalisées pour des électrodes WAW avec et sans la couche supérieure de WO<sub>3</sub>NPs (**Figure II. 37**).

On peut noter que le dépôt de la couche supérieure de WO<sub>3</sub>NPs permet un recouvrement total des AgNWs. Lorsque cette couche supérieure est déposée, la rugosité des AgNWs/WO<sub>3</sub>NPs/verre de l'ordre de 20 nm est réduite à 6,13 nm. Donc une telle couche de WO<sub>3</sub>NPs joue le rôle d'une couche de lissage permettant d'avoir ainsi un bon contact entre l'électrode WAW et la couche juxtaposée. Toutefois, on peut également remarquer sur la

**Figure II. 37(a)** que la couche inférieure de WO<sub>3</sub>NPs permet une bonne accroche des AgNWs sur le substrat pour améliorer l'adhérence des nanofils sur le substrat.



**Figure II. 37 : Images AFM des électrodes WAW : (a) sans, (b) avec la couche supérieure de WO<sub>3</sub>NPs**

De plus, le dépôt de la couche supérieure du WO<sub>3</sub> a permis de réduire la résistance carrée des AgNWs de 20  $\Omega/\square$  à 11,5  $\Omega/\square$ . En parallèle, la transmission est améliorée de 3% grâce à l'encapsulation des AgNWs entre 2 couches de WO<sub>3</sub>. En outre, l'électrode WAW montre également des résultats comparables à ceux de l'électrode d'ITO avec une figure de mérite élevée de 190 contre 200 pour l'ITO. A l'issue de ces résultats on peut dire que l'électrode WAW pourra être une alternative à l'ITO.

Dans la littérature, l'électrode WAW a été déjà réalisée avec une couche d'argent continue et deux couches de WO<sub>3</sub> déposées par sputtering [157]. Dans notre étude nous avons pu réaliser pour la première fois une électrode WAW entièrement par spin-coating en utilisant des AgNWs tout en ayant de très bonnes performances optoélectroniques.

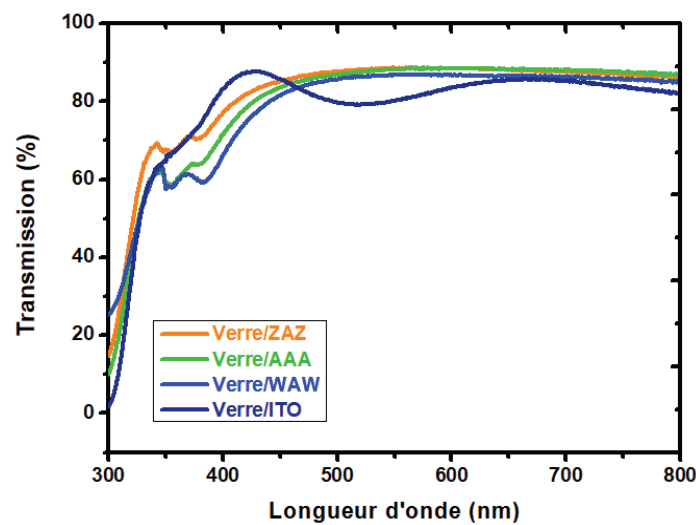
## **II.5. Bilan**

Au travers des résultats sur les électrodes tricouches réalisées et présentées dans ce chapitre, les trois électrodes ZAZ, AAA et WAW se présentent comme des alternatives efficaces pouvant remplacer l'ITO, grâce à leurs meilleurs compromis transmission/conductivité. Par ailleurs, l'aspect original de nos électrodes est qu'elles sont réalisées par une méthode de dépôt simple, moins coûteuse et compatible avec des substrats suffisamment rigides (verre ou plastique). L'utilisation de couches d'oxydes sous forme de nanoparticules a été étudiée en montrant leur avantage à remplir les espaces vides inter-fils et ainsi à réduire la rugosité de l'électrode transparente à base des AgNWs résultante. De plus, les couches inférieures

d'oxydes utilisées dans cette étude ont pu améliorer l'adhérence des AgNWs au substrat, qu'il s'agisse de fines couches de nanoparticules de ZnO, de AZO ou de WO<sub>3</sub>.

L'insertion des AgNWs entre deux couches d'oxydes ayant un indice optique élevée a permis d'améliorer la transmission tout en adaptant les indices optiques qui peuvent avoir l'effet de réduire les réflexions aux interfaces et aussi de ne pas avoir des pertes optiques par leur absorption dans le domaine visible.

Sur la **Figure II. 38**, les transmissions des trois électrodes optimales réalisées lors de cette étude sont montrées en fonction de la longueur d'onde, en les comparant avec l'électrode de référence d'ITO. La transmission des électrodes multicouches est plus élevée que celle de l'ITO pour une longueur d'onde supérieure à 450 nm. Cette transmission dépend de l'oxyde utilisé. Sans considérer l'ITO, le ZnO conduit à la transmission la plus forte jusqu'à 600 nm. Les ZAZ semblent alors les plus adaptées pour des cellules solaires comportant une couche active dont le gap est grand, comme par exemple le P3HT : PCBM. Après 600 nm, les AAA deviennent les plus transparentes.



*Figure II. 38 : Comparaison en transmission des trois électrodes réalisées : ZAZ, AAA, WAW et ITO.*

L'utilisation des nanoparticules d'oxydes (ZnO, AZO et WO<sub>3</sub>) que l'on a étudiées est favorable par rapport à celle d'une couche dense et spécifiquement pour l'intégration dans des dispositifs comme les cellules OPV. Leur intérêt consiste à répartir l'exaltation considérable du champ électromagnétique jusqu'à la couche active, ce qui induit une amplification de l'absorption au sein de cette couche active ; nous avons bien montré ce rôle crucial des NPs numériquement dans le chapitre IV.



Le II. 5 résume les performances optiques, électriques et la figure de mérite des trois électrodes tricouches réalisées lors de cette thèse.

Tableau II. 5 : propriétés optiques et électriques des trois électrodes ZAZ, AAA et WAW en comparaison à l'ITO.

Electrode	$T_{550\text{ nm}}(\%)$	$R_{\square}(\Omega/\square)$	$\sigma_{DC} / \sigma_{op}$
Verre/ITO	80	10	200
Verre/ZAZ	88,6	13,5	199
Verre/AAA	88,2	14	182
Verre/WAW	87	11,5	190

Au vu de la figure de mérite calculée, les trois électrodes tricouches réalisées peuvent remplacer l'ITO. Par conséquent, pour valider leur efficacité elles sont intégrées dans des cellules solaires et elles seront présentées dans le chapitre III. Cette figure de mérite pourra être utilisée pour donner des pistes et permettre un choix plus judicieux de la capacité de collection des charges photo-générées. Dans le chapitre suivant, nous poursuivrons cette comparaison en prenant en compte l'ensemble du spectre transmis pondéré au spectre AM1.5.

Un autre avantage de nos électrodes consiste à avoir un travail de sortie bien adapté pour leur intégration dans des cellules OPV inversée pour les (ZAZ et AAA) et conventionnelles ou directe pour les électrodes WAW. La Figure II. 39 montre l'adaptation et le diagramme des énergies tout en mettant en évidence les travaux de sortie des électrodes tricouches avec des cellules OPV à base du PTB7: PC<sub>70</sub>BM (inversée et conventionnelle).

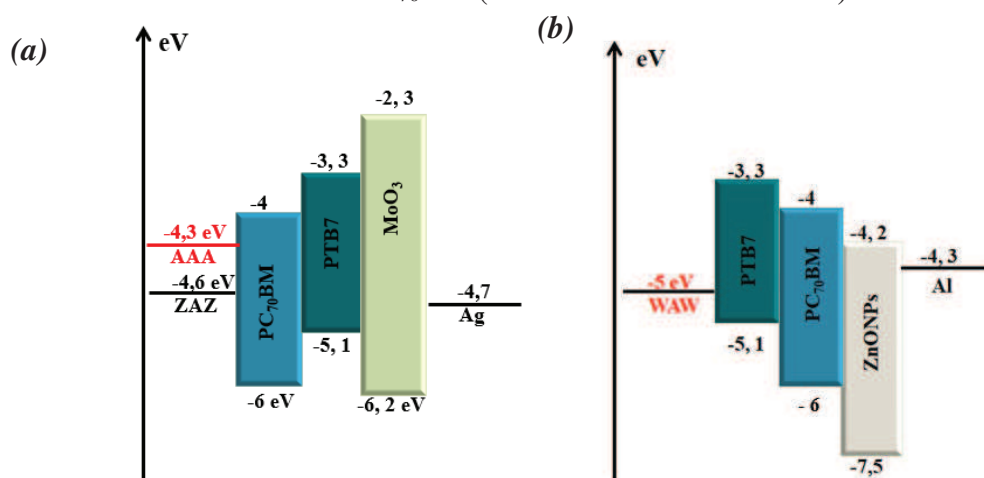


Figure II. 39 : Diagramme d'énergie pour une cellule OPV à base du PTB7:PC<sub>70</sub>BM utilisant les trois électrodes tricouches comme (a) cathode dans une structure inversée, (b) anode dans une conventionnelle.

## **II.6. Conclusion**

Nous avons réalisé et caractérisé des électrodes transparentes intégrant des nanofils d'argent en sandwich entre 2 couches constituées de nanoparticules d'oxyde de ZnO, d'AZO ou de WO<sub>3</sub>. Pour cela, nous avons utilisé une méthode de dépôt bas-coût par voie liquide (spin-coating). En outre, nous avons montré le rôle de chaque couche d'oxyde dans la structure OMO :

- ✦ Au cours de notre investigation, nous avons montré que la couche inférieure d'oxyde (côté verre) permettait l'amélioration de l'adhérence des AgNWs au substrat de verre via un test de pelage ; nous l'attribuons à la modification des énergies de surfaces.
- ✦ D'autre part, les couches supérieures d'oxydes (côté air) ont conduit à la diminution de la rugosité des AgNWs mesurée par AFM qui pose un problème non négligeable dans l'intégration de ce type d'électrodes dans des cellules solaires (engendrer des courts-circuits). Les nanoparticules d'oxyde remplissent les espaces vides entre les fils car leurs diamètres sont bien plus petits que les espaces. Nous avons observé que les fils étaient recouverts de nanoparticules.

Les trois électrodes multicouches optimisées (ZAZ, AAA et WAW) lors de cette thèse ont conduit à un meilleur compromis transmission/conductivité par rapport à une électrode de référence d'ITO ; ce qui nous permet de conclure que ces électrodes sont des alternatives crédibles à l'ITO.

Les bonnes performances optoélectroniques des électrodes tricouches réalisées lors de cette étude font l'objet d'une attention particulière pour des applications dans différents domaines avec les bénéfices de la plasmonique via les AgNWs et une facilité de fabrication compatible avec des substrats souples.

Les électrodes ZAZ et AAA ont données les meilleurs résultats. Dans le chapitre suivant nous les intégrerons dans des cellules solaires (chapitre III).



*Chapitre III : Intégration d'électrodes multicouches dans  
des cellules organiques*



### III.1. *Introduction :*

L'objectif principal de cette thèse est de réaliser des électrodes transparentes performantes sans indium pour les intégrer dans des cellules photovoltaïques organiques (OPV). La voie retenue est l'utilisation des électrodes tricouches à base de nanofils d'argent déposées par spin-coating afin de remplacer l'ITO en tant qu'électrode de référence. Tout d'abord, ces électrodes de substitution à l'ITO doivent répondre aux contraintes imposées dans les procédés de fabrication des cellules solaires organiques : une transparence et une conductivité élevées, une technique d'élaboration adaptée au dépôt de l'électrode sur une surface organique.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre II, l'ITO est l'électrode transparente la plus largement utilisée dans la réalisation des cellules solaires organiques. Cependant, elle présente des inconvénients et nous cherchons ici de nouvelles alternatives répondant au cahier de charge des électrodes transparentes et conductrices (transmission élevée sur tout le spectre visible et résistance carrée  $<15\Omega/\square$ ). Nous avons déjà montré l'efficacité des nanofils d'argent (AgNWs) en sandwich entre deux couches d'oxydes (sans indium) comme électrode transparente et conductrice. Cette structure tricouche offre une grande fenêtre de transmission et nous allons voir dans la suite de cette thèse que l'effet plasmonique des AgNWs s'accorde très bien avec les couches actives d'une cellule solaire.

Dans ce chapitre, nous avons réalisé et caractérisé des cellules solaires organiques avec différentes électrodes multicouches optimisées expérimentalement (voir chapitre II). Dans un premier temps, nous avons utilisé les électrodes ZnONPs/AgNWs/ZnONPs (ZAZ) comme cathode dans des cellules solaires organiques inversées à hétérojonction en volume à base de P3HT : PCBM. Nous montrerons l'effet bénéfique des AgNWs dans l'amélioration de l'absorption de la couche active par rapport à une électrode conventionnelle d'ITO.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des cellules solaires organiques inversées à base de PTB7 : PC<sub>70</sub>BM en utilisant d'une part des électrodes ZAZ, et d'autre par des électrodes AZO/AgNWs/AZO (AAA).

#### III.1.1. *Structure d'une cellule OPV inversée*

Nous avons élaboré des cellules solaires organiques présentant une structure inversée comme la montre la **Figure III. 1** Chaque couche de l'empilement constituant la cellule solaire a un

rôle crucial afin d'assurer le bon fonctionnement de la cellule conduisant à des bonnes performances photovoltaïques :

✦ La couche active :

Une couche active à hétérojonction en volume est constituée d'un mélange polymère/fullerène. L'absorption de la lumière se fait au niveau de cette couche, elle se traduit par l'apport de l'énergie des photons aux électrons du niveau HOMO du matériau donneur (polymère). L'absorption d'un photon permet à un électron de passer de son état initial (HOMO du donneur) à son état excité (LUMO du donneur), cela entraîne ainsi l'apparition d'un trou dans le niveau HOMO du matériau donneur, qui reste lié avec l'électron par une interaction électrostatique. Cette paire électron-trou est appelée « exciton ». La présence du matériau accepteur (fullerène) possédant des niveaux énergétiques différents permet la dissociation de l'exciton grâce à un champ électrique local capable de casser l'attraction coulombienne entre le trou et l'électron. Le dernier stade de la conversion photovoltaïque consiste à transporter les charges électriques séparées vers les électrodes métalliques et transparentes à travers le réseau interpénétré de la couche active.

Lors de cette étude, nous avons utilisé deux types de couche active : le mélange P3HT:PCBM et le mélange PTB7:PC<sub>70</sub>BM, la méthode de préparation du mélange des couches actives est présentée en annexe B (partie expérimentale). Dans ces mélanges, le P3HT et le PTB7 sont des matériaux donneurs, le PCBM et le PC<sub>70</sub>BM sont des matériaux accepteurs. Nous les avons choisis car le premier est le mélange qui a été le plus utilisé pendant plus de 10 ans et qui s'est installé comme une référence universelle pour les cellules solaires. Le deuxième est une couche active plus récente qui a permis de pousser les efficacités de conversion jusqu'à 7% notamment grâce à un gap plus petit. Ces deux types de couches actives nous ont intéressés pour cette différence de gap, et nous permettrons de mettre en exergue l'importance de la fenêtre de transmission de l'électrode transparente choisie.

✦ La couche de transport de trou :

Dans la structure inverse des cellules solaires organiques, cette couche est placée entre la couche active et l'électrode métallique opaque. Elle permet de transporter des trous vers l'anode (électrode métallique opaque) tout en bloquant le passage des électrons. Des polymères comme le PEDOT:PSS [158] ou des oxydes métalliques comme par exemple le MoO<sub>3</sub> [159], le WO<sub>3</sub> [160], ou le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [161] sont généralement utilisés. Pour notre part, nous

avons choisi le PEDOT: PSS et le MoO<sub>3</sub> comme couche de transport de trous pour nos cellules solaires.

✦ La couche de transport d'électron :

Cette couche est insérée à l'interface électrode transparente et de la couche active, elle permet le transport des électrons de la couche active vers la cathode (électrode transparente) et le blocage des trous. Plusieurs couches sélectives ont été utilisées dans la littérature comme le ZnO [162] ou le TiO<sub>x</sub>[163]. Pour notre étude, notre choix s'est porté sur l'utilisation du ZnO en nanoparticules (ZnONPs) ou du ZnO dopé aluminium (AZO).

✦ L'électrode métallique opaque ou l'anode :

Dans le cas des cellules solaires inverses, les métaux les plus utilisés pour cette couche sont l'argent (Ag), et l'or (Au) en raison de leur travail de sortie élevé (4,7 eV et 5,2 eV respectivement), proche du travail de sortie du PEDOT : PSS (5,1 eV) ce qui permet d'avoir une bonne collection de trous [164]. A l'inverse, l'aluminium (Al) est utilisé comme électrode métallique dans une structure directe des cellules solaires organiques.

✦ L'électrode transparente ou la cathode :

Actuellement, l'ITO est le plus largement employé comme électrode transparente dans une cellule solaire organique. Toutefois, notre étude se base sur le remplacement de l'ITO par des électrodes multicouches sans indium (présentées dans le chapitre II).

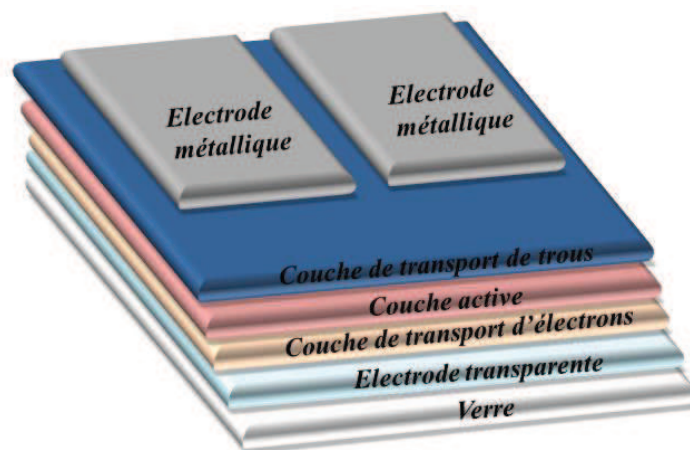
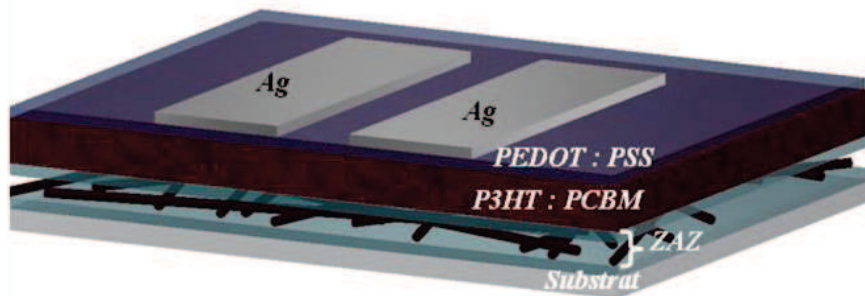


Figure III. 1 : Représentation d'une cellule solaire organique inverse.

### III.1.2. Fabrication des cellules solaires organiques à base de P3HT: PCBM

Dans le cadre de notre étude, la réalisation des cellules solaires organiques inversées à base de P3HT:PCBM repose sur l'intégration d'électrodes multicouches de type ZnONPs/AgNWs/ZnONPs (ZAZ) en tant que cathode dont l'architecture est montrée en

**Figure III. 2.** Des cellules solaires utilisant l'ITO comme cathode sont également réalisées afin de comparer et valider les performances obtenues avec les électrodes multicouches. La structure des cellules intégrant les ZAZ est : Verre/ZAZ/P3HT : PCBM (250 nm)/PEDOT : PSS (50 nm)/Ag (150 nm) et celle intégrant l'ITO est Verre/ITO/ZnONPs (40 nm)/P3HT : PCBM (250 nm)/PEDOT : PSS (50 nm)/Ag (150 nm). La couche de PEDOT : PSS est utilisée pour l'extraction des trous et celle de ZnO pour l'extraction des électrons. Le protocole expérimental est décrit en détail en annexe B (intitulé partie expérimentale).



*Figure III. 2 : Architecture de la cellule solaire organique à base de l'électrode ZAZ.*

La couche d'argent constituera l'anode. Ce dispositif typique à base de P3HT: PCBM intégrant les électrodes tricouches ZAZ est fabriqué sur un substrat en verre contenant deux cellules OPV de 18 mm<sup>2</sup>. Les étapes principales de fabrication de ce type de cellules dans notre laboratoire sont illustrées sur la **Figure III. 3**. La préparation des substrats et des solutions est présentée plus en détail en annexe B. Après la fabrication, vient l'étape de caractérisation optoélectronique (mesure de J(V), mesure EQE) où les équipements utilisés sont présentés dans la partie technique de caractérisation des cellules solaires en annexe C.

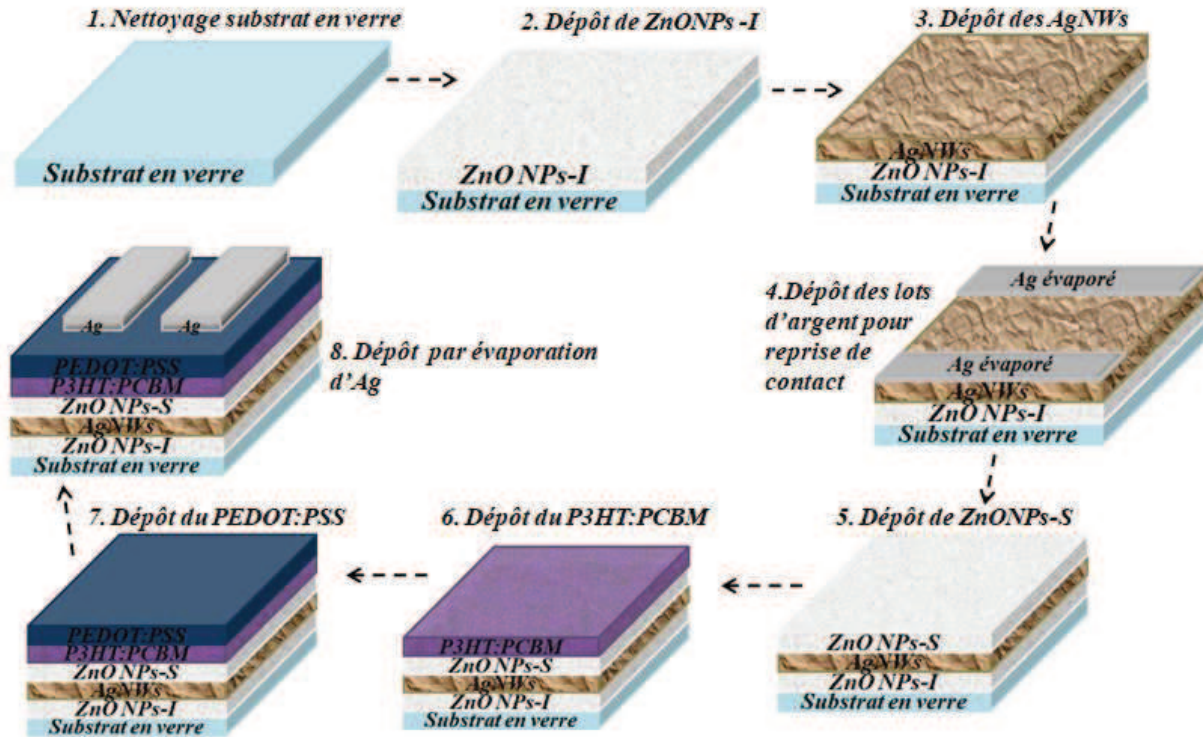


Figure III. 3 : Les différentes étapes de fabrication des cellules OPV inverses.

### III.2. Intégration des électrodes ZnONPs/AgNWs/ZnONPs (ZAZ) comme cathode dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : PCBM

Dans cette section, nous nous intéresserons à l'intégration des électrodes tricouches de type ZAZ dans des cellules solaires organiques à base de P3HT: PCBM. De ce fait, nous proposons de démarrer notre étude par le calcul d'un flux de puissance  $\Phi_m$  pour les cellules solaires permettant de choisir l'électrode la plus adaptée pour avoir des bonnes performances photovoltaïques.

#### III.2.1. Calcul de flux de puissance avec des électrodes transparentes pour des cellules solaires

Dans le chapitre II, nous avons utilisé la figure de mérite ( $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$ ) afin d'évaluer la qualité des électrodes tricouches en transmission et conductivité. De ce fait, nous avons défini un flux de puissance permettant de qualifier l'électrode à intégrer dans la cellule solaire en tenant compte de la transmission sur un spectre large de l'électrode dans l'air (sans couche superposée), de l'absorption du matériau actif utilisé et l'irradiance spectrale AM1.5. Dans le cadre de cette thèse, nous garderons un spectre compris sur une plage entre 300 et 800 nm, permettant de prendre en compte l'ensemble de l'absorption des couches actives utilisées.



Le  $\Phi_m$  est défini par l'expression suivante, qui est le calcul de la densité de puissance utile reçu par la cellule solaire lorsqu'elle est illuminée par un spectre normalisé à une masse d'air de 1,5 [165].

$$\Phi_m = \int_{300}^{800} T_{\text{electrode dans } \nu_{\text{air}}}(\lambda) \cdot P_{AM1.5}(\lambda) \cdot Abs_{\text{couche active}}(\lambda) d\lambda. \quad (III.1)$$

Ce flux relie la puissance absorbée par une couche active et transmise par une électrode. Ce paramètre sera utilisé pour nos électrodes. Il est en  $W/m^2$ .

Afin de maximiser ce facteur, il est important d'avoir une bonne concordance entre la transmission de l'électrode transparente et l'absorption de la couche active utilisée. Par la suite, nous évaluerons les électrodes selon ce facteur qui sera calculé pour chaque épaisseur des électrodes tricouches.

### **III.2.2. Intégration des électrodes ZAZ dans des cellules à base de P3HT: PCBM**

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre II, les électrodes ZAZ ont montré un excellent compromis entre une transmission élevée (supérieure à 82% sur le spectre visible) et une faible résistance carrée (inférieure à  $15 \Omega/\square$ ) et nous avons optimisés les épaisseurs des deux couches de ZnONPs à l'air (lorsque aucune couche n'est ajoutée dessus et que le substrat et du verre). Ces résultats sont très encourageants et nous avons décidé de les l'insérer dans un dispositif photovoltaïque. Le seul juge de paix restera les performances photovoltaïques obtenues. Néanmoins, les épaisseurs optimales des couches constituant les électrodes ZAZ peuvent être différentes dans une cellule OPV à cause des interférences créées par la succession de couches d'épaisseur égale ou plus petite à la longueur d'onde de la lumière reçue. Nous avons fait varier les épaisseurs des deux couches supérieures et inférieures de ZnONPs au sein d'une cellule OPV à base de P3HT : PCBM afin de se rapprocher de la meilleure structure verre/ZnONPs (x nm)/AgNWs/ZnONPs (y nm).

#### **III.2.2.1. Evolution des performances photovoltaïques avec la variation de l'épaisseur de la couche inférieure de ZnONPs (ZnONPs-I) dans la structure Verre/ZnONPs-I/AgNWs/ZnONPs-S (40nm)**

Dans un premier temps, nous avons fixé l'épaisseur de la couche supérieure de ZnONPs (côté couche active) à 40 nm. Nous avons intégré dans notre étude le calcul du flux de puissance  $\Phi_m$  pour chaque épaisseur de la couche inférieure de ZnONPs de l'électrode ZAZ. Ce  $\Phi_m$  va

nous permettre d'avoir une idée de l'adéquation entre la transmission des ZAZ et l'absorption du P3HT: PCBM. Le **Tableau III. 1** rapporte les résultats en comparaison avec la figure de mérite  $\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{op}}$  des électrodes calculées dans le chapitre II.

**Tableau III. 1 : Comparaison entre la figure de mérite des électrodes  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  et le flux de puissance  $\Phi_m$  des cellules OPV des électrodes ZAZ.**

Cathode	$\sigma_{DC}/\sigma_{op}$	$\Phi_m$ (W/m <sup>2</sup> )
Verre/ZnONPs (40nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm)	153	83
Verre/ZnONPs (30nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm)	155	83,7
Verre/ZnONPs (20nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm)	184	85,2
Verre/ZnONPs (11nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm)	186	85,7
Verre/ZnONPs (0 nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm)	171	85,4
Verre/ITO	200	81,4

Le flux de puissance  $\Phi_m$  des électrodes ZAZ diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche inférieure de ZnONPs. Nous notons un accord entre  $\Phi_m$  et la figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$ , ils sont maximaux pour la même électrode dont la structure est Verre/ZnONPs (11nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm). Une légère différence dans l'évolution de  $\Phi_m$  et  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  est remarquée entre une épaisseur de 20 nm et 0 nm de ZnONPs-I. Ainsi, un bon accord est obtenu entre le spectre d'absorption du P3HT : PCBM et la fenêtre de transmission des électrodes. La puissance absorbée est quasiment identique pour une épaisseur de 0, 11 et 20 nm ce qui permet de relâcher la contrainte expérimentale si besoin.

Au vu de ces résultats, on peut prédire que les performances photovoltaïques des électrodes ZAZ pourront être meilleures dans le cas des épaisseurs de la couche de ZnONPs-I comprises entre 0 et 20 nm. Un  $\Phi_m$  maximal de 85,6 W/m<sup>2</sup> est obtenue pour la structure Verre/ZnONPs (11nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm), on peut par conséquent déduire que cette structure sera mieux appropriée à notre dispositifs. Les performances devraient en plus être meilleures qu'avec l'électrode d'ITO qui permet d'obtenir un  $\Phi_m$  de 81,4 W/m<sup>2</sup>.

Afin de valider les résultats du calcul du  $\Phi_m$  des cellules OPV à base des électrodes ZAZ et ITO ont été réalisées. A titre d'exemple, la **Figure III. 4** illustre les caractéristiques J(V) des cellules réalisées pour chaque épaisseur de ZnONPs-I des électrodes ZAZ en comparaison avec celles intégrant l'ITO comme référence et les performances photovoltaïques sont rapportées dans le **Tableau III. 2**.

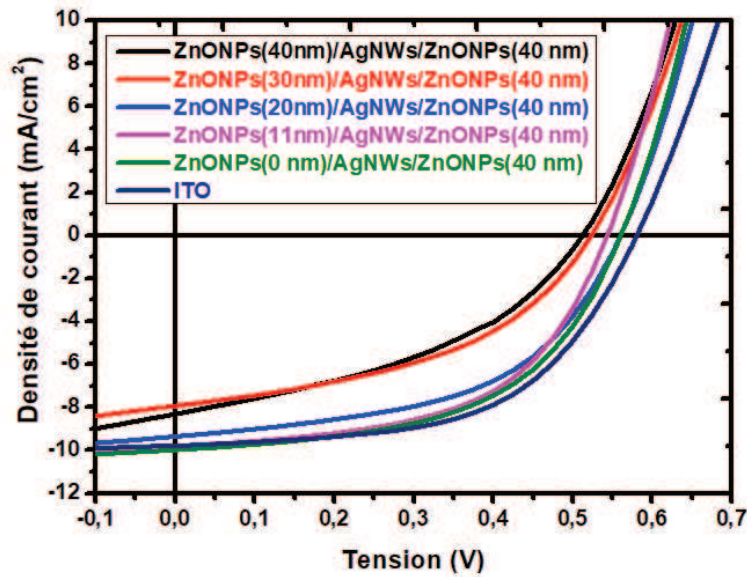


Figure III. 4 : Courbes  $J(V)$  des cellules OPV intégrant les électrodes ZAZ dont l'épaisseur de la couche de ZnONPs-I est modifiée expérimentalement entre 0 et 40 nm.

De façon pratique, les cellules OPV intégrant les électrodes ZAZ et ITO ont été réalisées avec succès. On peut remarquer que l'allure des caractéristiques  $J(V)$  des cellules intégrant les électrodes ZAZ est identique pour des épaisseurs de la couche inférieure de ZnONPs-I entre 11 et 20 nm. Le  $J_{cc}$  est le paramètre le plus direct pour comparer l'évolution de l'absorption dans la cellule solaire si on garde une épaisseur de la couche active identique comme c'est le cas ici. Nous émettons alors l'hypothèse que les recombinaisons de charges dans la couche active sont quasiment identiques pour toutes les cellules, et que l'absorption est la principale variable modifiant le  $J_{cc}$ .

Tableau III. 2 : Performances photovoltaïques moyennes sur quatre cellules des cellules OPV à base de P3HT : PCBM intégrant les électrodes ZAZ et ITO avec les différentes épaisseurs de la couche de ZnONPs-I, les performances de la meilleure cellule sont entre parenthèses.

Cathode	$V_{oc}(V)$	$J_{cc}(mA/cm^2)$	FF	$\eta(\%)$	$R_s(\Omega)$	$R_{sh}(\Omega)$
Verre/ZnONPs-I (40nm)/AgNWs/ZnONPs-S (40nm)	0,51 (0,54)	8,29 (8,34)	0,42 (0,45)	1,74 (2,05)	101 (99)	906 (1001)
Verre/ZnONPs-I (30nm)/AgNWs/ZnONPs-S (40nm)	0,52 (0,51)	7,93 (9,03)	0,46 (0,48)	1,88 (2,18)	95 (85)	1123 (1098)
Verre/ZnONPs-I (20nm)/AgNWs/ZnONPs-S (40nm)	0,56 (0,54)	9,34 (10,36)	0,52 (0,53)	2,72 (2,89)	75 (62)	1680 (1286)
Verre/ZnONPs-I (11nm)/AgNWs/ZnONPs-S (40nm)	0,54 (0,53)	9,83 (10,62)	0,55 (0,55)	2,91 (3)	56 (53)	2099 (1494)
Verre/ZnONPs-I (0 nm)/AgNWs/ZnONPs-S (40nm)	0,55 (0,53)	9,95 (11,2)	0,54 (0,56)	2,99 (3,25)	67 (51)	2398 (1823)
Verre/ITO	0,58 (0,56)	9,76 (10,86)	0,57 (0,55)	3,16 (3,35)	75 (45)	3960 (2060)

Comme l'illustre le **Tableau III. 2**, les performances photovoltaïques diminuent lorsque l'épaisseur de la couche inférieure de ZnONPs-I de la ZAZ augmente. Bien que sans la couche inférieure de ZnONPs-I dans la structure Verre/ZnONPs (0 nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm) les performances photovoltaïques ont été élevées avec un rendement de 2,99%, cellules sont difficilement reproductibles en vue de la faible adhérence des AgNWs sur le substrat en verre. Ceci s'est traduit par un grand nombre de cellule court-circuitée expérimentalement. Cependant, le  $\Phi_m$  que nous avons calculé précédemment était plus faible à une épaisseur de 0 nm qu'à une épaisseur de 11 nm. Le  $J_{cc}$  obtenu est lui plus grand à 0 nm qu'à 11 nm. Ce facteur est ainsi un indicateur de performance des électrodes mais reste faillible. Nous attribuons ce décalage à la probable modification de la transmission de l'électrode à l'interface entre le ZnO et la couche active. Dans le calcul, c'est la transmission mesurée de la ZAZ à l'air qui est pris en compte, donc lorsque la dernière couche de ZnO forme une interface avec l'air et pas la couche active. Cette différence d'interface modifie forcément les coefficients de réflexion et de transmission et engendre le léger décalage observé entre le  $\Phi_m$  et le rendement final. Cette différence de réflexion peut aussi modifier la répartition globale du champ électrique optique dans l'électrode car plus ou moins de champ est réfléchi. Cependant, il est très difficile d'extraire la transmission de l'électrode lorsqu'elle est dans le dispositif. Ce facteur reste alors la plus simple façon d'estimer les performances d'une électrode.

Par ailleurs, lorsqu'une couche inférieure de ZnONPs est maintenue, le dispositif le plus performant intégrant les électrodes ZAZ a été obtenu pour une structure de verre/ZnONPs (11nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm) : le rendement de 2,91% pour un facteur de forme élevé de 0,55. Ceci est en accord avec  $\Phi_m$ . Le courant de court-circuit  $J_{cc}$  décroît lorsque l'épaisseur de ZnONPs-I augmente, ceci peut être expliqué par la transmission obtenue sur le spectre visible qui est moins élevée par rapport à des épaisseurs de 20 et 11 nm, ce qui aura par conséquent un impact sur le nombre de photons absorbés par unité de surface.

Nous pouvons ajouter que la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) est du même ordre de grandeur pour les cellules intégrant les ZAZ avec des couches de ZnONPs de 11 et 20 nm, cependant elle diminue très légèrement pour les épaisseurs de 30 et 40 nm. Il est probable que lorsque l'épaisseur de ZnO augmente, le travail de sortie de l'électrode est modifié même si d'une façon globale, la tension  $V_{oc}$  dépend surtout de la différence d'énergie entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur dans lorsque le contact est ohmique. L'évolution du  $V_{oc}$  reste ici très faible, et probablement non significatif.

Néanmoins, les principaux paramètres influencés par l'épaisseur de ZnONPs-I sont le courant de court-circuit  $J_{cc}$  et la résistance série  $R_s$ . L'augmentation de la résistance série  $R_s$  avec l'augmentation de l'épaisseur est due principalement à la conductivité des électrodes, ce qui est due aux pertes ohmiques lors du passage des charges dans l'électrode jusqu'à leurs extractions en dehors du dispositif, ce qui diminue drastiquement le facteur de forme FF. La résistance en série est de toutes les manières équivalentes à celle du dispositif intégrant de l'ITO, signe de pertes ohmiques équivalentes. La résistance shunt  $R_{sh}$  diminue (906, 1123 pour les épaisseurs 40 et 30 respectivement) ce qui est attribué à des recombinaisons de charges non seulement à l'interface couche active/cathode, mais également plus loin aux électrodes par exemple. Cette fois-ci les plus grandes valeurs de  $R_{sh}$  obtenues n'atteignent pas celles de l'ITO, qui permet ici de conduire à moins de recombinaisons de charges. Ceci peut être attribué à des contacts directs entre l'argent (probable centre de recombinaisons de charges) et le P3HT : PCBM. Ceci est possible puisque le ZnO déposé est constitué de nanoparticules. La couche d'interfaces de ZnO est donc ainsi poreuse.

D'une façon globale, un rendement max de 3% est obtenu pour une épaisseur minimale de 11 nm (rendement moyen de 2.91%), est légèrement inférieur aux cellules intégrant une électrode d'ITO (maximum de 3,35% et moyenne à 3,16% pour l'ITO). Même si le  $J_{cc}$  est meilleur avec une ZAZ, la différence de rendement pour les cellules réalisées avec les ZAZ est principalement liée au facteur de forme FF qui dépend de la valeur de la résistance série et en parallèle de la cellule, dont la dernière est significativement plus grande avec de l'ITO.

Ces premières données avec une structure ZAZ au sein d'une cellule solaire montrent des résultats encourageants. Toutefois, une épaisseur de 11 nm de ZnONPs-I pour la ZAZ au sein de la cellule solaire conduit aux meilleures performances des cellules réalisées. Par conséquent, cette épaisseur sera maintenue pour la suite de l'étude.

Dans la suite de cette étude, nous allons maintenant faire varier la couche supérieure de ZnONPs-S (côté couche active).

### ***III.2.2.2. Evolution des performances photovoltaïques avec la variation de l'épaisseur de la couche supérieure de ZnONPs (ZnONPs-S) dans la structure Verre/ZnONPs-I (11nm)/AgNWs/ZnONPs-S***

Les optimisations des électrodes ZAZ (chapitre II) ont mis en évidence le rôle crucial de la couche supérieure de ZnONPs en ce qui concerne la réduction de la rugosité des AgNWs afin d'éviter des court-circuits lorsque la ZAZ est intégrée en tant qu'électrode transparente dans une cellule solaire. Nous allons donc observer l'effet de l'épaisseur de cette couche de

ZnONPs-S sur les performances photovoltaïques d'une cellule solaire, tout en l'évaluant comme couche d'interface pour cellule solaire.

Nous allons commencer par le calcul du  $\Phi_m$  des électrodes ZAZ afin de vérifier si la transmission de ces électrodes est bien adaptée à l'absorption du P3HT : PCBM tout en faisant varier l'épaisseur de la couche supérieure de ZnONPs-S de 11 à 40 nm, l'épaisseur de la couche inférieure de ZnONPs-I a été fixée à 11nm. A titre d'exemple, le **Tableau III. 3** illustre les valeurs de ce calcul en comparaison avec la figure de mérite des électrodes  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  calculé dans le chapitre II.

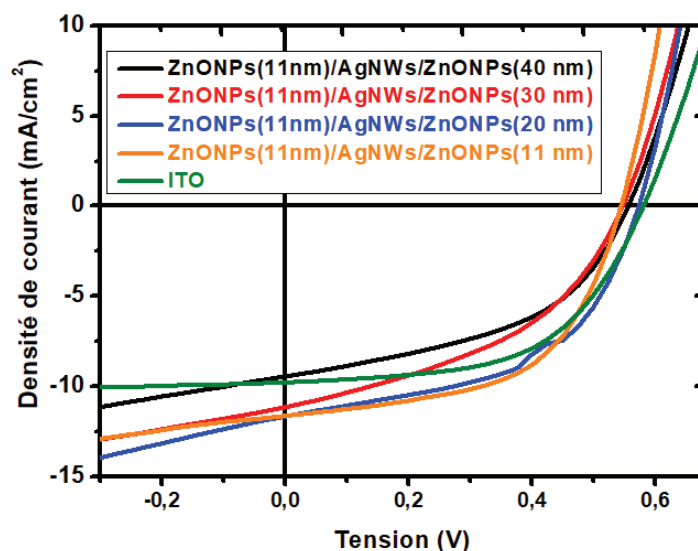
**Tableau III. 3 : Comparaison entre la figure de mérite des électrodes  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  et  $\Phi_m$  des cellules OPV des électrodes ZAZ.**

Cathode	$\sigma_{DC}/\sigma_{op}$	$\Phi_m$ (W/m <sup>2</sup> )
Verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (40 nm)	186	85,7
Verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (30 nm)	188	85,9
Verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (20 nm)	197	86,2
Verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (11 nm)	199	86,4
Verre/ITO	200	81,4

Le  $\Phi_m$  des cellules OPV intégrant les électrodes ZAZ et la figure de mérite de ces dernières varient de la même façon, ils augmentent avec la diminution de l'épaisseur de la couche supérieure de ZnONPs-S. Ils sont maximums pour des épaisseurs de 11 nm, ce qui est signe d'une bonne adaptation entre la transmission de ces électrodes et l'absorption du P3HT : PCBM. Au-delà d'une épaisseur de 30 nm,  $\Phi_m$  diminue légèrement pour atteindre une valeur de 85,7 W/m<sup>2</sup> lorsque l'épaisseur de ZnONPs-S est de 40 nm. Bien que la différence du  $\Phi_m$  entre l'ensemble des électrodes n'est pas énorme, pour des applications PV un gain de 1% pourrait être significatif sur le niveau des performances.

Par ailleurs, nous avons inséré les électrodes ZAZ mentionnés dans le **Tableau III. 3** dans des cellules OPV à base de P3HT : PCBM tout en les comparant avec des cellules intégrant une électrode de référence d'ITO. Les caractéristiques J(V) des cellules sont montrées en **Figure III. 5** et les performances photovoltaïques associées sont rapportées dans le **Tableau III. 3**.





**Figure III. 5 :** Courbes  $J(V)$  des cellules OPV intégrant les électrodes ZAZ avec la variation de l'épaisseur de la couche de ZnONPs-S.

La série fabriquée pour cette étude a encore permis d'avoir des cellules OPV fonctionnelles intégrant les électrodes ZAZ pour lesquels des différences entre les caractéristiques  $J(V)$  sont obtenues en fonction des épaisseurs choisies. Cette différence est montrée à partir de la variation des performances photovoltaïques moyennes sur quatre cellules mentionnées dans le **Tableau III. 4** (résultats de la meilleure cellule entre parenthèses).

**Tableau III. 4 :** Performances photovoltaïques des cellules solaires à base de P3HT : PCBM intégrant les électrodes ZnONPs-I (11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S (x nm).

Cathode	Voc (V)	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	R <sub>s</sub> ( $\Omega$ )	R <sub>sh</sub> ( $\Omega$ )
Verre/ZnONPs-I(11nm)/AgNWs/ZnONPs-S(40 nm)	0,55 (0,53)	9,44 (10,53)	0,48 (0,48)	2,47 (2,65)	76 (78)	956 (945)
Verre/ZnONPs-I(11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S(30 nm)	0,54 (0,55)	11,07 (10,01)	0,45 (0,51)	2,63 (2,78)	67 (72)	763 (1250)
Verre/ZnONPs-I(11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S(20 nm)	0,52 (0,54)	11,4 (11,38)	0,52 (0,51)	3,08 (3,15)	48 (56)	889 (1288)
Verre/ZnONPs-I(11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S(11 nm)	0,54 (0,54)	11,64 (11,8)	0,57 (0,59)	3,53 (3,66)	43 (41)	1476 (2228)
Verre/ITO	0,58 (0,56)	9,76 (10,86)	0,57 (0,55)	3,16 (3,35)	75 (45)	3960 (2060)

A partir du Tableau III. 4, on note que le fait de diminuer l'épaisseur de ZnONPs-S permet d'augmenter le rendement des cellules solaires intégrant une électrode ZAZ. Cette augmentation est due en partie au facteur de forme et au courant de court-circuit qui sont plus élevés dans le cas d'une couche mince de ZnO. Ce résultat est en accord avec notre flux de puissance  $\Phi_m$ . Nous avons aussi réalisé des épaisseurs inférieures à 11 nm, mais il n'a pas été

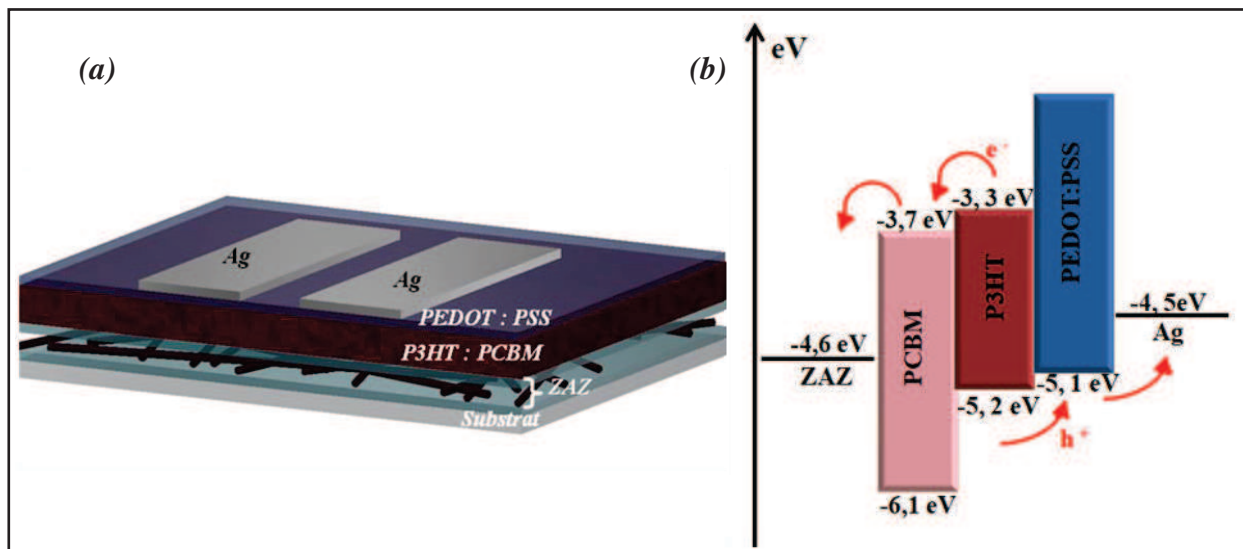


possible de caractériser les cellules solaires à cause de court-circuit dus à la rugosité des nanofils d'Ag. Des épaisseurs plus élevées entraînent une diminution des performances à cause d'une extraction et d'un transport moins efficaces des électrons de la couche active vers la cathode. Ainsi des rendements jusqu'à 3,66 % ont été atteints comparés à 3,35% pour le dispositif de référence avec une électrode en ITO. La tension  $V_{oc}$  de l'ensemble des cellules OPV réalisées dans cette série est du même ordre de grandeur, ce qui montre que la variation de l'épaisseur de la couche de ZnONPs-S ne modifie pas sensiblement la tension  $V_{oc}$ , confirmant notre précédente interprétation. L'augmentation de  $J_{cc}$  lorsque l'épaisseur diminue est attribuée à une amélioration la transmission de l'électrode transparente.

La résistance série  $R_s$  varie proportionnellement avec la variation de l'épaisseur, ce qui est bien évident car elle augmente avec l'épaisseur parcourue par les charges.  $R_s$  augmente lorsque la couche de ZnONPs-S devient épaisse dépassant une valeur de 30 nm et par conséquent le FF diminue drastiquement. De même, la résistance shunt  $R_{sh}$  décroît avec l'augmentation de l'épaisseur de ZnONPs-S, ce qui est dû en principe à l'augmentation des phénomènes de recombinaisons de charges qui a pour conséquent la diminution du courant photo-généré.

### ***III.2.2.3. Travail de sortie et EQE***

En conclusion, nous avons montré que le rendement des cellules OPV à base des électrodes ZAZ atteint un maximum de 3,53% en utilisant la structure verre/ZnONPs-I (11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S (11 nm). Les performances photovoltaïques de ces cellules sont supérieures à celles intégrant l'électrode de référence d'ITO. Par ailleurs, nous avons mesuré le travail de sortie de l'électrode verre/ZnONPs-I (11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S (11 nm) en utilisant la KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) dont les détails de la mesure sont donnés en annexe C (techniques de caractérisation), afin d'avoir plus d'explications sur ces performances. Comme le montre la **Figure III. 6.(b)** le travail de sortie de l'électrode ZnONPs-I(11 nm)/AgNWs/ZnONPs-S(11 nm) est de (4,6 eV) qui est plus bas que la LUMO du PCBM (3,7eV), ce qui constitue une structure de niveau d'énergie en cascade et par conséquent assure un bon transport entre la couche active et la cathode.



**Figure III. 6 :** Architecture (a) et diagramme d'énergie (b) d'une cellule OPV à base de P3HT : PCBM intégrant l'électrode ZAZ (verre/ZnONPs-I(11nm)/AgNWs/ZnONPs-S(11 nm)).

Afin d'approfondir l'étude d'une électrode ZAZ en tant que cathode dans les cellules OPV à base de P3HT : PCBM, nous avons mesuré l'EQE (External Quantum Efficiency) des cellules intégrant les électrodes ZAZ et d'ITO présentés en

**Figure III. 7.**

On peut noter que la forme des spectres d'EQE des cellules à base d'ITO et à base d'une ZAZ sur le domaine de longueurs d'onde [450-625] nm, permet de confirmer l'efficacité de l'électrode ZAZ dans la collection des électrons, ce qui est en accord avec des densité de courant plus élevées pour les cellules intégrant les ZAZ ( $J_{cc} = 11,64 \text{ mA/cm}^2$ ) que celle intégrant l'ITO ( $J_{cc} = 9,76 \text{ mA/cm}^2$ ) ; et par voie de conséquence un rendement plus élevé pour les ZAZ (3,53%). Le spectre d'EQE d'une cellule intégrant une électrode ZAZ présente un « creux » au tour de 380 nm. Ceci correspond à l'absorption plus forte des nanofils dans cette région, due à leur résonance plasmonique tel que présenté dans le chapitre précédent. Cependant, ce même spectre est, pour des longueurs d'onde plus grandes, supérieur au spectre d'une cellule intégrant une électrode d'ITO. C'est d'autant plus surprenant que la transmission d'une électrode d'ITO est normalement supérieur à celle d'une électrode de nanofils d'argent à la résonance plasmonique et pour des longueurs d'onde juste au-dessus. Cette amélioration sera étudiée plus en détail dans le chapitre suivant grâce à une méthode FDTD.

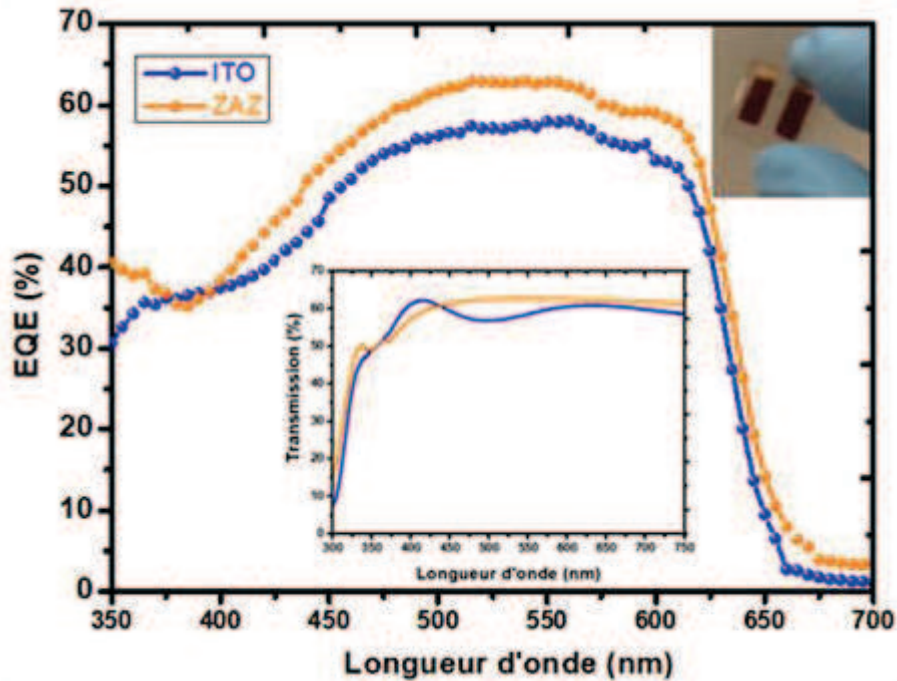


Figure III. 7 : Spectre d'EQE des cellules OPV intégrant les électrodes : ITO et ZAZ (ZnONPs-I (11nm)/AgNWs/ZnONPs-S (11nm)).

#### III.2.2.4. Conclusion

De nombreux travaux sur les cellules OPV intégrant des électrodes multicouches à base des AgNWs, propose l'ajout d'une couche supplémentaire permettant d'extraire les électrons et également d'éliminer l'effet d'une contre-diode créée par la diffusion des trous dans la cathode (cas d'une cellule inversée) [103]. Dans notre cas avec une électrode ZAZ, la couche supérieure (ZnONPs-S) fait office de couche d'interface pour l'extraction des électrons, limitant ainsi le nombre d'interface dans le dispositif (**Figure III. 6(a)**). De plus, elle permet de réduire la rugosité des AgNWs dans la structure ZAZ et d'élargir également la fenêtre de transmission de l'électrode ZAZ. En outre, nous pouvons rajouter qu'une couche de ZnONPs-S déposée sur les AgNWs agit comme couche d'encapsulation des AgNWs, limitant ainsi des réactions avec l'oxygène, et également améliorant leur stabilité mécanique (déflexion, torsion) dans le cas d'utilisation des substrats flexibles [140].

En conclusion, ces résultats expérimentaux confirment les résultats théoriques du  $\Phi_m$  calculé pour chaque type de structure des électrodes ZAZ et permet d'obtenir de meilleures performances qu'une électrode d'ITO. Dans le chapitre suivant, nous compléterons cette étude en étudiant numériquement l'origine de l'amélioration de l'absorption. Cette étude détaillée dans le chapitre IV nous permettra de voir qu'une couche de ZnONPs-S permet au plasmon généré à la surface des AgNWs d'atteindre la couche active lorsque cette couche est

suffisamment fine (11 nm). Ceci conduit par conséquent à améliorer l'absorption au sein de la couche active. Une amélioration en absorption au sein de la couche active induit à augmenter le nombre de charges photo-générées conduisant à un gain significatif en courant.

### **III.3. Intégration des électrodes ZnONPs (11nm)/AgNWs/ZnONPs (11nm) (ZAZ) dans des cellules solaires organiques à base de PTB7:PC<sub>70</sub>BM**

Différentes voies pour améliorer les cellules organiques ont été entreprises ces dernières années [166]–[170]. Il a été montré que l'utilisation d'un polymère à faible gap est bénéfique pour obtenir des rendements supérieurs à 6%, avec une meilleure absorption du fait d'un meilleur recouvrement de l'énergie du gap avec le spectre solaire. Ici, nous proposons de tester un nouveau composite à base d'un mélange de PTB7 (polymère donneur d'électron) et de PC<sub>70</sub>BM (fullerène accepteur d'électron) : PTB7:PC<sub>70</sub>BM. Avec ces deux matériaux dont les spectres d'absorption sont bien complémentaires, on obtient une absorption dans la large gamme 350-800 nm ; ce qui devrait améliorer significativement les performances des cellules OPV intégrant une électrode ZAZ. Ce sera pour nous l'occasion d'étudier l'intégration de cette électrode dans une cellule solaire dont la couche active possède un gap plus faible.

#### **III.3.1. Choix de l'épaisseur des couches de ZnONPs des électrodes ZAZ**

Pour cette étude, nous avons également calculé le  $\Phi_m$  des cellules à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM. Ce facteur  $\Phi_m$  a été calculé pour les différentes épaisseurs des couches de ZnONPs constituant l'électrode ZAZ tout en prenant en compte l'absorption du PTB7 :PC<sub>70</sub>BM sur la gamme entre 300 et 800 nm.

Le calcul du  $\Phi_m$  pour les électrodes ZAZ en faisant varier la couche inférieure de ZnONPs-I, est illustré dans le **Tableau III. 5**.

En comparant les résultats du calcul du  $\Phi_m$  pour chaque structure des électrodes ZAZ avec la variation de l'épaisseur de la couche inférieure de ZnONPs-I, on constate que l'épaisseur de 11 nm de ZnONPs-I permet d'obtenir un  $\Phi_m$  maximal de 160 W/m<sup>2</sup> tout en combinant entre une transmission élevée et une faible résistance carrée (figure de mérite  $\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{op}}$  maximum de 186). Ce résultat montre qu'une structure de verre/ZnONPs (11nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm) est convenable pour l'intégration dans un dispositif à base de mélange PTB7 : PC<sub>70</sub>BM. Néanmoins,  $\Phi_m$  est quasi-identique pour les épaisseurs 0 et 20 nm et pour également 30 et 40 nm. Par ailleurs, une couche de 11 nm est adaptée pour nos dispositifs afin de pallier tout

d'abord le problème de l'adhérence des AgNWs et de transmettre une quantité importante de lumière à la couche active, ce qui en accord avec le résultat du calcul du  $\Phi_m$ .

Pour la suite de notre étude, l'épaisseur de 11 nm de ZnONPs-I des électrodes ZAZ sera maintenue.

**Tableau III. 5 :  $\Phi_m$  en comparaison avec la figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  des électrodes ZAZ avec la variation de la couche de ZnONPs-I.**

Cathode	$\sigma_{DC}/\sigma_{op}$	$\Phi_m$ (W/m <sup>2</sup> )
Verre/ZnONPs (40nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm)	153	154,3
Verre/ZnONPs (30nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm)	155	155,4
Verre/ZnONPs (20nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm)	184	158,9
Verre/ZnONPs (11nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm)	186	157,8
Verre/ZnONPs (0 nm)/AgNWs/ZnONPs (40nm)	171	158
Verre/ITO	200	152,81

Dans la même optique, nous avons calculé le  $\Phi_m$  des électrodes ZAZ en faisant varier l'épaisseur de la couche supérieure de ZnONPs-S. Le **Tableau III. 6** montre ce calcul en comparaison avec la figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$ .

Un flux de puissance  $\Phi_m$  maximum de 160,04 W/m<sup>2</sup> a été obtenu pour la structure verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (11 nm), ce qui montre que la transmission de cette structure est en bonne concordance avec l'absorption du mélange PTB7 : PC<sub>70</sub>BM utilisé dans la couche active. Ceci, permettra d'avoir une bonne quantité de la lumière afin d'être absorbée par la couche active. Toutefois, pour les autres épaisseurs 20,30 et 40 nm de la couche de ZnONPs-S, nous notons une légère différence au niveau du  $\Phi_m$ .

Pour cette étude, nous n'avons pas optimisé expérimentalement les épaisseurs des couches de ZnONPs des électrodes ZAZ afin d'être intégrées dans des dispositifs à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM, car le  $\Phi_m$  calculé théoriquement est quasi-identique pour les épaisseurs 20,30 et 40 nm et maximum pour les épaisseurs de 11 nm des deux côtés (inférieure et supérieure).

Selon cette analyse théorique, nous avons choisi la structure verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (11 nm) pour l'intégrer dans des cellules OPV à base de PTB7 : PC<sub>70</sub>BM. Ce choix est justifié par le  $\Phi_m$  que présente cette structure et qui souligne également un accord entre l'absorption de la couche active et la transmission de cette électrode ZAZ. Ceci nous conduit à envisager la réalisation des cellules OPV inversées performantes.

**Tableau III. 6 :  $\Phi_m$  en comparaison avec la figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  des électrodes ZAZ avec la variation de la couche de ZnONPs-S.**

Cathode	$\sigma_{DC}/\sigma_{op}$	$\Phi_m$ (W/m <sup>2</sup> )
Verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (40 nm)	186	157,8
Verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (30 nm)	188	157,9
Verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (20 nm)	197	158,5
Verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (11 nm)	199	160
Verre/ITO	200	152,8

### III.3.2. Vers l'intégration des électrodes ZAZ dans des cellules OPV à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM

#### III.3.2.1. Modification de la couche transporteuse de trous

Dans un premier temps, nous avons réalisé des cellules OPV à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM en intégrant l'électrode de référence d'ITO afin de valider le processus de fabrication utilisant structure suivante : verre/ITO (140 nm)/ZnONPs (20 nm)/PTB7 :PC<sub>70</sub>BM (110 nm)/PEDOT : PSS (50 nm)/Ag évaporé (100 nm). Malheureusement, ces cellules ont toujours montré un « S-Shape » au niveau de la caractéristique J(V) avec une forte résistance série (**Figure III. 8**). Ceci, est introduit par un mauvais contact entre la couche active et le PEDOT:PSS. Bien que le PEDOT : PSS soit le matériau le plus largement employé pour l'extraction des trous dans les modules OPV, ce matériau a l'inconvénient d'être très acide (PH autour de 1) et d'être formulé également dans une solution aqueuse difficilement déposable sur la couche active hydrophobe (sur le PTB7 :PC<sub>70</sub>BM dans notre cas) [171]. Dans la littérature, avec des cellules OPV inversée à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM, le MoO<sub>3</sub>(trioxyde de molybdène) est très utilisé comme couche de transport de trous [163], [172].

Dans le but d'éviter ce problème de « S-Shape », nous avons réalisé des cellules OPV inversée en remplaçant la couche de PEDOT : PSS par une couche de MoO<sub>3</sub> déposée par évaporation. La comparaison entre l'effet des deux couches de transport de trous : PEDOT : PSS et MoO<sub>3</sub> sur la caractéristique J(V) est illustrée en **Figure III. 8**. On peut voir clairement la différence entre les deux couches. Nous avons varié l'épaisseur du MoO<sub>3</sub> entre 5 et 15 nm et le meilleur rendement a été obtenu pour une couche de 10 nm. Grâce au MoO<sub>3</sub>, le problème du « S-Shape » est pallié.



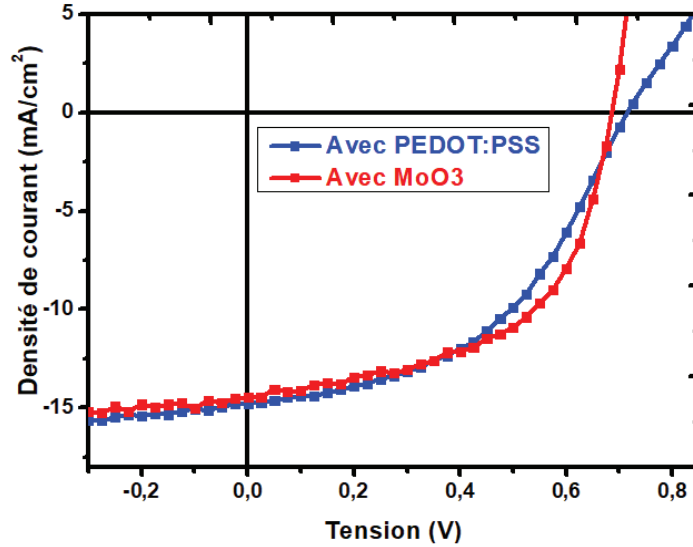


Figure III. 8 : Comparaison des caractéristique  $J(V)$  pour une couche de PEDOT :PSS (courbe bleue) et de MoO3 (courbe rouge).

### III.3.2.2. Intégration d'une électrode ZAZ dans une cellule solaire à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM

Nous avons ensuite réalisé des cellules OPV inversées à base de PTB7:PC<sub>70</sub>BM en remplaçant l'ITO par des électrodes ZAZ. L'architecture des cellules à base de PTB7:PC<sub>70</sub>BM avec des électrodes ZAZ (ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs(11 nm)) est représentée **Figure III. 9**: Verre/ZAZ/PTB7:PC<sub>70</sub>BM (100 nm)/MoO3 (10 nm)/Ag (100 nm) ou Verre/ITO (140 nm)/ZnONPs (20 nm)/PTB7 :PC<sub>70</sub>BM (100 nm)/MoO3 (10 nm)/Ag (100 nm).

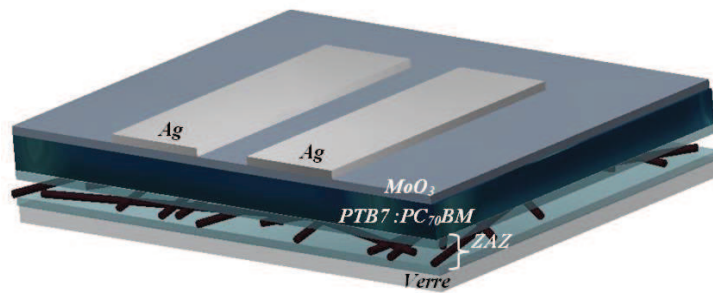
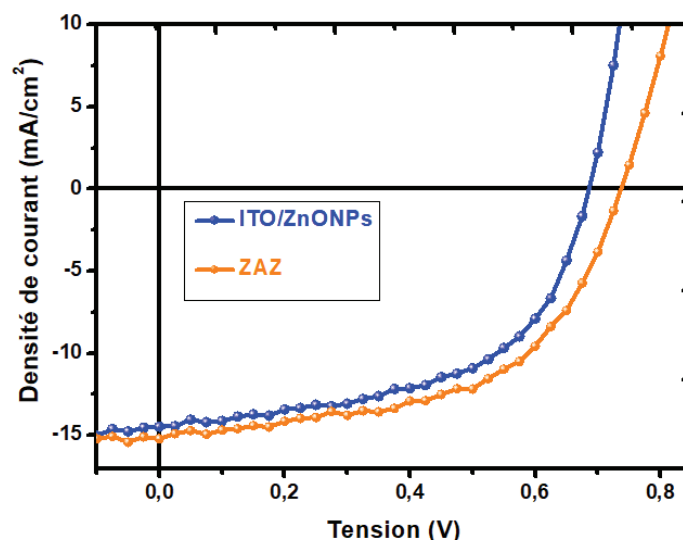


Figure III. 9 : Architecture de la cellule OPV inversée intégrant les électrodes ZAZ.

Les caractéristiques  $I(V)$  des cellules réalisées sont illustrées dans la **Figure III. 10** et les résultats photovoltaïques moyens sur trois cellules sont rapportés dans le **Tableau III. 7**, avec les résultats de la meilleure cellule entre parenthèses.





**Figure III. 10 : Caractéristiques  $J(V)$  des cellules OPV intégrant les électrodes d'ITO et ZAZ (ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (11nm)).**

Les cellules OPV à base de PTB7 : PC<sub>70</sub>BM intégrant les électrodes ZAZ dont la structure est verre/ZnONPs (11nm)/AgNWs/ZnONPs (11 nm) présentent les meilleurs résultats en comparaison à celles intégrant l'électrode de référence ITO.

Les cellules à base des électrodes AgNWs/ZnONPs (40 nm) sans la couche inférieure de ZnONPs ont été difficilement réalisables avec une couche d'épaisseur entre 11 et 30 nm, d'une part en raison de la rugosité importante des AgNWs seuls sur verre (RMS de l'ordre de 60 nm) et d'autre part à cause du problème de leur adhérence sur un substrat en verre. Malgré les bons résultats qu'elle présente cette architecture, il faut tenir compte que les résultats ne sont pas reproductibles.

La structure des ZAZ de verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (11 nm) a permis de réaliser des cellules OPV performantes tout en obtenant un rendement de 5,8% supérieur à celui obtenu pour des cellules utilisant l'ITO comme cathode.

Le  $V_{oc}$  maximum de 0,73 V a été obtenu dans le cas des électrodes ZAZ (11/AgNWs/11 nm), ceci est expliqué par un travail de sortie de la ZAZ qui est bien adapté avec la LUMO du PC<sub>70</sub>BM (**Figure III. 11**), montrant ainsi un excellent transfert des charges de la couche active vers la ZAZ. Un bon contact ohmique est obtenu alors entre la ZAZ et le PTB7 : PC<sub>70</sub>BM permettant de diminuer la résistance série  $R_s$  et ce qui a pour conséquence d'augmenter le facteur de forme FF.

En outre, la résistance parallèle  $R_{sh}$  est élevée dans le cas des cellules intégrant les ZAZ, ce qui donne des informations sur le courant de fuite et aux recombinaisons de charges pouvant également avoir lieu aux interfaces.

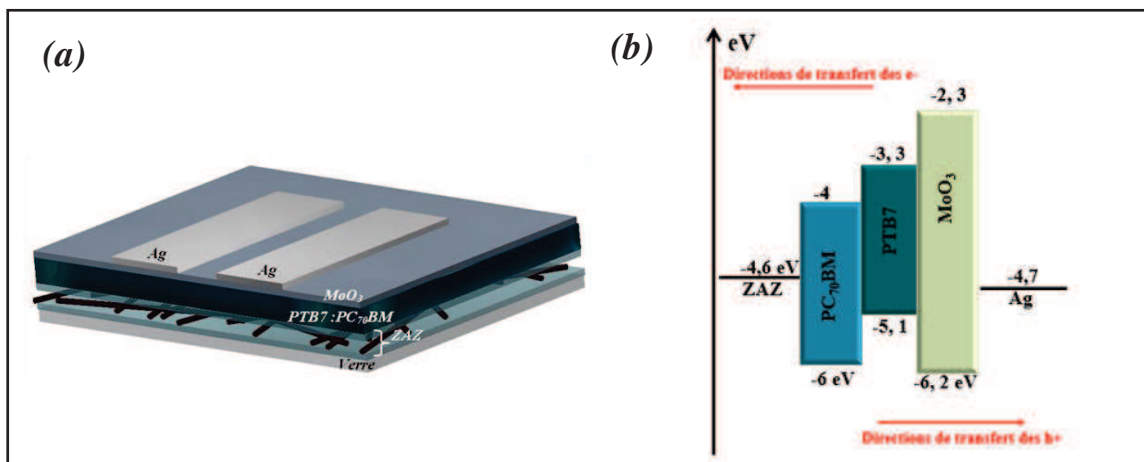
L'ensemble de ces bonnes performances montre que l'utilisation la couche d'interface de ZnO de l'électrode ZAZ bloque le passage de trous et par conséquent le courant de fuite des trous à l'interface entre la couche active et la ZAZ, tout en laissant passer les électrons.

**Tableau III. 7 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM intégrant les électrodes ZAZ en comparaison avec l'ITO.**

Cathode	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/c m <sup>2</sup> )	FF	η(%)	R <sub>s</sub> (Ω)	R <sub>sh</sub> (Ω)
Verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (11 nm)	0,72(0,73)	14,7(15)	0,55(0,56)	5,8(6,09)	52(54)	1802(2471)
Verre/ZnONPs (0 nm)/AgNWs/ZnONPs (40 nm)	0,67(0,68)	12,97(14,85)	0,49(0,48)	4,16(4,85)	56(51)	1014(878)
Verre/ITO	0,68(0,68)	13,84(14,41)	0,55(0,56)	5,13(5,46)	40(40)	1409(1510)

Ainsi, l'utilisation d'une couche fine de 11 nm de la couche supérieure de ZnONPs de l'électrode ZAZ a permis de réduire la rugosité des AgNWs, ceci conduit à éviter les problèmes de court-circuit et a permis de favoriser également le contact entre la couche active et la cathode (ZAZ).

A notre connaissance, dans la littérature la majorité des cellules OPV à base de PTB7 : PCBM sont réalisées selon une architecture directe en utilisant une électrode en ITO. Par ailleurs, très peu d'études ont été réalisées sur les architectures inversées en utilisant les AgNWs/ZnO en tant qu'électrode transparente [114]. Il s'agit alors de la première fois, qu'une telle structure de verre/ZnONPs (11nm)/AgNWs/ZnONPs (11nm) est utilisée en tant que cathode dans des cellules OPV à base de PTB7 : PC<sub>70</sub>BM.



**Figure III. 11 : (a) : Architecture, (b) représentation du diagramme d'énergie, des cellules OPV intégrant les électrodes ZAZ**

### **III.3.2.3. Evolution en fonction du temps des cellules à base de PTB7:PC<sub>70</sub>BM intégrant les électrodes ZAZ**

Après avoir réalisé des cellules OPV performantes intégrant des électrodes multicouches ZAZ sans indium, il est important de suivre leurs évolutions au cours du temps. Pour cela, nous avons stocké nos cellules en boîte à gant sous atmosphère inerte et sous éclairage ambiant (lumière de la pièce) et nous avons mesuré leurs performances pendant un mois. Les résultats de cette étude sont donnés **Figure III. 12**.

On peut noter que le rendement a diminué de 50% au bout de 4 semaines, ceci est lié à la combinaison des trois termes ( $V_{oc}$ ,  $J_{cc}$ , FF) qui ont chuté au cours du temps ; c'est principalement le courant de court-circuit qui impacte le rendement :  $J_{cc}$  chute d'environ 40%. Cet examen montre qu'il est difficile de quantifier l'origine des pertes (au niveau des matériaux, des interfaces, des électrodes...). Le fait que  $J_{cc}$  se détériore de façon continue indique que les cellules ont des problèmes de stabilité. Toutefois, nos dispositifs restent fonctionnels même après un mois. Malheureusement, nous n'avons pas pu faire la même étude d'évolution pour des cellules à base d'ITO. Cette étude a au moins peut montrer que des dispositifs à base des AgNWs peuvent fonctionner plusieurs semaines.

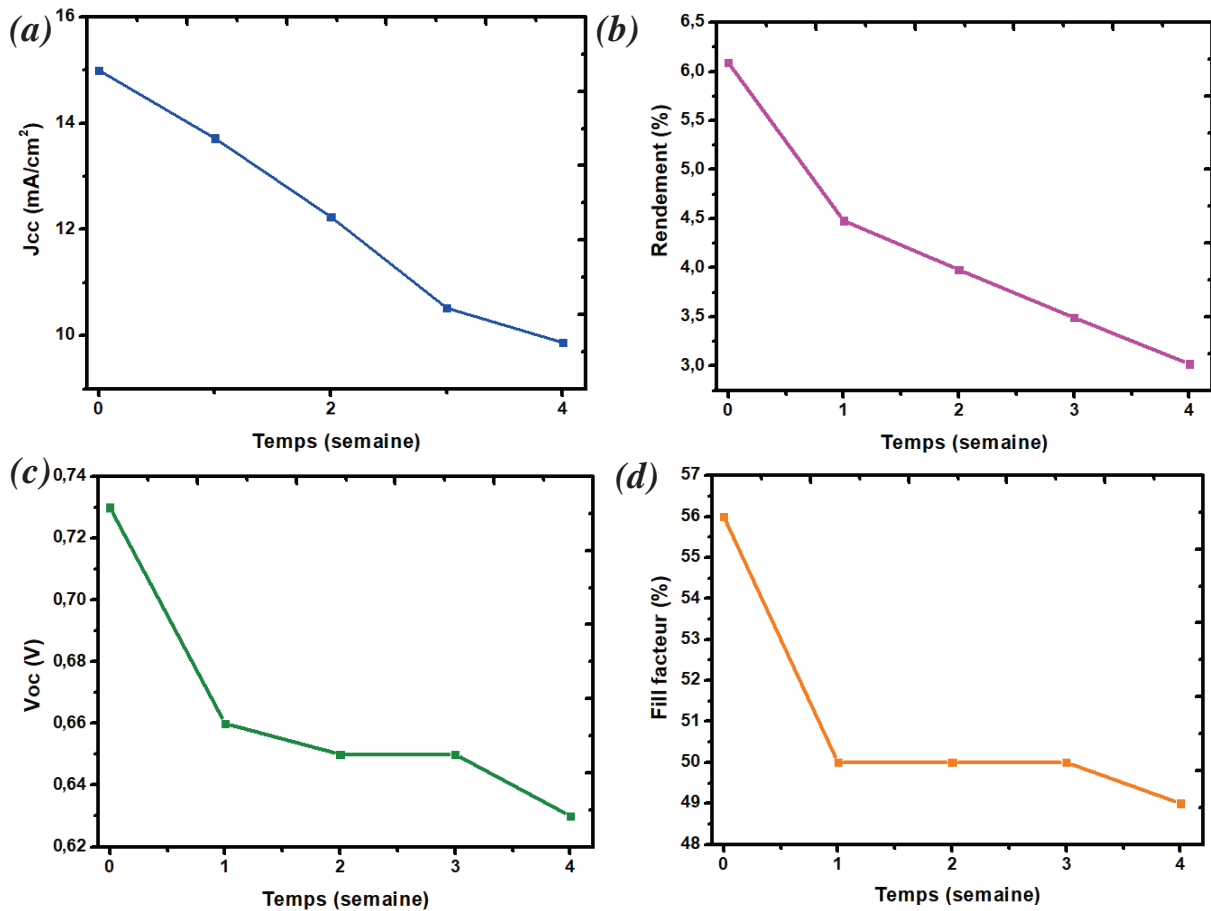


Figure III. 12 : Evolution des performances des cellules OPV avec des électrodes ZAZ en fonction du temps (a) : Jcc, (b) rendement, (c) Voc, (d) facteur de forme.

### ✚ Bilan

En conclusion, nous avons montré l'efficacité des électrodes ZAZ en tant que cathode dans des cellules OPV inversées à base de P3HT:PCBM ou de PTB7:PC<sub>70</sub>BM :on obtient des rendements plus élevés comparés à ceux d'une cellule classique avec une électrode ITO. Par ailleurs, l'ajout de la couche supérieure de ZnONPs dans la structure ZAZ joue un rôle de lissage de la couche des AgNWs et limite ainsi les risques des court-circuits. Cette couche ZnONPs permet également le transport des électrons pour leur collection, tout en minimisant les recombinaisons de charges visibles par une résistance parallèle Rsh élevée. Ces travaux seront développés grâce à une modélisation numérique dans le chapitre IV. Nous verrons alors en détail l'origine fondamentale de l'amélioration de l'absorption de la couche active lorsqu'elle est proche de nanofil d'argent.

### III.4. Intégration des électrodes AZONPs/AgNWs/AZONPs (AAA) comme cathode dans des cellules solaires organiques à base de PTB7 : PC<sub>70</sub>BM

Cette partie consiste à étudier l'intégration d'électrodes de type AZONPs/AgNWs/AZONPs (AAA) dans des cellules OPV inversée à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM. Ces électrodes AAA ont été déjà optimisées à l'air (sans couche juxtaposée) expérimentalement dans le chapitre II. Ces électrodes ont alors pu montrer une transmission élevée sur le spectre visible combinée à une conductivité élevée. Nous souhaitons maintenant évaluer ces électrodes dans un dispositif complet comportant une couche active de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM. Le calcul du  $\Phi_m$  est un élément qui nous permettra de mettre en évidence la différence entre les structures AAA et l'ITO.

#### III.4.1. Choix des épaisseurs de la couche d'AZONPs des électrodes AAA pour les intégrer dans des cellules OPV

Nous avons calculé le  $\Phi_m$  pour les électrodes AAA en faisant varier l'épaisseur inférieure d'AZONPs (côté verre) entre 20 nm (plus fine couche obtenue dans nos conditions) et 36 nm. La couche supérieure a été fixée à 31 nm dans un premier temps. Les résultats de ce calcul sont illustrés dans le **Tableau III. 8**

**Tableau III. 8 :  $\Phi_m$  en comparaison avec la figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  des électrodes AAA avec la variation de la couche d'AZONPs-I.**

Cathode	$\sigma_{DC}/\sigma_{op}$	$\Phi_m$ (W/m <sup>2</sup> )
Verre/AZONPs (36 nm)/AgNWs/AZONPs (31 nm)	125	156,7
Verre/AZONPs (31 nm)/AgNWs/AZONPs (31 nm)	134	157,9
Verre/AZONPs (25 nm)/AgNWs/AZONPs (31 nm)	146	158,5
Verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (31 nm)	164	159,6
Verre/ITO	200	152,8

Le  $\Phi_m$  augmente légèrement avec la diminution de l'épaisseur inférieure d'AZONPs-I. Il atteint un maximum de 159,6 W/m<sup>2</sup> pour la structure Verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (31 nm). De la même façon, la figure de mérite  $\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{op}}$  augmente avec la diminution de l'épaisseur de la couche inférieure d'AZONPs-I. L'amélioration de la figure de mérite est plus forte que celle du  $\Phi_m$  simplement à cause de la diminution de la résistance carrée des électrodes AAA pour des épaisseurs faibles de d'AZONPs. Ceci indique que ce sont les propriétés électriques de l'électrode (non prises en compte dans  $\Phi_m$ ) qui sont principalement modifiées avec l'épaisseur, les propriétés optiques l'est beaucoup moins.

L'épaisseur de 20 nm d'AZONPs-I permet d'avoir le plus grand  $\Phi_m$  tout en ayant également la plus grande figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$ . Cette épaisseur sera utilisée comme couche inférieure d'AZONPs-I dans la suite.

Nous allons maintenant faire varier la couche supérieure d'AZONPs-S en recalculant les mêmes paramètres (**Tableau III. 9**).

**Tableau III. 9 :  $\Phi_m$  en comparaison avec la figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  des électrodes AAA avec la variation de la couche d'AZONPs-S.**

Cathode	$\sigma_{DC}/\sigma_{op}$	$\Phi_m$ (W/m <sup>2</sup> )
Verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (36 nm)	140	159,2
Verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (31 nm)	160	159,6
Verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (25 nm)	165	160,1
Verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (20 nm)	182	160,6
Verre/ITO	200	152,8

Encore une fois,  $\Phi_m$  augmente légèrement avec l'épaisseur de la couche supérieur de AZONPs jusqu'à atteindre une valeur de 160,6 W/m<sup>2</sup>. La figure de mérite augmente elle de façon plus significative, permettant de mettre en avant l'amélioration des propriétés électriques de l'électrode.  $\Phi_m$  et la figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  sont les plus grand pour une structure verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (20 nm).

Concernant l'intégration de ce type d'électrode dans des cellules OPV, nous n'avons pu vérifier les épaisseurs qu'en réalisant trois structures des électrodes AAA. Nous nous sommes alors limités aux structures suivantes : verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (20 nm), verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (25nm) et verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (31 nm). Seule la couche supérieure sera modifiée car la couche inférieure ne semble avoir qu'un rôle de précurseur d'adhérence des nanofils.

#### **III.4.2. Intégration des électrodes AAA dans des cellules OPV à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM**

Nous avons réalisé des cellules OPV inversées à base de PTB7:PC<sub>70</sub>BM en intégrant les électrodes AAA et ITO. L'architecture des cellules à base de PTB7:PC<sub>70</sub>BM avec des électrodes AAA est représentée **Figure III. 13**. Les structures des cellules OPV réalisées sont : verre/AAA/PTB7:PC<sub>70</sub>BM (100 nm)/MoO<sub>3</sub> (10 nm)/Ag (100 nm) ou verre/ITO (140 nm)/ZnONPs (20 nm)/PTB7 :PC<sub>70</sub>BM (100 nm)/MoO<sub>3</sub> (10 nm)/Ag (100 nm). La Figure **III**

.13 présente le travail de sortie mesuré au laboratoire par KPFM. Ce travail de sortie est adapté au schéma de bande de notre structure multicouche.

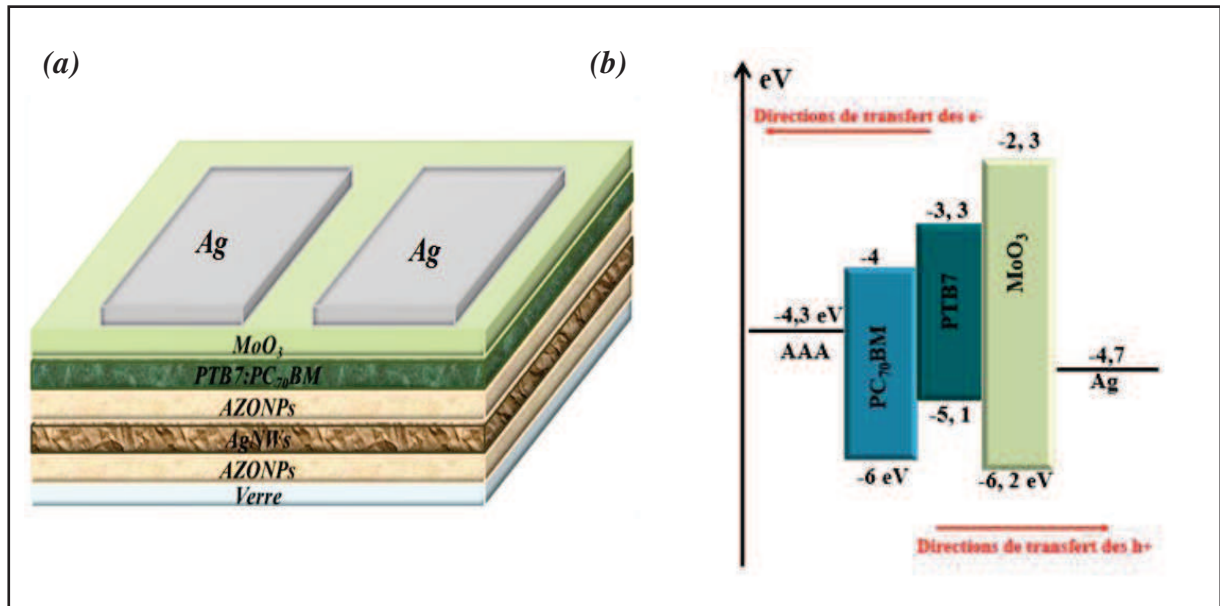


Figure III. 13 : (a) Architecture, (b) diagramme d'énergie des cellules OPV intégrant les électrodes AAA.

Il est important de souligner que beaucoup de cellules fabriquées dans cette étude n'ont pas fourni des résultats reproductibles. Nombre d'entre elles étaient en effet court-circuitées ou présentaient de forts courants de fuite caractérisés par des résistances parallèles très faibles. Notre hypothèse serait liée à un problème de superpositions des fils et de pénétration de la couche active dans la couche d'AZO. En effet, nous nous demandons si une partie des 100 nm d'épaisseur de la couche de PTB7PCBM pourrait pénétrer la couche poreuse d'AZONPs ne laissant qu'une épaisseur réduite au-dessus de l'électrode. Cette faible épaisseur protégerait alors moins le dispositif contre les court-circuits, dans le cas où les nanofils se superposent. Or, dans sur la **Figure III. 14**, nous pouvons constater que les interconnexions entre les fils sont très courantes. Une étude sur les profils AFM nous a permis d'extraire une épaisseur maximale de l'ordre de 60 nm lors des interconnexions prenant plusieurs fils. Ainsi, la différence entre les pics et les vallées sur cette électrode sont quasiment de l'ordre de l'épaisseur de la couche de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM, favorisant les court-circuits.



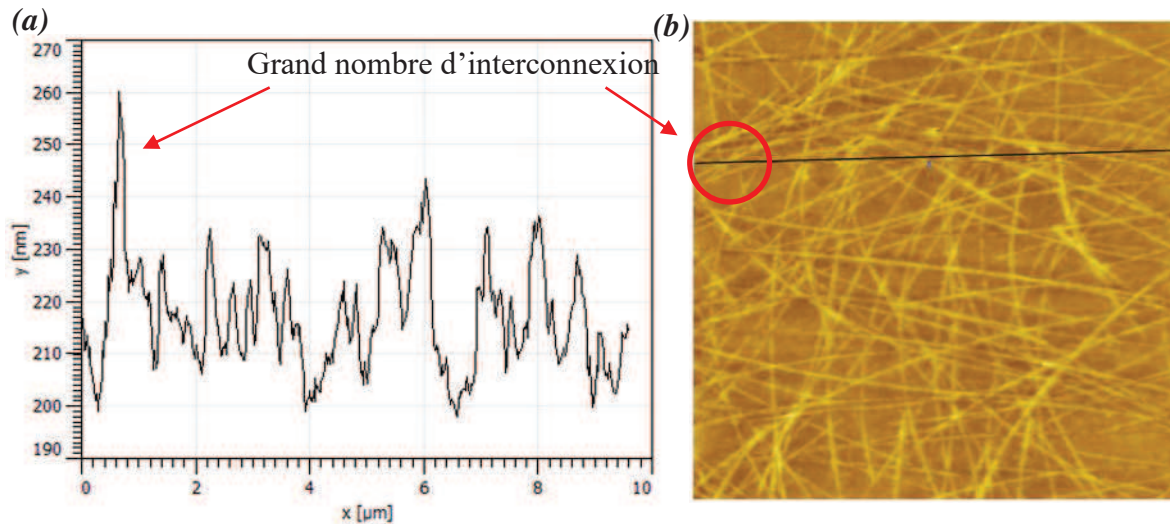


Figure III. 14 : (a) profile AFM, (b) image AFM de l'électrode AAA (/20 nm/AgNWs/20 nm) déposée sur verre.

Les caractéristiques des cellules OPV fonctionnelles intégrant les structures AAA sont comparé à l'électrode de référence d'ITO dans la **Figure III. 15** et le **Tableau III. 10**.

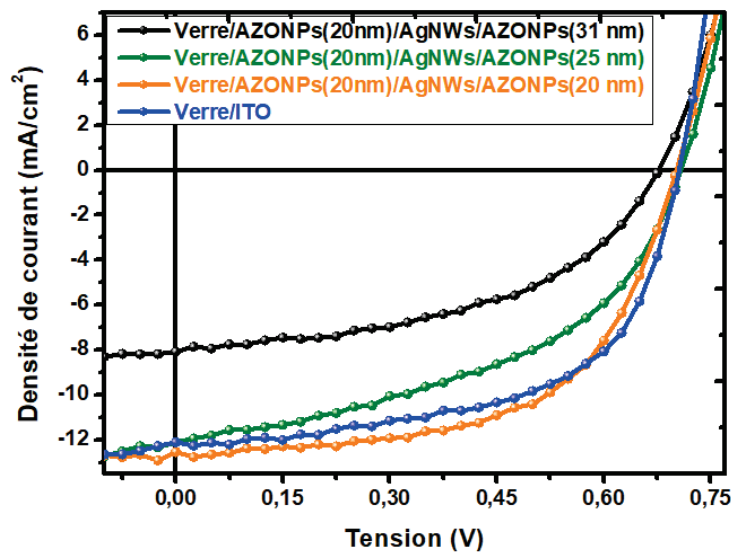


Figure III. 15 : Caractéristique  $J(V)$  des cellules OPV intégrant les électrodes AAA et d'ITO.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour des cellules OPV intégrant les électrodes AAA avec une structure verre/AZONPs-I (20 nm)/AgNWs/AZONPs-S (20nm), confirmant l'étude précédente utilisant  $\Phi_m$ . Les performances photovoltaïques des électrodes AAA augmente lorsque l'épaisseur de la couche supérieure d'AZONPs (côté couche active) diminue.

**Tableau III. 10 : Performances photovoltaïques moyennes sur trois cellules OPV intégrant les électrodes AAA et ITO. Les résultats de la meilleure cellule sont entre parenthèses**

Cathode	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)	R <sub>s</sub> (Ω)	R <sub>sh</sub> (Ω)
Verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (31 nm)	0,67 (0,68)	8,02 (11,98)	0,50 (0,45)	2,65 (3,55)	93 (96)	1850 (942)
Verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (25 nm)	0,70 (0,70)	12,09 (11,23)	0,48 (0,57)	4,01 (4,4)	64 (56)	1098 (2535)
Verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (20 nm)	0,70 (0,71)	12,65 (12,63)	0,60 (0,63)	5,21 (5,48)	53 (32)	3535 (2450)
Verre/ITO	0,69 (0,69)	12,31 (12,60)	0,59 (0,59)	5,04 (5,14)	38 (38)	1924 (2747)

Le Voc est approximativement le même dans tous les cas. La densité de courant J<sub>cc</sub> chute avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'AZONPs-S car la transmission de l'électrode est plus faible. La transmission optique étant élevée, le nombre de charges collectées est augmenté ainsi que le photo-courant mesuré.

La résistance en série est elle-aussi plus grande avec une épaisseur d'AZO importante. C'est attribué à une chute de la conductivité de l'électrode (résistance carré élevée). Il est d'ailleurs possible de le voir sur la figure de mérite  $\sigma_{DC}/\sigma_{op}$  beaucoup plus faible pour des épaisseurs importantes. De façon générale, un accroissement de la résistance série R<sub>s</sub> réduit le rendement des cellules OPV en diminuant le facteur de forme FF pour un R<sub>sh</sub> identique, sauf lorsque le J<sub>cc</sub> est suffisamment amélioré pour contrebalancer la baisse du rendement.

Notons bien que les performances des cellules OPV intégrant les électrodes AAA dont la structure est verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (20 nm) sont légèrement améliorées par rapport à celles intégrant l'électrode d'ITO. La raison de cette amélioration est liée à un courant J<sub>cc</sub> plus fort dans le cas de la AAA.

Finalement, le meilleur rendement de 5,21% a donc été obtenu avec une électrode AAA dont la structure est verre/AZONPs (20 nm)/AgNWs/AZONPs (20nm) grâce à un bon compromis transmission/conductivité, le  $\Phi_m$  montrant une meilleure adéquation de cette électrode avec le spectre d'absorption du PTB7 :PC<sub>70</sub>BM pour une AAA (160,66 W/m<sup>2</sup>) que pour l'ITO (152,81W/m<sup>2</sup>). Le travail de sortie d'une AAA est bien adapté à cette structure inversée. De plus, à l'heure actuelle, nous sommes les premiers à réaliser ce genre d'électrodes tricouches en intégrant les AgNWs entre deux couches d'AZONPs pour des applications en cellule OPV à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM.

### III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu confirmer l'efficacité des électrodes tricouches de type ZAZ et AAA que nous avons réalisées dans le chapitre II, lorsqu'elles sont utilisées comme cathode dans des cellules OPV fonctionnelles.

Dans un premier temps, nous avons montré le potentiel des électrodes tricouches de type ZAZ en les intégrant avec succès dans deux types de cellules OPV inversées dont une est à base de P3HT : PCBM tout en montrant de meilleures performances que celles des cellules intégrant l'électrode de référence d'ITO. Pour ces cellules, un rendement maximum de 3,53% a été obtenu dans le cas d'utilisation des électrodes ZAZ en tant que cathode. Nous avons ainsi démontré qu'un tel rendement pouvait être obtenu pour la première fois sans rajouter une couche d'interface supplémentaire pour extraire les électrons.

Une deuxième application des électrodes ZAZ a consisté de les intégrer dans des cellules OPV à base de PTB7 : PC<sub>70</sub>BM. L'utilisation de cette électrode ZAZ avec un tel polymère à large gap a montré également son efficacité en tant qu'électrode transparente et conductrice et son adaptation au niveau du travail de sortie avec la structure des cellules réalisées dans notre étude.

Nous avons également démontré que le calcul du  $\Phi_m$  des électrodes pour des cellules OPV s'est avéré intéressant pour montrer l'adéquation entre la transmission des différentes électrodes tricouches réalisées et le spectre d'absorption des couches actives utilisées dans nos dispositifs.

Dans un deuxième temps, nous avons montré que les électrodes AAA permettaient d'obtenir des performances importantes lorsqu'elles sont intégrées dans des cellules OPV à base de PTB7 : PC<sub>70</sub>BM. Ces résultats ont été meilleurs que ceux obtenus avec des électrodes d'ITO.

Pour les deux électrodes AAA et ZAZ, nous avons refait varier les épaisseurs et plus spécifiquement l'épaisseur supérieure (côté couche active). Nous avons ainsi vu que les meilleures électrodes tricouches dans les dispositifs comportaient les mêmes épaisseurs que les meilleures électrodes multicouches optimisés à l'air lors du chapitre II.

Cette étude nous a permis de tirer profit de l'efficacité des électrodes AAA et ZAZ pouvant être des utilisées comme des alternatives à l'électrode d'ITO tout en ayant également l'avantage d'être utilisés dans des dispositifs flexibles grâce à leur facilité de dépôt en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des cellules solaires entièrement déposés en solution. Nous allons dans le chapitre suivant étudier numériquement l'amélioration du courant obtenue avec une ZAZ intégré dans du P3HT : PCBM.

*Chapitre IV : Modélisation des propriétés optiques  
des AgNWs via la méthode FDTD*



### **IV.1. Introduction**

Depuis lors, les structures plasmoniques comme les nanoparticules métalliques constituent une branche active pour le piégeage de la lumière, ce qui provoque un engouement de la littérature [173]–[176]. Ce domaine de recherche est très actif et vise plusieurs applications potentielles et variées dont figurent les cellules photovoltaïques [177]–[181].

En effet, le champ électromagnétique se produisant à proximité des nano-objets métalliques permet l'amélioration des performances photovoltaïques. Néanmoins, la modélisation de ce champ électromagnétique nécessite l'utilisation d'une méthode numérique permettant d'effectuer un grand nombre de calculs. Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été utilisées comme la méthode FDTD (Finite Difference Time Domain) grâce à son efficacité permettant de simuler les propriétés optiques des structures tridimensionnelles [182]–[185]. De plus, l'étude des propriétés optiques de nano-objets métalliques conduit à l'analyse profonde de plusieurs paramètres tels que : le diamètre des nano-objets ou nanofils, leur longueur et l'indice du milieu environnant. Par ailleurs, la polarisation de l'onde incidente a également une influence sur le comportement de ces propriétés optiques, et notamment sur la direction du champ électrique résultant de la résonance plasmonique.

L'acheminement logique de ce chapitre repose tout d'abord sur la définition et la description de la méthode FDTD. Dans un premier temps, nous appliquerons cette méthode sur un seul nanofil d'argent en étudiant l'influence du diamètre et l'indice du milieu environnant sur la position spectrale de la résonance plasmonique. Ensuite, nous réaliserons une comparaison entre l'étude expérimentale des électrodes ZAZ présentées dans le chapitre II et l'étude numérique via la méthode FDTD. Pour finir, une étude numérique détaillée sera faite en intégrant l'électrode ZAZ dans une cellule solaire à base du P3HT : PCBM, tout en tenant compte de l'absorption au sein de la couche active et de la répartition du champ électromagnétique autour des AgNWs dans la cellule OPV.

Enfin, la modélisation 3D d'un réseau semi-aléatoire de nanofils d'argent sera présentée dans ce chapitre. Nous comparerons les résultats à chaque fois avec l'expérience. Lors de cette étude nous étudierons la différence entre une couche dense de ZnO et des nanoparticules de ZnO afin de montrer l'intérêt de l'utilisation de telles nanoparticules, en plus de leurs facilités de dépôt.

## **IV.2. La méthode FDTD**

### **IV.2.1. Définition et description de la méthode FDTD**

La méthode FDTD est une méthode aux différences finies en domaine temporel permettant de calculer d'une manière efficace des équations différentielles ou des dérivées partielles dépendantes du temps et de l'espace en discrétisant les équations temporellement et spatialement. La méthode FDTD a été développée à partir des travaux pionniers de Yee en 1966 [186]. Cette méthode permet d'évaluer les composantes électrique  $E$  et magnétique  $H$  en réalisant un maillage spatial constitué de sous domaines cubiques (cellule de Yee illustrée en **Figure IV. 1**). Il s'agit d'une méthode rigoureuse qui peut donner des résolutions sans approximations ou restriction théorique.

Ainsi, la méthode FDTD est employée afin de résoudre les équations de Maxwell ;elles visent à décrire des situations dont la variation temporelle du champ  $\vec{E}$  dépend de la variation spatiale du champ  $\vec{H}$  et vice versa. En effet, les six équations de Maxwell peuvent être écrites comme suit :

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

$$\frac{\delta \vec{E}_y}{\delta t} = -\frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\delta \vec{H}_x}{\delta z} - \frac{\delta \vec{H}_z}{\delta x} \right) \quad (IV.2)$$

$$\frac{\delta \vec{E}_z}{\delta t} = -\frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\delta \vec{H}_y}{\delta x} - \frac{\delta \vec{H}_x}{\delta y} \right) \quad (IV.3)$$

$$\frac{\delta \vec{H}_x}{\delta t} = \frac{1}{\mu} \left( \frac{\delta \vec{E}_z}{\delta y} - \frac{\delta \vec{E}_y}{\delta z} \right) \quad (IV.4)$$

$$\frac{\delta \vec{H}_y}{\delta t} = \frac{1}{\mu} \left( \frac{\delta \vec{E}_x}{\delta z} - \frac{\delta \vec{E}_z}{\delta x} \right) \quad (IV.5)$$

$$\frac{\delta \vec{H}_z}{\delta t} = \frac{1}{\mu} \left( \frac{\delta \vec{E}_y}{\delta x} - \frac{\delta \vec{E}_x}{\delta y} \right) \quad (IV.6)$$



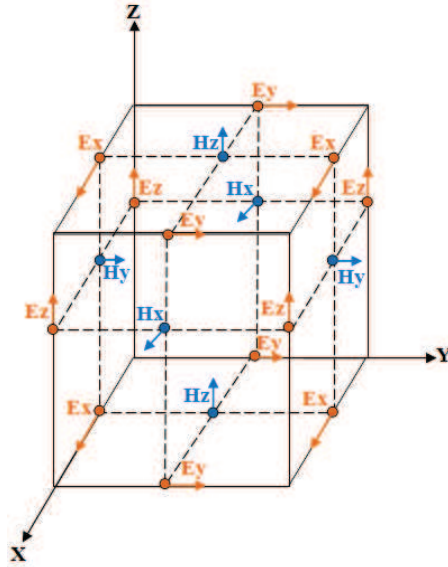


Figure IV. 1 : Cellule de Yee montrant les points de calcul des composantes du champ  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$

Cette méthode permet de calculer le champ électromagnétique en tout point de l'espace discrétisé et à chaque intervalle de temps, un pas spatial  $\Delta x = \Delta y = \Delta z$  et un pas temporel  $\Delta t$ .

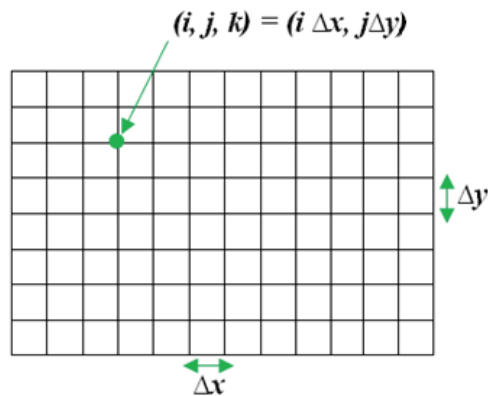
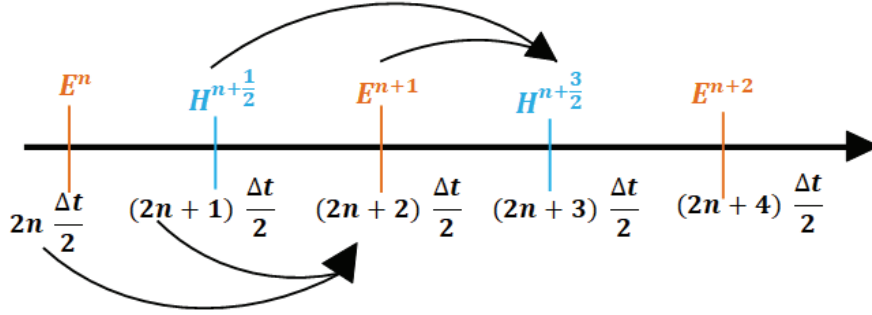


Figure IV. 2 : Discretisations pour les différences finies avec  $\Delta x$  et  $\Delta y$  qui sont les pas du maillage suivant  $x$  et  $y$  respectivement.

Les équations de Maxwell montrent que les composantes des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  ne peuvent pas être calculées au même instant mais à des instants décalés. Le calcul des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  se fait aux différents points de la maille qui sont espacés de  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$  dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement. Par conséquent, le calcul de la composante du champ  $\vec{E}$  se fait au temps  $t = n\Delta t$  alors que celui de la composante du champ  $\vec{H}$  aux temps  $t = (n + \frac{1}{2})\Delta t$ , dont  $n$  est un entier représentant l'itération du calcul. Par ailleurs, le calcul du champ électromagnétique au cours du temps suit le schéma connu par le nom de « saut de moutons » ou Leapfrog représenté sur la Figure IV. 3. Cette méthode de calcul correspond bien à la réalité physique dans la mesure où la variation

du champ électrique engendre la variation du champ magnétique et qui à son tour engendre la variation du champ électrique et ainsi de suite, et à partir du moment où les pas fréquentiel et temporel soient suffisamment petits.



**Figure IV. 3 : Représentation du schéma de « saut de moutons ».**

Suite à cet algorithme de la FDTD, les six équations de Maxwell après la discrétisation, s'écrivent comme suit :

$$\begin{aligned}
 H_{x(i,j,k)}^{t+1/2} &= H_{x(i,j,k)}^{t-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu \Delta z} \left( E_{y(i,j,k+\frac{\Delta z}{2})}^t - E_{y(i,j,k-\frac{\Delta z}{2})}^t \right) - \frac{\Delta t}{\mu \Delta y} \left( E_{z(i,j+\frac{\Delta y}{2},k)}^t - E_{z(i,j-\frac{\Delta y}{2},k)}^t \right) \\
 H_{y(i,j,k)}^{t+1/2} &= H_{y(i,j,k)}^{t-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu \Delta x} \left( E_{z(i+\frac{\Delta x}{2},j,k)}^t - E_{z(i-\frac{\Delta x}{2},j,k)}^t \right) - \frac{\Delta t}{\mu \Delta z} \left( E_{x(i,j,k+\frac{\Delta z}{2})}^t - E_{x(i,j,k-\frac{\Delta z}{2})}^t \right) \\
 H_{z(i,j,k)}^{t+1/2} &= H_{z(i,j,k)}^{t-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu \Delta y} \left( E_{x(i,j+\frac{\Delta y}{2},k)}^t - E_{x(i,j-\frac{\Delta y}{2},k)}^t \right) - \frac{\Delta t}{\mu \Delta x} \left( E_{y(i+\frac{\Delta x}{2},j,k)}^t - E_{y(i-\frac{\Delta x}{2},j,k)}^t \right) \\
 E_{x(i,j,k)}^{t+1} &= E_{x(i,j,k)}^t + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta y} \left( H_{z(i,j+\frac{\Delta y}{2},k)}^{t+1/2} - H_{z(i,j-\frac{\Delta y}{2},k)}^{t+1/2} \right) - \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta z} \left( H_{y(i,j,k+\frac{\Delta z}{2})}^{t+1/2} - H_{y(i,j,k-\frac{\Delta z}{2})}^{t+1/2} \right) \\
 E_{y(i,j,k)}^{t+1} &= E_{y(i,j,k)}^t + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta x} \left( H_{z(i+\frac{\Delta x}{2},j,k)}^{t+1/2} - H_{z(i-\frac{\Delta x}{2},j,k)}^{t+1/2} \right) - \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta z} \left( H_{x(i,j,k+\frac{\Delta z}{2})}^{t+1/2} - H_{x(i,j,k-\frac{\Delta z}{2})}^{t+1/2} \right) \\
 E_{z(i,j,k)}^{t+1} &= E_{z(i,j,k)}^t + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta x} \left( H_{y(i+\frac{\Delta x}{2},j,k)}^{t+1/2} - H_{y(i-\frac{\Delta x}{2},j,k)}^{t+1/2} \right) - \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta y} \left( H_{x(i,j+\frac{\Delta y}{2},k)}^{t+1/2} - H_{x(i,j-\frac{\Delta y}{2},k)}^{t+1/2} \right)
 \end{aligned}$$

Néanmoins, le choix des pas spatiaux et temporel n'est pas arbitraire car il a un effet à la fois sur la stabilité numérique et la précision du calcul.

### IV.2.2. La stabilité numérique

L'utilisation d'un calcul itératif temporel via la FDTD peut engendrer des augmentations erronées des valeurs du champ électromagnétique, ce qui peut conduire à la divergence du calcul. Afin de pallier à ce problème, le choix du pas temporel doit respecter un critère appelé critère de stabilité numérique pouvant être exprimé par les formules suivantes :

$$3D : \Delta t \leq \left( v_{max} \cdot \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}} \right)^{-1}$$

$$2D : \Delta t \leq \left( v_{max} \cdot \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2}} \right)^{-1}$$

$$1D : \Delta t \leq \left( v_{max} \cdot \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2}} \right)^{-1}$$

Avec  $v_{max}$  la vitesse maximale de propagation dans le milieu étudié 1D, 2D et 3D ; ce qui correspond respectivement aux cas des géométries unidimensionnelles 1D (linéaire), bidimensionnelles 2D (plan ou surface) et tridimensionnelles 3D (volumique).

D'une façon générale, pour que le calcul soit stable, la méthode FDTD demande un accord entre les deux maillages temporel et spatial et qui peut se traduire par la condition suivante :

$$v_{max} \Delta t = \left( \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}} \right)^{-1} \quad \text{IV.7}$$

En outre, l'arrêt de la simulation est obtenu si un ou des critères particuliers sont atteints, comme par exemple :

- ♦ En considérant que la convergence est obtenue lorsque le champ E et H ne varient pas en fonction du temps et suivant la dérivé du champ en tout point → Critère de convergence
- ♦ Dans le cas où en intégrant le champ contenu dans la zone simulée, la convergence est obtenue si l'intégrale est proche de zéro (cela signifie que toutes les ondes ont été absorbées, transmises ou réfléchies) → Critère de convergence.

Pour ces deux critères de convergence, la simulation est considérée comme correctement terminée.

- ♦ La convergence n'est pas obtenue dans le cas où l'intégrale du champ électromagnétique contenu dans la zone de simulation s'approche de l'infini → Critère de divergence.

Dans ce cas de divergence, la simulation n'est pas achevée donc il est nécessaire d'adopter une approche différente.

- ♦ Le calcul prend fin lorsque la durée maximale dédiée à la simulation est atteinte avant qu'un des critères ci-dessus soit atteint. On considère alors que la simulation est incomplète. → Critère d'arrêt

Dans la méthode FDTD, l'optimisation du maillage s'avère importante afin de limiter le temps de calcul et les ressources informatiques nécessaires. En effet, choisir un pas de discrétisation suffisamment fin va faciliter la convergence, mais va aussi augmenter le nombre des points de calcul et par conséquent les besoins en espace mémoire ainsi que le temps de calcul.

De plus, limiter la zone de simulation par l'utilisation des conditions aux limites s'avère une solution efficace afin d'éviter d'avoir un nombre de points infini à calculer.

### **IV.2.3. Les conditions aux limites**

La modélisation d'une structure ou d'un système physique ouvert, où les ondes se propagent à l'infini, est impossible. Il est donc nécessaire de définir des conditions aux limites, cependant ces dernières posent le problème des réflexions non physiques dits « parasites » sur les bords du domaine de calcul.

Dans nos simulations numériques utilisant la méthode FDTD, nous utiliserons principalement deux types de conditions aux limites les conditions aux limites PML (Perfectly Matched Layer) et les conditions périodiques.

- ☞ *Les conditions aux limites PML : elles sont également nommées « couches absorbantes parfaitement adaptées » ; elles ont été développées en 1994 par JP. Bérenger [187]. Elles sont conçues d'une façon à entourer le domaine de calcul afin d'absorber toutes les ondes réfléchies sortant du domaine de calcul sans les réintroduire dans ce domaine pour éviter toute perturbation de la simulation.*
- ☞ *Les conditions aux limites périodiques :elles permettent de répéter la structure indéfiniment en définissant les nœuds situés sur un bord en considérant l'extérieur du bord opposé de la zone de simulation. Elles sont utilisées pour modéliser un réseau infiniment périodique.*

Pour modéliser et calculer numériquement le comportement du champ électromagnétique via la méthode FDTD, il existe plusieurs outils de calcul ou logiciels commerciaux (FDTD Solver, Sim3D\_Max FDTD, EM Explorer Studio...).

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un logiciel commercial nommé FDTD Solution<sup>®</sup> distribué par Lumerical.Inc<sup>®6</sup>.

Ainsi, un calcul numérique FDTD nécessite la définition de certains paramètres.

- \* Le maillage spatial défini par des pas spatiaux  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$  dans les trois directions x, y et z respectivement.
- \* Le maillage temporel  $\Delta t$  définissant le pas temporel.
- \* La durée totale de la simulation T.

---

<sup>6</sup> [www.lumerical.com](http://www.lumerical.com)

\* Les conditions aux limites de la zone du calcul car celle-ci ne peut pas s'étendre indéfiniment.

De plus, les constantes optiques des matériaux utilisés dans les structures à étudier sont les valeurs de leur indice complexe de réfraction ( $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i.k(\omega)$ ) ou de leur permittivité  $\varepsilon(\omega) = (n(\omega) + i.k(\omega))^2$  et de leur perméabilité  $\mu(\omega)$  (en fonction de la fréquence de l'onde incidente). Par ailleurs, ces indices doivent être ajustés « fits » sur la gamme de longueur d'onde utilisée lors du calcul.

#### **IV.2.4. Les constantes optiques des matériaux utilisés dans cette étude**

L'objectif de cette étude numérique est de modéliser un réseau de nanofils d'argent entre deux couches d'oxydes de ZnO afin d'étudier l'effet plasmonique notamment sur la transmission, l'absorption de l'électrode ZAZ (réalisée dans le chapitre II). Par ailleurs, nous intégrerons ces électrodes ZAZ dans une cellule solaire organique afin d'observer si l'effet plasmonique peut engendrer un champ suffisamment grand pour améliorer l'absorption de la couche active. Pour cela, il est important de définir les constantes optiques de toutes les couches constituant l'empilement de la cellule solaire organique à modéliser allant de l'électrode transparente jusqu'à l'électrode métallique. Ces valeurs sont ajustées par le logiciel afin d'être utilisées dans le calcul FDTD sur le spectre [350-800] nm.

Lors de cette étude numérique, nous avons considéré des cellules solaires organiques identiques à celles réalisées expérimentalement (chapitre III). La structure des cellules est la suivante : Verre/Electrode transparente/Couche d'interface (ETL)/Couche active/Couche d'interface (HTL)/Electrode métallique.

##### **IV.2.4.1. Le substrat**

Du point de vue expérimental, les cellules solaires organiques peuvent être réalisées sur des substrats rigides comme le verre de silice ou des substrats souples comme le polyéthylène téréphtalate PET. En ce qui concerne notre étude, nous avons choisi d'utiliser le verre de silice (SiO<sub>2</sub>). Le SiO<sub>2</sub> est caractérisé par un indice constant égal à 1,5 et non absorbant sur le spectre visible (la partie imaginaire k de son indice optique est nulle comme montré sur la, Figure IV. 4).

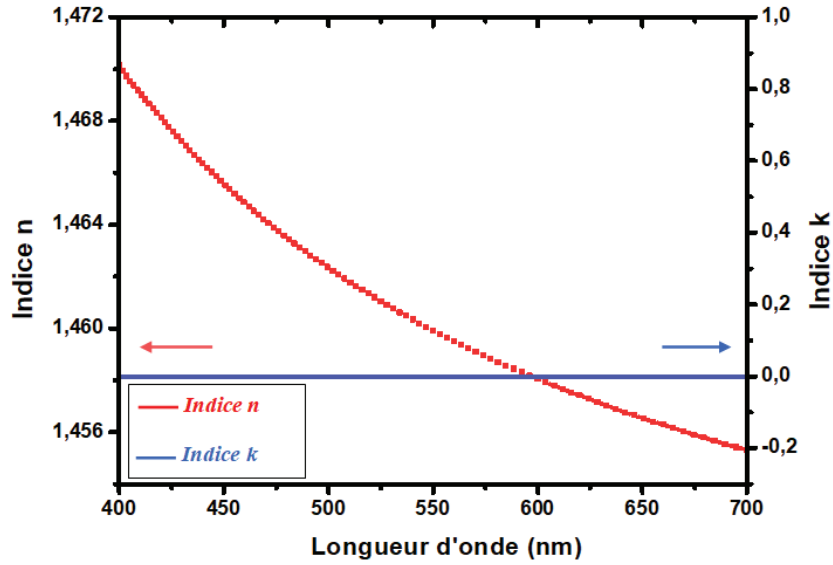


Figure IV. 4 : Indices optiques réels  $n$  et imaginaires  $k$  du  $\text{SiO}_2$  en fonction de la longueur d'onde.

#### IV.2.4.2. L'électrode transparente

Comme nous l'avons déjà mentionné dans les chapitres précédents, l'ITO est l'électrode la plus communément utilisée en tant qu'électrode transparente dans les cellules OPV. Nous l'avons utilisé comme électrode de référence pour nos travaux expérimentaux, ainsi que pour nos calculs numériques. Les constantes optiques de l'ITO ont été mesurées par ellipsométrie au laboratoire IM2NP de Marseille, elles sont représentées sur la **Figure IV. 5**. L'épaisseur de la couche d'ITO est de l'ordre de 140 nm (ITO commercial).

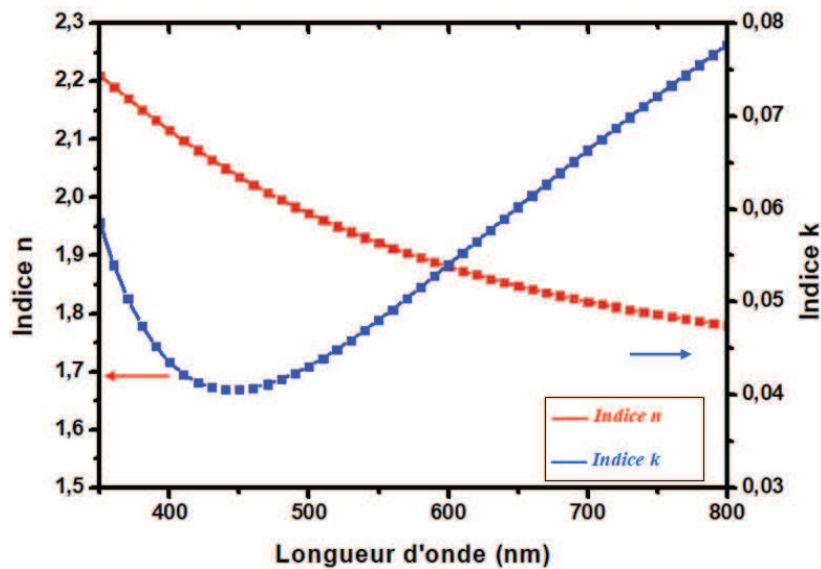


Figure IV. 5 : Indices optiques réels  $n$  et imaginaires  $k$  d'ITO en fonction de la longueur d'onde [16].

#### IV.2.4.3. La couche d'interface (ETL)

Le ZnO sera notre couche d'interface entre l'électrode transparente et la couche active. Nous l'utiliserons aussi pour les électrodes multicouches ZnO/AgNWs/ZnO. L'épaisseur de cette couche sera de 11 nm dans le cas des cellules OPV à base des électrodes multicouches ZAZ et de 40 nm pour celles à base d'ITO, conformément à l'étude expérimentale réalisée dans le chapitre III. Les constantes optiques de la couche de ZnO proviennent de la littérature[188] et sont tracées sur la **Figure IV. 6**.

On peut noter que l'indice k (courbe bleue) est égal à zéro dans le domaine visible entre 400 et 800 nm. Ainsi, le ZnO possède une faible absorption sur ce domaine et ne limitera pas le passage de la lumière vers la couche active.

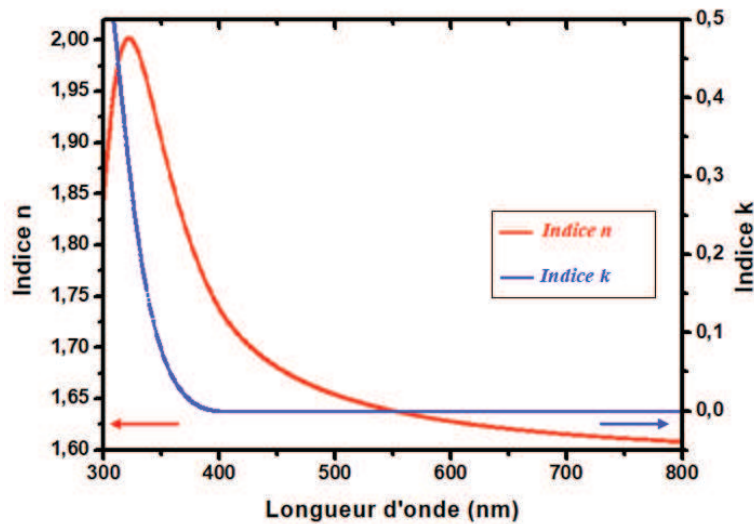


Figure IV. 6 : Indices optiques réels  $n$  et imaginaires  $k$  du ZnO en fonction de la longueur d'onde.

#### IV.2.4.4. La couche active organique

La couche active utilisée sera une hétérojonction de volume de type P3HT:PCBM dont les constantes optiques ont été mesurées par ellipsométrie avec un ratio (1:1) (**Figure IV. 7**). L'épaisseur utilisée pour le calcul numérique est de 250 nm (épaisseur expérimentale mesurée). Le P3HT : PCBM est caractérisé par une absorption de la lumière sur un spectre qui s'étend jusqu'à 660nm. L'indice imaginaire  $k$  atteint une valeur de 0,6 ce qui indique que le P3HT : PCBM est un matériau très absorbant.



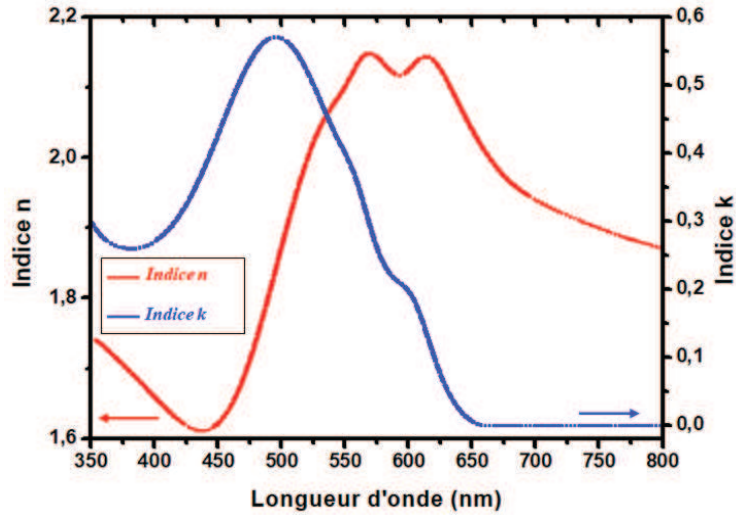


Figure IV. 7 : Indices optiques réels  $n$  et imaginaires  $k$  du P3HT :PCBM en fonction de la longueur d'onde[18].

#### IV.2.4.5. La couche d'interface (HTL)

Pour notre configuration de cellule, nous utilisons le PEDOT:PSS comme couche d'interface pour transporter les trous (HTL : Hole Transporting Layer) entre la couche active et l'électrode métallique. La couche du PEDOT : PSS a une épaisseur de 50 nm selon nos données expérimentales. La **Figure IV. 8** illustre les constantes optiques de la couche de PEDOT : PSS obtenues également par ellipsométrie.

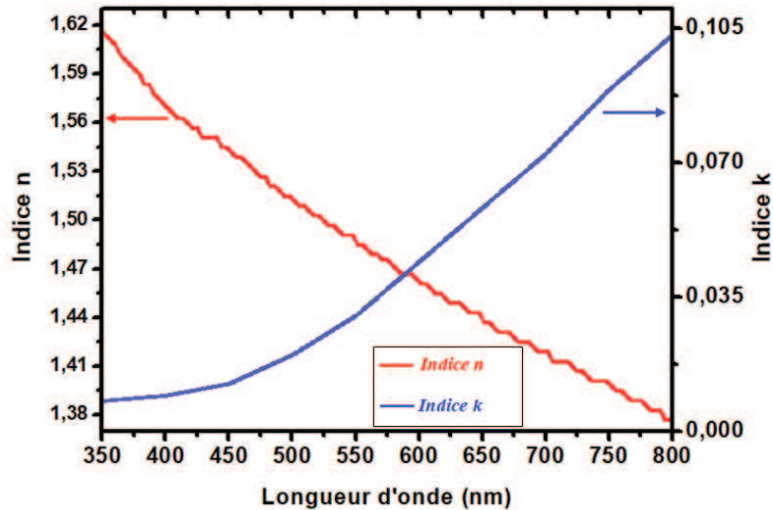


Figure IV. 8 : Indices optiques réels  $n$  et imaginaires  $k$  du PEDOT :PSS en fonction de la longueur d'onde[16].

On peut ainsi observer que cette couche absorbe peu la lumière et de façon plus spécifique du côté du domaine proche infrarouge IR.

#### IV.2.4.6. L'électrode métallique

L'épaisseur de l'électrode arrière en argent est de 150 nm selon nos mesures (cf. chapitre III). Une électrode métallique idéale se comporte comme un miroir parfait. Un métal a un indice réel inférieur à 1 et un coefficient d'extinction très grand, ce qui est le cas de l'argent. Ces constantes optiques ont été extraites du livre E.D. Palik[189]et sont représentées sur la **Figure IV. 9**. Elles seront également utilisées pour modéliser optiquement les nanofils d'argent.

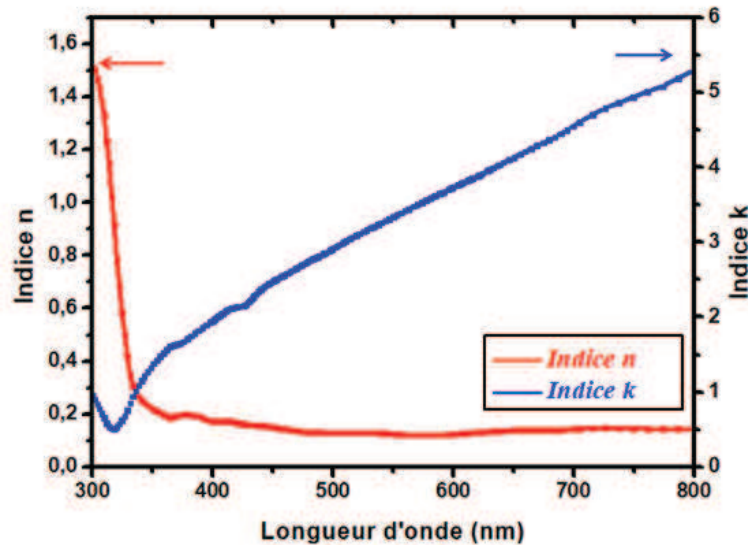


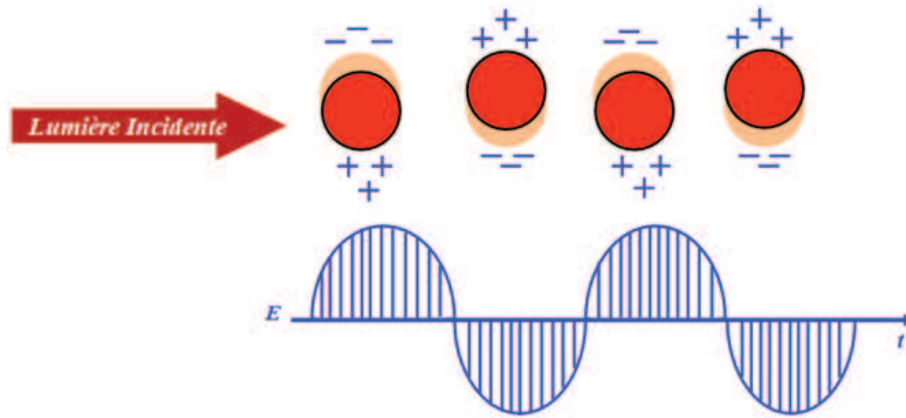
Figure IV. 9 : Indices optiques réels  $n$  et imaginaires  $k$  de l'argent en fonction de la longueur d'onde [19].

### IV.3. Etude de l'effet plasmonique

#### IV.3.1. La résonance plasmonique

La résonance plasmonique des nanoparticules métalliques résulte des oscillations collectives des électrons libres sous l'excitation d'une onde électromagnétique, elle a pour conséquence une forte exaltation du champ électromagnétique dans les nanoparticules métalliques. Par exemple, dans le cas de l'argent et de l'or, le processus de l'interaction lumière-matière se produit dans le domaine visible, ce qui permet d'en tirer profit dans des applications tels que les cellules solaires plasmoniques. En considérant les électrons d'un métal comme des particules classiques ponctuelles confinées à l'intérieur du volume défini par l'ensemble des atomes de l'échantillon (modèle de Drude), ces électrons pourront s'orienter sous l'effet d'un champ électrique incident via la force de Lorentz. La **Figure IV. 10** montre cette oscillation des électrons sous l'influence d'une onde incidente polarisée. L'éloignement des électrons et

des atomes conduit à une délocalisation des charges électroniques, et ainsi à un dipôle. Ce dernier influencera la distribution du champ électromagnétique  $E$  à chaque instant  $t$ .



*Figure IV. 10 : Représentation de la résonance plasmonique de nanoparticules sous l'influence de l'onde incidente et de la distribution du champ électromagnétique  $E$  en fonction du temps alors généré.*

Par ailleurs, la résonance plasmonique des nanoparticules ou nanofils métalliques dépend fortement de plusieurs facteurs tels que la nature du matériau (argent, or, aluminium...), la géométrie des nanofils ou des nanoparticules (taille, diamètre...) [190], [191], le milieu environnant des nanofils [22]-[23] et la polarisation de la lumière. L'étude numérique de ces facteurs est primordiale afin de mieux comprendre leurs impacts sur la position de la résonance plasmonique dans le spectre d'absorption.

### *IV.3.2. Quelques notions fondamentales sur la résonance plasmonique*

#### *★ Modèle de Drude :*

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, Paul Drude a développé un modèle de conduction des métaux à partir de la théorie cinétique des gaz d'électrons libres des métaux [24]-[25]. En effet, dans la structure électronique classique des métaux, un atome isolé présente un noyau chargé positivement entouré par des électrons « de cœur » puis par un ou plusieurs électrons de valence. Pour un métal, ces électrons sont des électrons de conduction, délocalisés et libres de se déplacer dans le réseau cristallin. Le modèle de Drude repose sur le fait de traiter ces électrons de conduction comme un gaz d'électrons libres chargé négativement, et un ensemble d'ion se déplaçant peu autour d'une position d'équilibre ; c'est un réseau ionique baigné dans un gaz d'électrons libres. Un gaz dense de particules chargé est appelé *un plasma* et on parle alors d'un plasma d'électrons libres à l'intérieur d'un métal. Lors de l'interaction d'un métal

avec une onde électromagnétique, apparaissent des oscillations de ce plasma sous l'action du champ électrique de l'onde, et pouvant se propager dans le volume. Ainsi le modèle de Drude définit une pulsation appelée « pulsation plasma » du métal et exprimée par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad IV.8$$

Où  $n$  est la densité volumique d'électrons libres (de conduction),  $e$  la charge de l'électron,  $\epsilon_0$  la constante diélectrique du vide et  $m$  la masse effective d'un électron de conduction. Ces oscillations des électrons de conduction peuvent être expliquées par la force coulombienne les reliant aux ions, qui bougent très peu. Les électrons vont donc s'écarter, puis revenir à leur position initiale et ainsi de suite...

Dans les métaux, la pulsation plasma est considérée comme une frontière dans la réponse fréquentielle de ces métaux, selon ce principe on peut distinguer trois régimes :

- $\omega_p > \omega$  : on a  $\epsilon_{\text{métal}} < 0$ , l'onde incidente sera réfléchi.
- $\omega_p = \omega$  : on a  $\epsilon_{\text{métal}} = 0$ , résonance du plasma.
- $\omega_p < \omega$  : on a  $1 > \epsilon_{\text{métal}} > 0$ , l'onde incidente sera transmise.

En effet, la pulsation plasma permet de calculer la valeur de la permittivité du métal  $\epsilon_{\text{métal}}$  par l'expression :

$$\epsilon_{\text{métal}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega - i\omega\gamma} \quad IV.9$$

Avec  $\gamma$  la constante de relaxation qui dépend de la diffusion électron-phonon et de la diffusion électron-électron.

A l'instar de l'onde électromagnétique qui, quantifiée, est décrite par des photons, cette onde plasma est quantifiée en plasmons de volume.

#### ★ *Conditions de la résonance plasmonique*

Dans le cas des nanoparticules ou nanofils métalliques, l'ensemble des électrons de conduction des nanofils vont interagir avec le champ électromagnétique incident. Comme expliqué ci-dessus, des oscillations collectives des électrons à l'échelle des nanoparticules ou nanofils vont avoir lieu. Or dans ces objets nanométriques, les interfaces vont à leur tour jouer un rôle, conduisant à des solutions particulières aux interfaces des équations de Maxwell. L'oscillation collective des électrons entrainera alors la formation d'un champ électrique évanescence des 2 côtés de l'interface ; ce sont les plasmons de surfaces. Néanmoins, l'énergie

de l'onde incidente sera en partie absorbée par le métal, ou diffusée. La théorie de Mie donne les solutions particulières des équations de Maxwell décrivant la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère isotrope, homogène, non magnétique et sans interaction avec une autre sphère [196], [197]. Elle nous permet ainsi de décrire la diffusion et l'absorption de ces sphères à travers les sections efficaces optiques. La sphère a une dimension finie alors que l'onde incidente a une extension, en théorie, infini. La section efficace permet de caractériser l'interaction en définissant le rapport entre la puissance diffusée ou absorbée, et l'irradiance de l'onde incidente.

Prenant le cas des nanoparticules métalliques de taille inférieures à la longueur d'onde incidente, le coefficient d'extinction de Mie quantifie les pertes totales d'énergie d'un rayonnement électromagnétique dues à la présence de la particule par la formule suivante :

$$k(\omega) = \frac{9N\omega V \varepsilon_d(\omega)^{\frac{3}{2}}}{c} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_{env}(\omega)]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad IV.10$$

Où  $\omega = (2\pi c)/\lambda$  est la pulsation de l'onde incidente,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide,  $\varepsilon_{env}(\omega)$  est la constante diélectrique du milieu environnant,  $V$  est le volume de nanoparticule et  $N$  la densité de la particule.  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont respectivement les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique du métal.

Le coefficient d'extinction est maximal lorsque le dénominateur  $[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_{env}(\omega)]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)$  est minimum, ce qui correspond à la condition de résonance de Mie.

En considérant  $|\varepsilon_1(\omega)| \gg |\varepsilon_2(\omega)|$ , ce qui est généralement le cas lorsque  $\omega_p > \omega$ , la condition de résonance devient alors :

$$\varepsilon_m(\omega) = -2\varepsilon_{env}(\omega) \quad IV.11$$

De ce fait, la position de la résonance plasmonique dépend de la permittivité du matériau métallique et de la permittivité du milieu environnant.

Une autre façon d'arriver à cette résonance et d'exprimer la polarisabilité  $\alpha$  des nanoparticules [198] :

$$\alpha = 3V \left[ \frac{\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_{env}} - 1}{\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_{env}} + 2} \right] \text{ Alors } \alpha = 3V \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{env}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{env}} \quad IV.12$$

Avec  $V$  le volume de la nanoparticule,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_{env}$  sont la permittivité du métal et du milieu environnant respectivement. A la résonance plasmonique

$\varepsilon_m = -2\varepsilon_{env}$ , la polarisabilité  $\alpha$  devient maximale. Le volume de la sphère influe donc sur la valeur de la polarisabilité atteinte. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion peuvent être calculées à partir de la polarisabilité par les expressions [199] :

$$C_{abs} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}(\alpha) \quad : \text{Section efficace d'absorption} \quad \text{IV.13}$$

$$C_{diff} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 |\alpha|^2 : \text{Section efficace de diffusion} \quad \text{IV.14}$$

Quant à la section d'extinction, elle correspond à la somme de la section efficace d'absorption et celle de la diffusion :

$$C_{ext} = C_{diff} + C_{abs} \quad \text{IV.15}$$

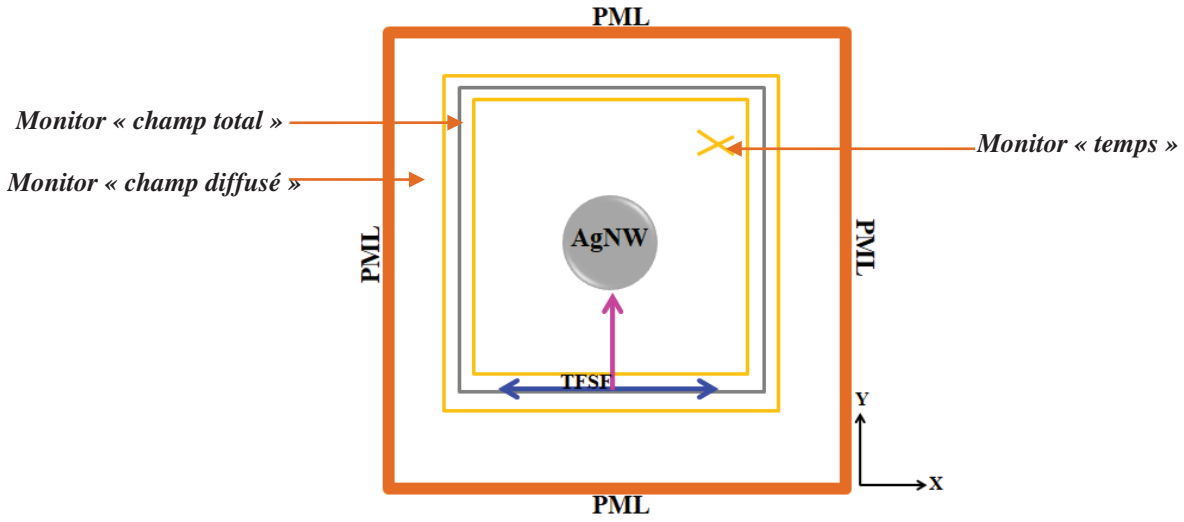
#### **IV.4. Modélisation du comportement optique d'un nanofil d'argent**

Dans cette section, nous allons modéliser un nanofil d'argent en fonction des paramètres influençant la résonance plasmonique le diamètre du nanofil et le milieu environnant. Nous aborderons aussi l'impact dû à la polarisation utilisée pour l'onde incidente.

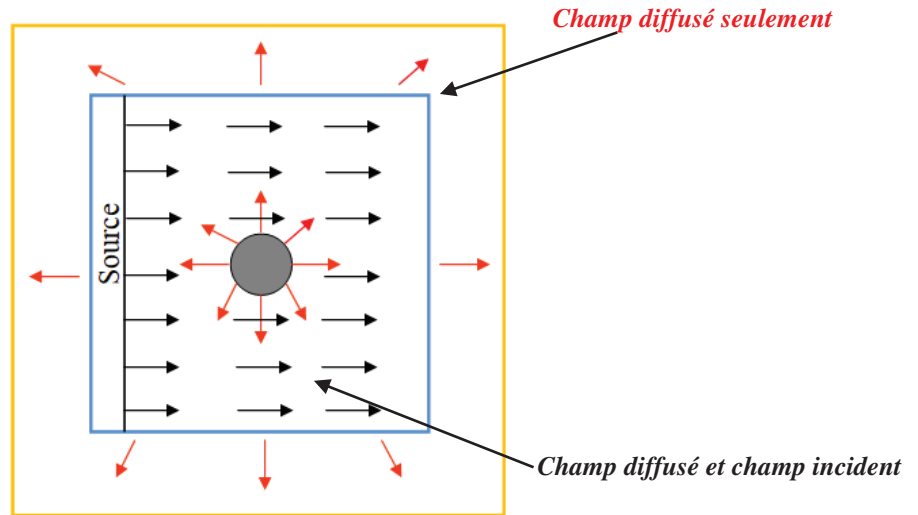
##### **IV.4.1. Modèle numérique utilisé**

La zone de simulation de notre modèle numérique possède des conditions aux limites PML dans les directions x et y, placées loin de la structure afin qu'elles n'interagissent pas avec les champs évanescents. Nous réaliserons un calcul 2D d'un cercle d'argent. En procédant ainsi, le fil est considéré comme de longueur infinie dans la direction z. Le maillage spatial est de 1 nm et le maillage temporel est de  $2,33 \times 10^{-18}$  seconde. Le nanofil d'argent fait 50 nm de diamètre et son milieu environnant est l'air avec une permittivité  $\varepsilon_{air} = 1$ . Le logiciel utilisé possède un outil appelé TFSF (Total Field/Scattered Field). La source TFSF utilise la méthode de transformation champ total/champ diffusé. Cette méthode consiste à décomposer le champ total comme étant la somme du champ diffusé et du champ incident :  $E_{Total} = E_{inc} + E_{diff}$ . Ainsi, la surface TFSF constitue la limite entre deux zones : la zone du champ total contenant l'objet éclairé par l'onde incidente et la zone du champ diffusé. Le principe de la source TFSF est illustré sur la **Figure IV. 12**; celui-ci permet de dissocier l'onde incidente de l'onde diffusée. Dans un TFSF (rectangle gris de la **Figure IV. 11**), une onde plane est émise en direction d'un objet. A l'intérieur de la TSFS est présent le champ incident et diffusé, à l'extérieur il ne reste que le champ diffusé. Il est ainsi possible de calculer

seulement le champ diffusé. Nous avons utilisé cet outil en envoyant une onde plane polarisée le long de l'axe x. La zone de la TFSF est entourée par deux capteurs de calcul « monitors » (en jaune sur la **Figure IV. 11**) : un pour obtenir le champ total et l'autre pour le champ diffusé. Un autre capteur du domaine temporel (la croix jaune sur le modèle numérique) est utilisé afin de calculer l'évolution du champ E en fonction du temps. Les indices optiques de l'argent utilisés sont déjà mentionnés dans la partie précédente (partie IV.2.4.6). La **Figure IV. 11** représente le modèle numérique utilisé pour ce calcul.



*Figure IV. 11 : Schéma du modèle numérique de la modélisation d'un seul nanofil d'argent.*



*Figure IV. 12 : Schéma de la source TFSF*

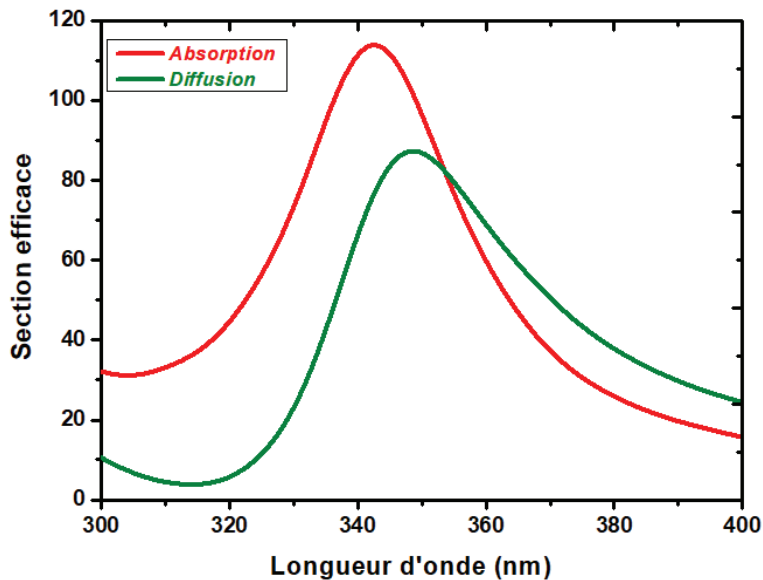
Les résultats de cette simulation sont montrés sur la **Figure IV. 13** où la section efficace d'absorption et de diffusion sont calculées en fonction de la longueur d'onde.

Un pic d'absorption est situé à une longueur d'onde de 343 nm. Ce pic correspond à la résonance plasmonique du nanofil d'argent. La condition de la résonance plasmonique



théorique  $\varepsilon_m = -2\varepsilon_{env}$  est bien atteinte car à 350 nm  $n_{Ag} \approx 0,22$  et  $k_{Ag} \approx 1,44$  (**Figure IV. 9**), donc  $\varepsilon_m \approx 2$ . Cette simulation d'un nanofil d'argent nous permet de confirmer une bonne corrélation simulation-théorie. Et on peut valider que la théorie de Mie sur des sphères peut être utilisée sur des nanofils dans ces conditions.

En outre, la diffusion atteint son maximum pour une longueur d'onde légèrement plus grande, soit environ 346 nm. Ce décalage s'explique par le fait que la diffusion est liée à l'amplitude de la polarisabilité (expression **IV.14**) alors que l'absorption est liée à la phase (expression **IV.13**). Ainsi, la phase du champ diffusé proportionnelle à la polarisation de la particule, ne sera pas nulle et dépendra de la longueur d'onde. La différence de phase entre les champs diffusés et incident/transmis conduit à l'apparition d'interférence destructives ou constructives [200], plus particulièrement lorsque l'absorption est grande, et donc la phase de la polarisabilité. Il y a donc souvent une très faible diffusion pour des longueurs d'ondes en dessous du maximum d'absorption et inversement après. Cette diffusion lumineuse par le nanofil peut être un avantage pour une cellule solaire si l'absorption du matériau photovoltaïque utilisé comprend ce domaine de longueur d'onde.

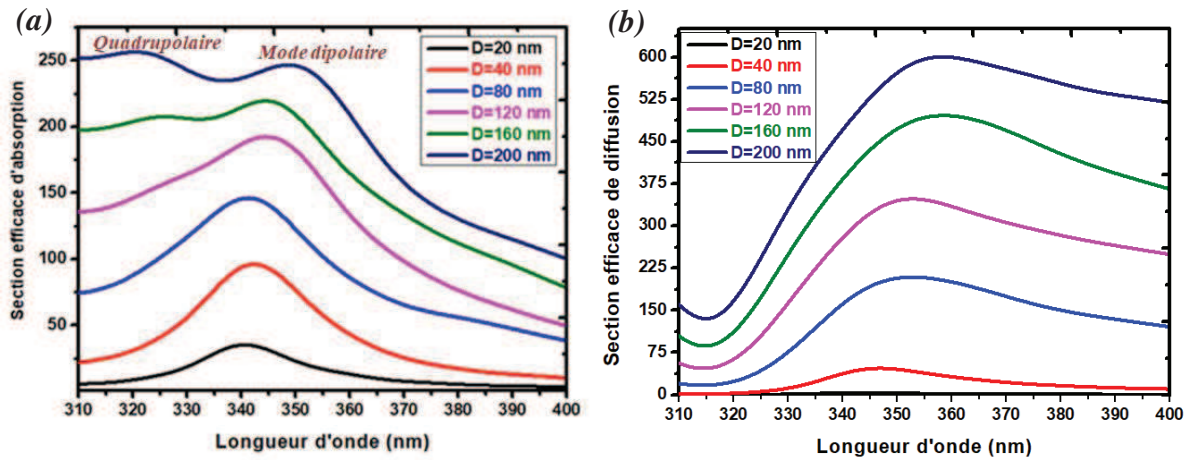


*Figure IV. 13 : Spectre d'absorption et de diffusion pour un nanofil d'argent de diamètre 50 nm.*

#### **IV.4.2. Influence du diamètre du nanofil d'argent**

Nous allons maintenant montrer que le diamètre du nanofil d'argent influe également sur la position de la résonance plasmonique. Pour cela, nous avons utilisé le même modèle de calcul décrit dans la partie précédente. Nous avons fait varier le diamètre de 20 à 200 nm. Le résultat

du calcul des sections efficace d'absorption et de diffusion en fonction de la longueur d'onde pour chaque diamètre est représenté sur la **Figure IV. 14**.



**Figure IV. 14 :** Spectre d'absorption et de diffusion pour un nanofil d'argent pour différentes valeurs de diamètre.

On observe sur le spectre d'absorption (**Figure IV. 14(a)**) que la position de la résonance plasmonique se décale vers les grandes longueurs d'onde (dans le rouge) lorsque le diamètre du nanofil d'argent augmente au-delà d'une valeur de 60 nm. Le pic d'absorption situé à 351 nm correspond au mode dipolaire de la résonance plasmonique et sera considéré comme le mode fondamental d'un nanofil ou d'une nanoparticule d'argent. Il faut noter qu'à partir d'un diamètre supérieur à 120 nm, un autre mode de résonance situé à 322 nm apparaît, celui-ci est appelé mode quadrupolaire. De façon générale, l'apparition de différents modes de résonances dépend de la géométrie du nanofil d'argent ; chaque mode qui apparaît est caractérisé par une fréquence de résonance. Lorsque les diamètres deviennent suffisamment grands, des nouveaux pôles peuvent apparaître, pouvant conduire à un quadrupole, octupole, etc.... Ces nouveaux modes décrits par la théorie de Mie et par Kreibig et Vollmer[201] possèdent eux aussi leurs conditions de résonances données par K. L. Kelly [202]:  $\varepsilon_m(\omega) = -\frac{l+1}{l} \varepsilon_{env}(\omega)$ , ou  $l$  correspond au mode étudié (1 pour le mode dipolaire, 2 pour le mode quadrupolaire, etc...). En suivant l'évolution de la permittivité de l'argent, ces modes supplémentaires ne peuvent apparaître que pour des longueurs d'onde inférieures au mode dipolaire. Dans notre calcul, des modes de résonances autres que le mode fondamental sont ainsi excités lorsque le diamètre de résonance dépasse une valeur de 120 nm.

Par ailleurs, la diffusion illustrée sur la **Figure IV. 14(b)** augmente avec le diamètre dans une proportion plus forte que l'absorption. Comme nous l'avons noté dans l'expression IV.12, c'est un effet direct de la relation entre la polarisabilité et le volume des objets.

En effet, la polarisabilité peut être exprimée directement en fonction du rayon d'une sphère [201], [203] :

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_{env}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{env}} \quad IV.16$$

En intégrant cette expression dans les sections efficaces d'absorption et de diffusion, il est alors possible de lier ces dernières aux diamètres des fils:

$$C_{scat} \approx \left(\frac{D}{2}\right)^6 \quad IV.17$$

$$C_{Abs} \approx \left(\frac{D}{2}\right)^3 \quad IV.18$$

Le ratio entre l'absorption et la diffusion dépend du diamètre du nanofil ;ce qui explique l'augmentation de la diffusion d'une manière plus rapide que l'absorption.

On peut également remarquer que la largeur du pic de la section efficace de diffusion dépend aussi du diamètre : elle croît avec l'augmentation du diamètre.

En conclusion, la position de la résonance plasmonique dépend aussi bien de la géométrie (diamètre) du nanofil que des indices des différents matériaux. Des modes de résonance supplémentaires peuvent être excités pour des diamètres au-delà de 120 nm mais ces modes n'influent pas suffisamment sur la diffusion pour être intéressant dans une application solaire.

#### **IV.4.3. Influence du milieu environnant**

Cette partie consiste à créer un milieu environnant le nanofil d'argent (utilisé précédemment) par un autre fil diélectrique avec des dimensions plus grandes ;le diamètre de ce dernier sera de 60 nm, soit 10 nm de plus que la nanofil d'argent. Nous avons choisi de faire varier l'indice optique du diélectrique avec des valeurs allant de 1 à 2 afin d'observer l'influence sur la position de la résonance plasmonique. Nous avons ainsi un système cœur/coquille, avec un cœur d'argent et une coquille diélectrique. Les paramètres de calcul utilisés pour cette modélisation sont les même que la modélisation précédente. Le modèle numérique utilisé pour ce calcul est montré sur la **Figure IV. 15**.

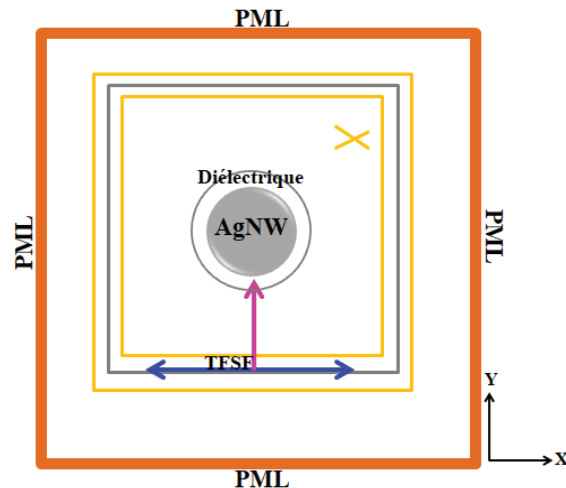


Figure IV. 15 : Schéma du modèle numérique utilisé pour le calcul de l'influence du milieu environnant le nanofil d'argent.

Comme l'illustre la **Figure IV. 16**, le pic d'absorption à la résonance plasmonique varie en fonction de l'indice optique du diélectrique entourant le nanofil d'argent. On observe qu'une variation croissante de l'indice optique du diélectrique induit un décalage de la position de la résonance plasmonique du nanofil d'argent dans le rouge. Dans la littérature, l'influence du milieu environnant sur la position de la résonance plasmonique a été étudiée pour les métaux nobles [192], [193] tout en montrant le même décalage de la résonance plasmonique d'une particule dans le rouge.

Le résultat de cette modélisation confirme l'influence des propriétés optiques de l'environnement proche du nanofil sur la position de la résonance plasmonique, puisque les modifications à l'origine du changement de longueur d'onde de la résonance ont lieu au voisinage de l'interface entre le nanofil et le milieu environnant (milieu extérieur).

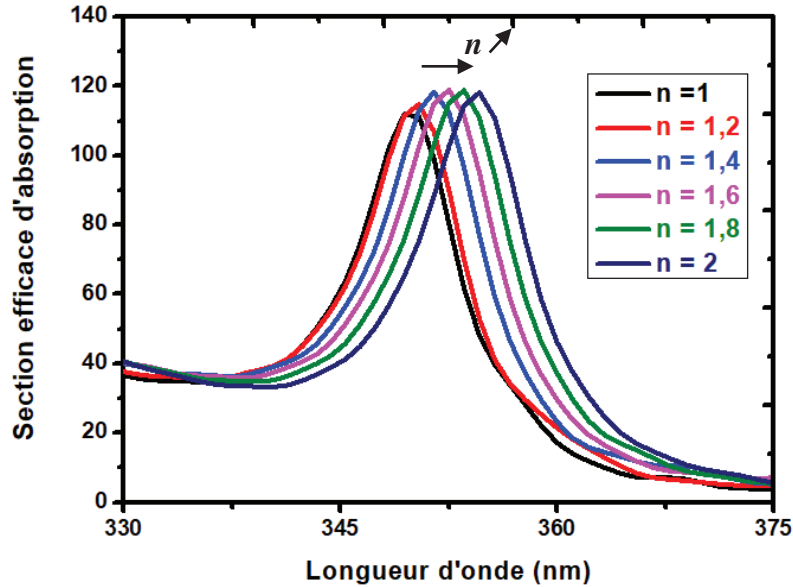


Figure IV. 16 : Spectre de section efficace d'absorption du nanofil d'argent en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant.

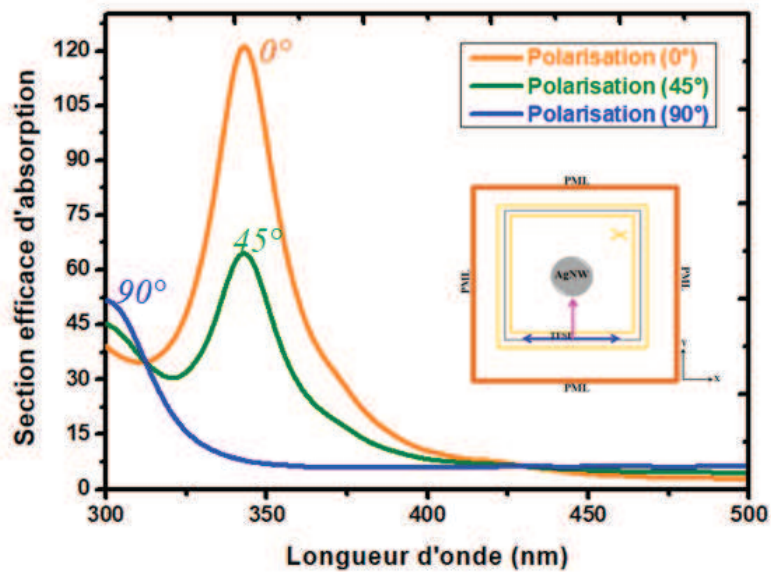
#### IV.4.4. Influence de la polarisation

Nous allons montrer maintenant que la polarisation de l'onde incidente a un impact non négligeable sur le comportement optique des nanostructures métalliques. Pour cela, nous avons modifié la polarisation de l'onde plane incidente. Le reste du modèle numérique est le même que celui utilisé pour les modélisations précédentes (**Figure IV. 11**).

Sous une incidence normale, nous avons fait varier l'angle de polarisation de l'onde incidente de 0° à 90°. Un angle de polarisation de 0° (nul) correspond à une orientation le long de l'axe x comme le montre le modèle numérique (**Figure IV. 11**) et un angle de polarisation de 90° correspond à une orientation le long de l'axe z, suivant la longueur du fil. Comme la simulation est en 2D, la longueur du fil est considérée comme infinie. Le spectre de section efficace d'absorption pour chaque polarisation est présenté sur la **Figure IV. 17**.

On observe sur la **Figure IV. 17**, que lorsque la polarisation est orientée suivant l'axe x, l'absorption obtenue correspond bien à celle d'un nanofil d'argent et le pic de résonance plasmonique est toujours situé à 345 nm. Lorsqu'on change l'angle de polarisation à une valeur de 45°, on remarque que l'absorption diminue tout en ayant le même pic situé à 345nm. Cependant, pour un angle de 90° de polarisation, c'est-à-dire une polarisation orientée suivant l'axe z, l'absorption à la résonance plasmonique est inexistant et ne présente aucun pic, ce qui peut être expliqué par la non-excitation du mode de résonance dipolaire. Le comportement de l'absorption suit alors la partie imaginaire de l'indice de l'argent, avec une

augmentation en dessous de 325 nm. Il n'y a plus de résonance dans cette polarisation car le fil est considéré de longueur infinie, il n'y a donc pas d'interface dans cette direction.



*Figure IV. 17 : Spectre de section efficace d'absorption du nanofil d'argent en fonction de l'angle de polarisation de l'onde incidente. 0° correspond à la polarisation perpendiculaire à la longueur du fil, tel que représenté dans l'insert.*

Dans un nanofil de longueur finie, il y aurait une résonance qui dépendrait de la section du fil suivant sa longueur. Plus le fil serait long, plus la résonance serait décalée vers le rouge pour les raisons évoqués dans les parties précédentes. On peut noter que nos fils expérimentaux sont tellement grands que cette résonance sort du visible mais nous n'avons pas cherché à la quantifier car le reste du spectre ne présente pas d'intérêt pour le photovoltaïque organique.

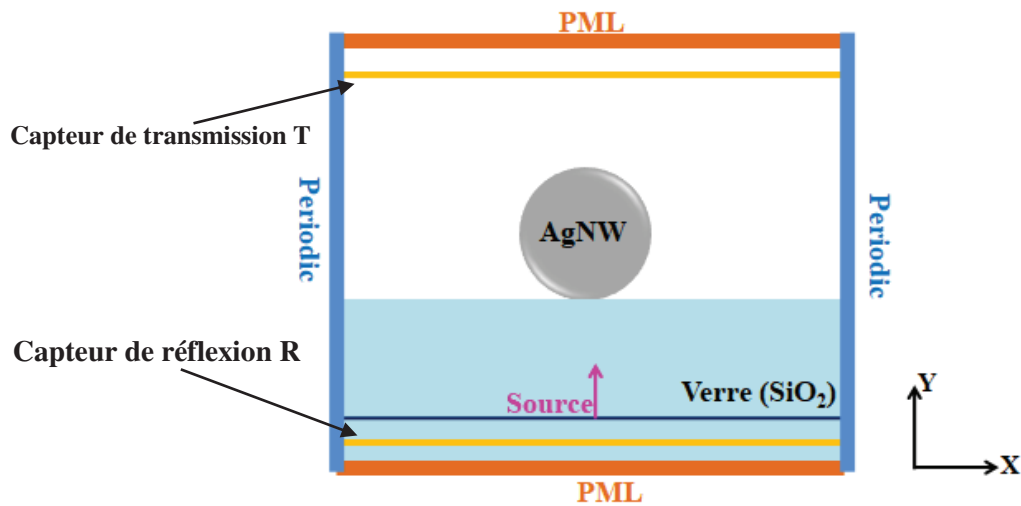
#### **IV.5. Modélisation des nanofils d'argent périodiques sur verre**

L'objectif de cette partie est d'ajouter un substrat en verre de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et d'observer son impact sur la résonance plasmonique. En outre, nous réduirons la période entre les nanofils d'argent afin de tendre vers une interaction entre ces fils, et d'observer les influences sur la réponse optique. Dans ce jeu de modélisation, il n'y a donc plus un seul fil isolé, mais un ensemble de nanofils d'argent périodiques, ceci nous permet de retirer l'outil TFSF.

##### **IV.5.1. Modèle numérique utilisé**

Un nanofil d'argent est placé sur un substrat en verre de  $\text{SiO}_2$ . Le diamètre du nanofil d'argent est de 40 nm. La zone de simulation en 2D présente des conditions aux limites de type PML dans la direction y afin d'absorber toutes les ondes réfléchies et transmises, et de ne pas les

réintroduire dans le modèle. Des conditions périodiques sont présentes dans la direction x afin de représenter un ensemble infini de nanofils parallèle entre eux et périodique ; la période choisie est de 200 nm, ce qui correspond à l'écart entre les 2 conditions périodiques. Le pas spatial est de 1 nm et le pas temporel est de  $1,9 \times 10^{-18}$  secondes. La source d'éclairement est une onde plane polychromatique (300 – 500 nm) polarisée le long de l'axe x. L'absorption A du nanofil d'argent est obtenue grâce à la relation  $A = 1 - T - R$ , avec la transmission T et la réflexion R (diffuse et spéculaire...). Pour cela nous avons placé deux capteurs: un pour obtenir la transmission et l'autre pour la réflexion, représenté en jaune sur le modèle numérique de la **Figure IV. 18**. Les capteurs sont placés à une distance supérieure à  $\lambda/2\pi$  (caractéristique de la longueur du champ proche) des interfaces pour sortir du domaine du champ proche.



*Figure IV. 18 : Représentation du modèle numérique utilisé pour le calcul des propriétés optiques des nanofils d'argent espacés par une période de 200 nm.*

Le résultat de simulation est montré sur la **Figure IV. 19**, où l'absorption est calculée en fonction de la longueur d'onde. On remarque que le pic de l'absorption des nanofils d'argent (résonance plasmonique) est maintenant situé à 350 nm. Cependant, la résonance plasmonique du nanofil d'argent à l'air était située à 343 nm (cf paragraphe IV.1). Le substrat a donc décalé cette résonance vers de plus grandes longueurs d'onde.

Dans la littérature, cet effet a été étudié en utilisant des nanoparticules métalliques déposées sur différents types de substrats en verre. Un décalage vers le rouge des résonances plasmoniques des particules en présence d'un substrat est toujours obtenu correspondant à une augmentation de l'indice équivalent au milieu environnant [204]–[206].



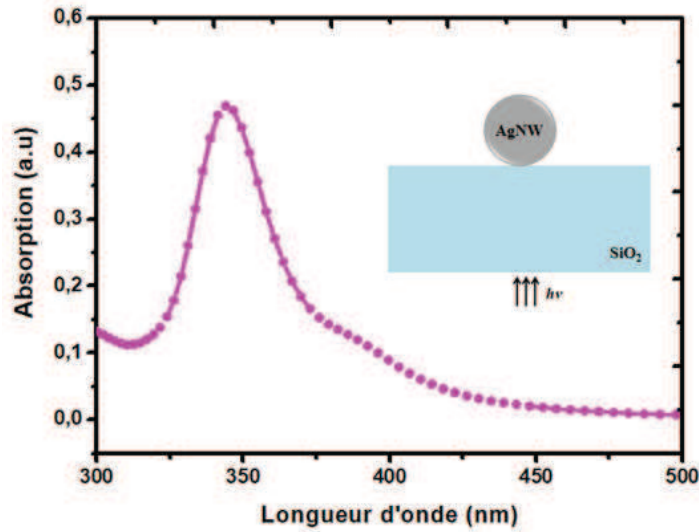


Figure IV. 19 : Spectre d'absorption pour des nanofils d'argent périodiques déposés sur un substrat en verre de silice.

#### IV.5.2. Influence du diamètre sur un substrat

Nous avons ensuite étudié l'évolution du diamètre en présence d'un substrat. Les paramètres de calcul utilisés pour le modèle numérique sont donnés sur la Figure IV. 19 en utilisant la même période entre les nanofils de 200 nm ; le diamètre des nanofils d'argent varie de 40 à 160 nm. L'absorption est calculée pour chaque diamètre sur un spectre de longueur d'onde entre 300 et 550 nm (Figure IV. 20(b)).

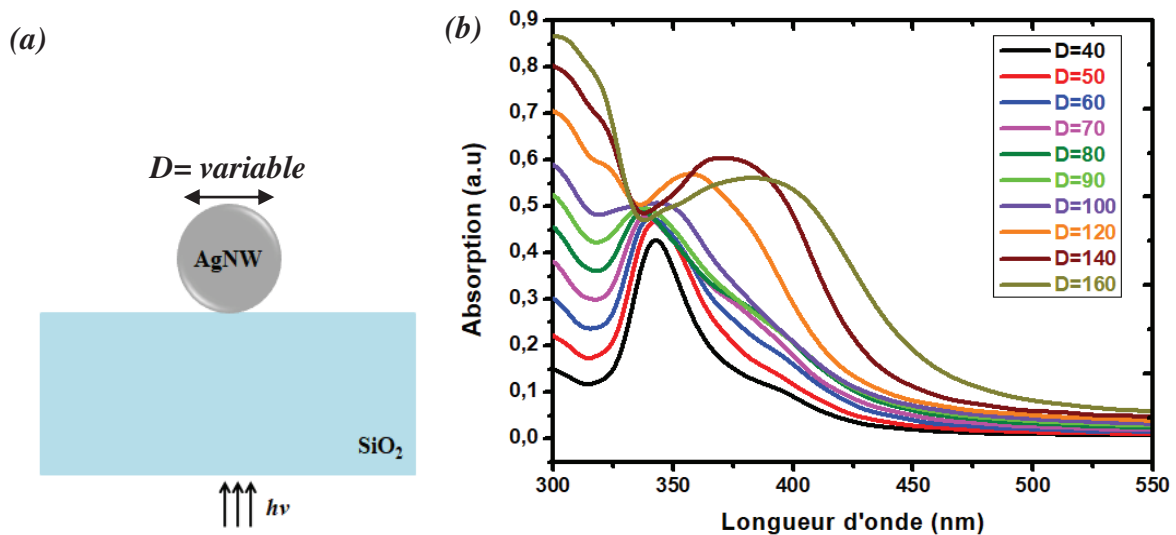


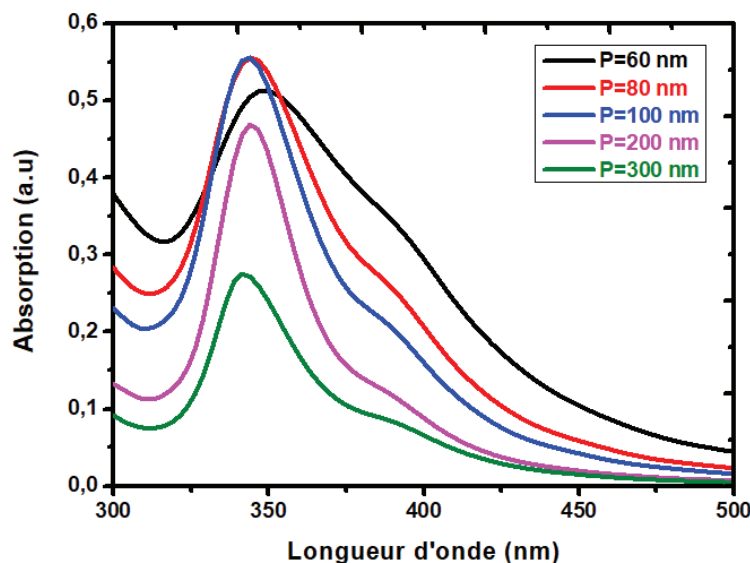
Figure IV. 20 : (a) Représentation de la configuration à modéliser, (b) Spectre d'absorption en fonction du diamètre des nanofils d'argent sur un substrat en verre de silice.

Comme l'illustre la Figure IV. 20 (b), l'absorption des nanofils d'argent croît avec l'augmentation du diamètre. On peut remarquer également un décalage du pic de la résonance

plasmonique vers le rouge lorsque le diamètre augmente. Au-delà d'un diamètre de 100 nm, la réponse plasmonique des nanofils d'argent devient extrêmement sensible à l'augmentation du diamètre. Le décalage et l'élargissement du pic d'absorption à la résonance plasmonique devient alors très important tout en montrant un élargissement du pic d'absorption. De plus on note l'apparition d'un mode de résonance : mode « quadrupolaire » qui est situé à  $\lambda = 327$  nm. En conclusion, l'accroissement du diamètre des nanofils d'argent en présence d'un substrat permet un élargissement du pic d'absorption à la résonance plasmonique associé à un déplacement vers le rouge, ceci permet d'entrevoir l'amélioration de l'absorption pour des applications en solaires (tant que le décalage de ce pic est dans le visible).

### *IV.5.3. Influence de la période entre les nanofils*

Afin d'étudier l'effet de la période sur la réponse optique, nous avons varié la période entre les nanofils d'argent de 60 à 300 nm, tout en gardant le même modèle décrit dans le paragraphe *IV.1*. Les résultats de cette simulation sont montrés sur la **Figure IV. 21** où le spectre d'absorption est calculé en fonction de la période  $P$  entre les nanofils.



*Figure IV. 21 : Spectre d'absorption des nanofils d'argent espacés par une période  $P$  variant de 60 à 300 nm.*

La **Figure IV. 21** montre que la résonance plasmonique augmente lorsque la période diminue. On peut observer également un élargissement important de la bande de résonance et un déplacement vers le rouge pour des périodes inférieures à 80 nm. Ceci est expliqué par un couplage électromagnétique inter-nanofils, dû à la résonance issue de chaque nanofils [207]–[209]. Le couplage entre les nanofils peut être favorisé en sélectionnant des périodes

spécifiques en fonction du diamètre choisi. Dans le cas où la période est trop petite par rapport à la valeur du diamètre des nanofils, l'absorption ne pourra pas augmenter car les nanofils empièteront sur la zone de couplage utile. Si la période est trop grande, il n'y aura pas de couplage. Certains auteurs proposent un couplage optimal pour une période égal à  $3/2$  du diamètre dans le cas de nanosphère [210]. Finalement ce couplage permet d'avoir une augmentation de l'absorption dans le cas de l'insertion des nanoparticules au sein de la couche active des cellules solaires, car l'absorption est proportionnelle au carré du champ  $E$  :  $A \propto |E|^2$ .

Par ailleurs, au-delà d'une période de 100 nm, il n'y a plus d'élargissement de la bande de résonance plasmonique. La réponse plasmonique tend vers celle des nanofils d'argent sur un substrat ( $\lambda = 351$  nm), et donc les nanofils sont suffisamment séparés pour éviter tout couplage entre eux. Seule l'intensité de l'absorption décroît, car augmenter la période revient à diminuer la densité de fil.

#### **IV.6. Modélisation des électrodes tricouches de type ZAZ [211]**

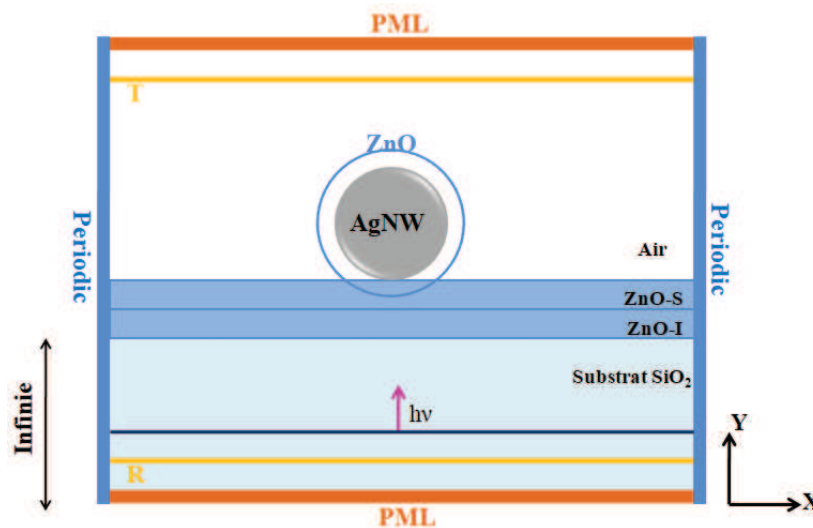
Nous avons réalisé des électrodes de type ZnONPs/AgNWs/ZnONPs (ZAZ) dans le chapitre II. Cependant, cette étude expérimentale n'avait pas été suffisante pour comprendre les phénomènes physiques mis en jeu. Nous allons maintenant observer la répartition du champ électromagnétique autour des nanofils d'argent, et étudier la polarisation de l'onde incidente sur la réponse plasmonique. Il faut garder à l'esprit que numériquement, l'électrode ZAZ est réalisée sur un substrat de verre de silice, assez différent du verre de type BK7 utilisé expérimentalement.

##### **IV.6.1. Modèle numérique**

Pour ce calcul 2D, nous avons choisi comme conditions aux limites : des PML dans la direction de l'axe  $y$  et des conditions périodiques dans la direction de l'axe  $x$ . La période sera de 200 nm afin d'éviter tout couplage inter-nanofils et de compliquer l'interprétation. La source lumineuse est une onde polychromatique polarisée suivant l'axe  $x$ . Deux capteurs ont été placés en respectant la condition du champ proche, un pour la transmission « T » et l'autre la réflexion « R ». Le pas spatial choisi pour les couches d'oxyde de zinc (ZnO) et du nanofil d'Ag (AgNW) est de 0,3 nm. Afin de gagner en temps de calcul, le pas spatial est élargi jusqu'à 1 nm dans le substrat de silice et le pas temporel est de  $7 \times 10^{-19}$  s. Le diamètre du

nanofil d'argent est fixé à 35 nm, l'épaisseur des couches inférieure de ZnO (ZnO-I) et supérieure de ZnO (ZnO-S) est de 11 nm. Dans un premier temps, les nanoparticules de ZnO seront modélisées sous la forme d'une couche dense. Nous avons aussi intégré une couche de ZnO entourant le nanofil d'argent ; cette coquille dépasse de 5 nm de l'argent. Le diamètre du AgNW et les épaisseurs des deux couches de ZnO ont été choisis conformément à l'étude expérimentale faite dans le chapitre II. Nous avons ajouté le ZnO entourant le AgNW suite aux images AFM obtenues (dans le chapitre II du (paragraphe sur l'étude des ZAZ) où apparaissent des nanoparticules autour des fils ; ces nanoparticules avaient un diamètre de 5 nm.

Le modèle numérique que nous avons utilisé pour le calcul d'un réseau de nanofils d'argent périodique entre deux couches de ZnO est montré sur la **Figure IV. 22**.

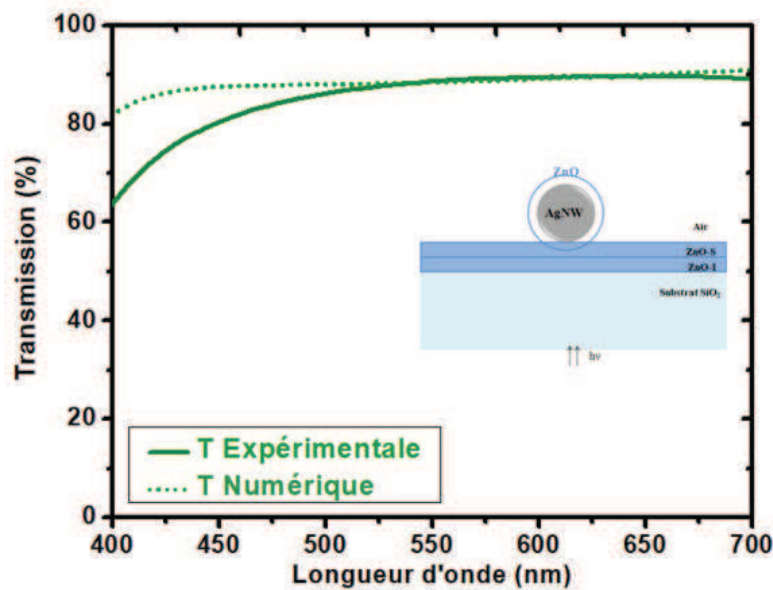


*Figure IV. 22 : Représentation du modèle numérique utilisé.*

Dans un premier temps, nous avons calculé les propriétés optiques de l'électrode ZAZ tout en les comparant avec les résultats expérimentaux. La **Figure IV. 23** montre cette comparaison entre la transmission calculée numériquement et celle mesurée expérimentalement des électrodes ZAZ.

On peut observer que la courbe de transmission mesurée expérimentalement est proche de celle calculée numériquement sur la bande de longueur d'onde entre 530 et 700 nm. Cependant, il y a une différence entre les deux courbes (continue et pointillée) entre 400 et 530 nm. Cela est attribué d'une part à la différence entre un réseau de nanofils d'argent périodique (modèle numérique) et un réseau semi-aléatoire (étude expérimentale). D'autre

part, la différence du substrat entre un substrat de type BK7 et de  $\text{SiO}_2$ , engendre une différence d'indices optiques, particulièrement pour les petites longueurs d'onde, proche de la fréquence de coupure du verre expérimentale pour lequel le coefficient  $k$  augmente. Cette différence d'indice engendre aussi un léger déplacement de la résonance plasmonique entre les deux courbes (résonance plasmonique situé à  $\lambda=350$  nm en numérique et à 380 nm en expérimental). Nous pouvons aussi penser que les indices optiques des nanoparticules de ZnO peuvent être différents d'une couche plane de ZnO (cas considéré pour le numérique) et des nanoparticules (cas de l'expérimental) en raison de l'effet de la taille, et de la porosité résiduelle.



*Figure IV. 23 : Comparaison entre la transmission calculée numériquement et celle mesurée expérimentalement de l'électrode ZAZ [41].*

#### **IV.6.2. Etude numérique des propriétés optiques de l'électrode ZAZ**

Pour le même modèle numérique, nous avons également calculé l'absorption de l'électrode ZAZ. Les résultats de ce calcul sont montrés sur la **Figure IV. 24**.

La **Figure IV. 24** montre plusieurs pics d'absorption à 361 nm, 398 nm et 422 nm. Ces pics correspondent à l'excitation de trois modes de résonance. Afin de mettre en évidence l'origine de ces trois pics, nous avons calculé la distribution de la partie réelle de la composante  $E_y$  du champ électromagnétique illustrée sur la **Figure IV. 25**.

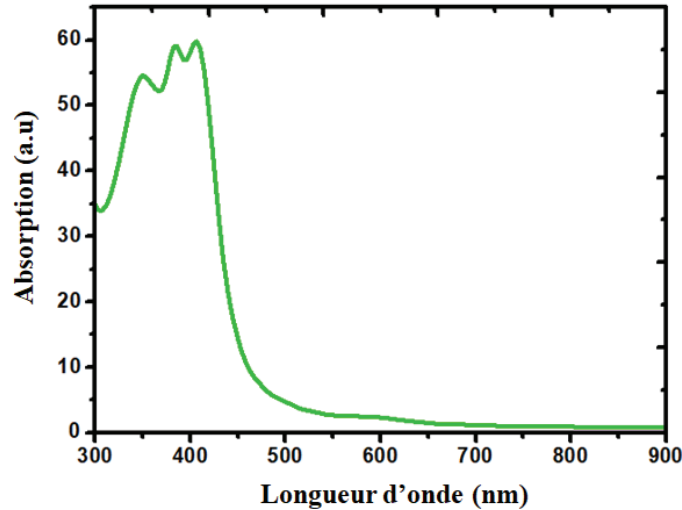


Figure IV. 24 : Spectre d'absorption calculé de l'électrode ZAZ.

On peut observer clairement sur les 3 images que les champs électriques sont localisés autour des interfaces, il s'agit donc de résonances plasmoniques. Plus exactement, nous pouvons discerner le mode « octupolaire » situé à  $\lambda = 361$  nm (6 résonances), le mode « quadrupolaire » situé à  $\lambda = 398$  nm (4 résonances) et le mode dipolaire (ou fondamental) situé à  $\lambda = 422$  nm (2 résonance). Ces modes sont des modes transversaux, cependant aucun mode longitudinal n'a été observé pour les longueurs d'onde entre 400 et 700 nm en raison de la longueur de nos fils (plus de  $10 \mu\text{m}$ ).

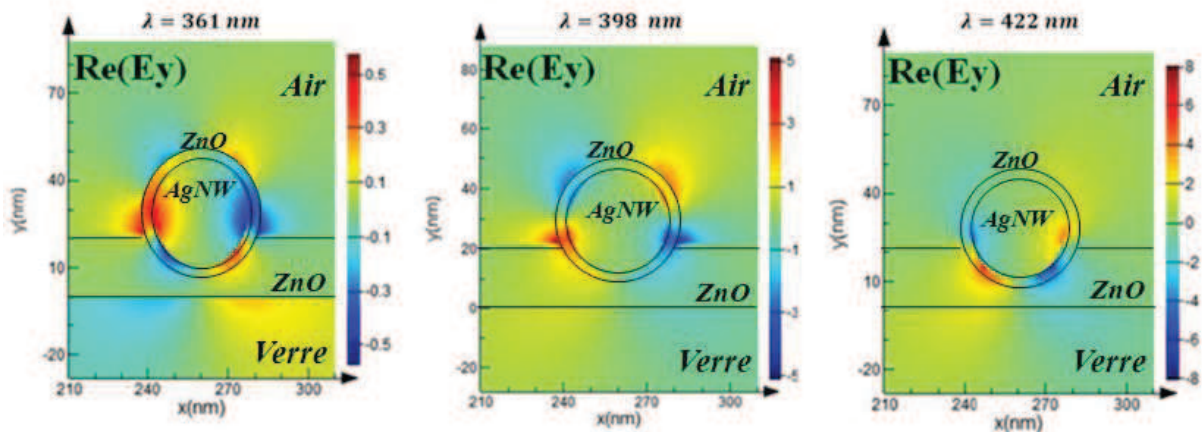
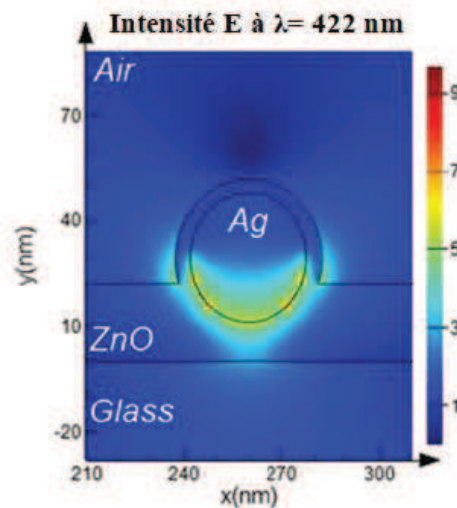


Figure IV. 25 : Distribution de la partie réelle de composante  $E_y$  pour chaque mode de résonance plasmonique.

Dans notre étude, nous nous intéressons plus au mode fondamental ou dipolaire à 422 nm car les deux autres sont situés dans un domaine spectral pour lequel l'absorption de la couche active est très faible. La répartition du champ électromagnétique autour des nanofils d'argent



pour ce mode a été calculée et elle est montrée sur la **Figure IV. 26** Nous avons déjà expliqué (partie IV.2) que la diffusion d'une structure plasmonique telle que celle étudiée ici apparaît pour une longueur d'onde supérieure à la résonance plasmonique [200]. Le champ proche agit de la même façon, ce qui engendre une augmentation de l'intensité du champ électromagnétique autour d'une structure plasmonique pour ces longueurs d'ondes particulièrement bien placées puisqu'il s'agit de la zone d'absorption de la cellule solaire organique. Néanmoins, cette intensité diminue dramatiquement lorsqu'on s'éloigne de l'interface métal/ZnO, ce qui est intéressant pour les cellules solaires organiques ; la couche active doit être proche de la structure plasmonique afin de profiter de ce champ exalté. Par conséquent, utiliser une couche fine de ZnO permettra au champ proche d'atteindre facilement la couche active et d'améliorer ainsi son absorption.



*Figure IV. 26 : Répartition du champ électromagnétique E calculée autour du AgNW dans la structure ZAZ.*

### **IV.6.3. Etude de l'effet de la polarisation**

Nous avons également étudié la polarisation de l'onde incidente à notre électrode ZAZ, en changeant l'angle de polarisation entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . Le spectre d'absorption calculé pour chaque angle de polarisation est montré sur la **Figure IV. 27**.



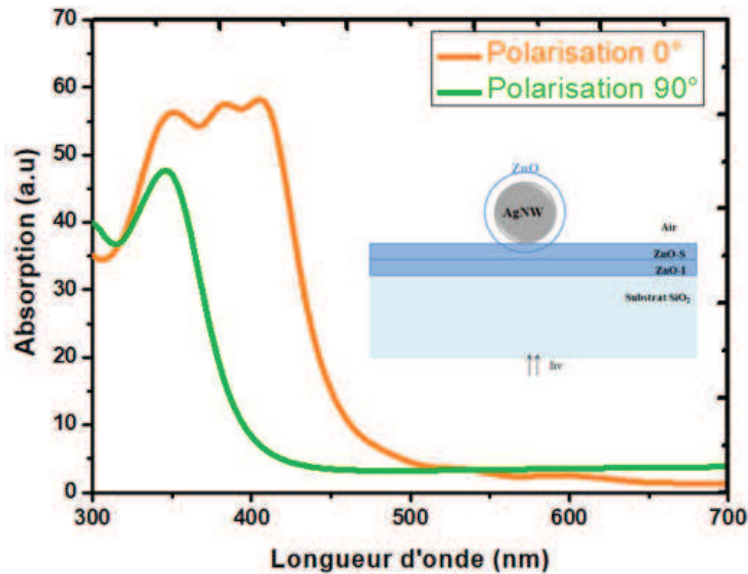


Figure IV. 27 : Spectre d'absorption de la ZAZ en fonction de l'angle de polarisation.

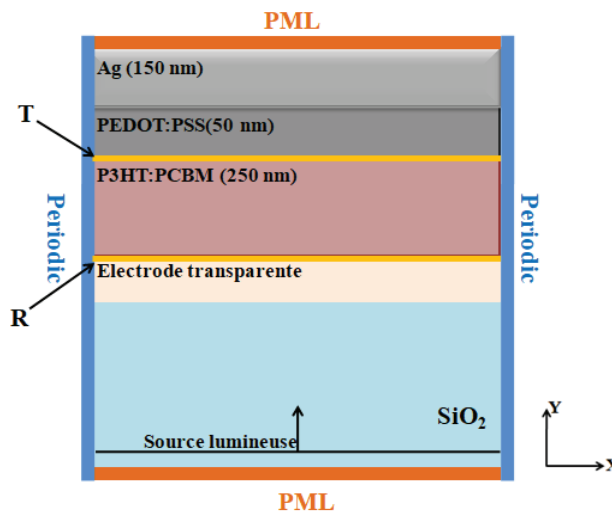
Un angle de polarisation de  $0^\circ$  correspond à une polarisation de la lumière perpendiculaire à l'axe longitudinal du AgNW et un angle de  $90^\circ$  correspond à la polarisation le long de l'axe longitudinal du AgNW (longueur des fils). Pour une polarisation de  $0^\circ$ , nous observons trois pics correspondant aux modes transversaux de résonance sur la courbe d'absorption comme discuté précédemment. Pour une polarisation de  $90^\circ$ , les modes transversaux disparaissent en raison de la non-excitation du plasmon de surface. Un pic à 350 nm est toujours présent et il est lié aux indices optiques de l'argent. Au-delà de 350 nm, l'absorption diminue brusquement. La polarisation de l'onde incidente a ainsi un effet sur l'amélioration des performances du dispositif intégrant ces nanofils d'argent [212]. Dans le cas réel, la lumière ne sera pas polarisée, ce qui signifie qu'il y aura un mélange égal de la polarisation à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$ . L'aspect semi-aléatoire sera discuté plus tard.

#### IV.6.4. Modélisation d'une cellule solaire organique intégrant l'électrode ZAZ

De façon générale, l'absorption au sein de la couche active d'une cellule solaire organique dépend forcément du matériau organique utilisé et de l'électrode transparente utilisée également. Cette dernière peut être la première à rencontrer la lumière et à fixer la quantité la traversant. Nous avons vu dans le chapitre III que l'électrode ZAZ permet d'avoir de meilleures performances photovoltaïques lorsqu'elle est intégrée dans une cellule solaire organique à base du P3HT:PCBM en la comparant à celle intégrant l'électrode de référence

d'ITO. Les cellules intégrant les ZAZ ont particulièrement été caractérisées par une densité de courant élevée par rapport à celles intégrant l'ITO. Afin d'expliquer l'origine des phénomènes mis en jeu, nous allons modéliser numériquement l'ensemble de la cellule solaire par la suite.

Dans le cadre de cette étude numérique, nous avons gardé les mêmes épaisseurs des couches constituant les cellules solaires que celles mesurées expérimentalement. Ainsi, les structures à modéliser sont : Verre/ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (11 nm)/P3HT:PCBM (250 nm)/PEDOT:PSS (50 nm)/Ag (150 nm) et Verre/ITO (140 nm) /ZnONPs (40 nm)/P3HT:PCBM (250 nm)/PEDOT:PSS (50 nm)/Ag (150 nm). Nous avons utilisé les mêmes conditions limites et le même maillage que ceux des calculs décrits dans la partie précédente (VI.2). Pour toutes les couches supplémentaires composant la cellule solaire, nous avons choisi un maillage spatial de 0,1 nm. Nous avons rajouté le calcul de l'absorption au sein de la couche active. Pour cela, nous avons placé deux capteurs : un à l'interface couche active/PEDOT:PSS et un à l'interface électrode transparente/couche active. Nous en avons déduit l'absorption dans la couche active en calculant leur différence via la relation :  $A = 1 - T_{delacoucheactive} - R_{delacoucheactive}$ . Le modèle numérique utilisé pour la modélisation des deux cellules est donné sur la **Figure IV. 28**.



*Figure IV. 28 : Schéma du modèle numérique utilisé pour le calcul de l'absorption au sein de la couche active pour les deux cellules à comparer.*

Le calcul de l'absorption au sein de la couche active pour les cellules avec une électrode ZAZ et d'ITO est montré sur la **Figure IV. 29**.

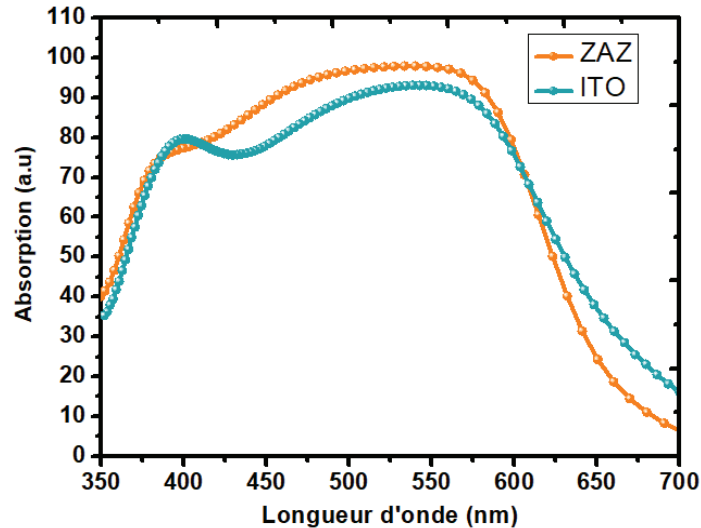


Figure IV. 29 : Spectre d'absorption au sein du P3HT : PCBM pour les cellules avec une électrode ZAZ et d'ITO.

L'absorption au sein du P3HT : PCBM est plus élevée dans le cas de l'utilisation d'une électrode ZAZ que pour une électrode d'ITO pour les longueurs d'onde entre 420 et 630 nm. En raison de la transmission élevée de l'électrode ZAZ dans ce domaine spectral et d'un éventuel effet plasmonique, le champ électrique P3HT : PCBM est amélioré dans la zone proche du ZnO, par rapport à l'électrode de référence d'ITO. En effet, si on compare la courbe d'absorption de la cellule avec la ZAZ à la courbe d'EQE (chapitre III du paragraphe sur les cellules solaires avec la ZAZ), on s'aperçoit qu'on obtient la même baisse d'absorption à 400 nm qui est attribuée à l'absorption à la résonance plasmonique. Par ailleurs, on remarque une légère différence après 600 nm entre l'EQE et l'absorption de la couche active calculée, qui est due principalement à une différence entre un réseau périodique des AgNWs (numérique) et aléatoire (expérimental) et également à une légère dispersion du diamètre des AgNWs utilisés expérimentalement (la mesure du diamètre via les images MEB a montré que celui-ci variait entre 31 et 40 nm).

Afin d'étudier le rôle de l'effet plasmonique généré par les AgNWs, nous avons imagé la distribution du champ électromagnétique autour des AgNWs présentée sur la **Figure IV. 30**.

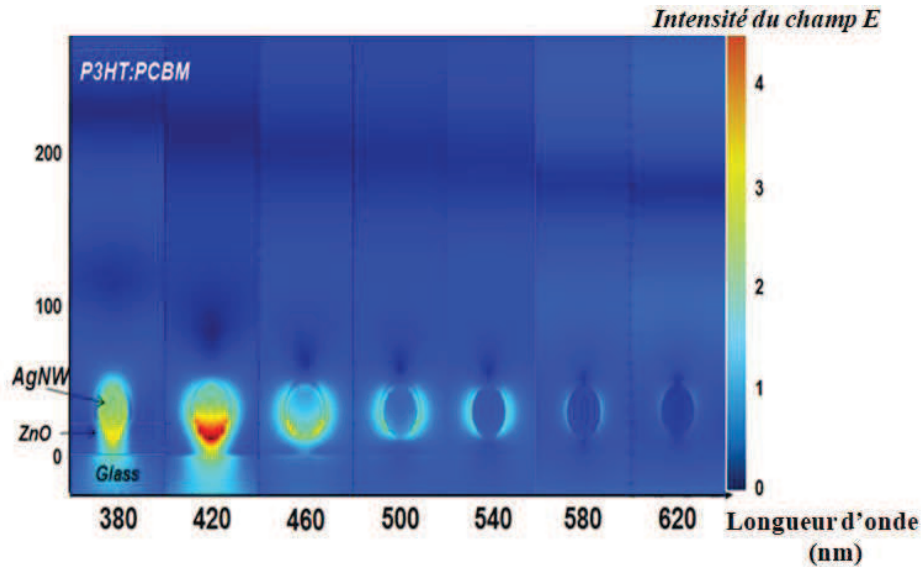


Figure IV. 30 : Distribution du champ E calculée autour des AgNWs dans une cellule solaire organique à base du P3HT : PCBM.

La **Figure IV. 30** montre qu'à la longueur d'onde  $\lambda=380$  nm, l'absorption est importante à l'intérieur des AgNWs, ce qui peut limiter la quantité de la lumière arrivant à la couche active. Cependant, malgré l'absorption élevée à l'intérieur des AgNWs, l'absorption au sein de la couche active n'est que légèrement diminuée (courbe d'absorption calculée en **Figure IV. 29**). L'effet néfaste des fils dans l'UV est contrecarré par une exaltation du champ dans la couche active autour des fils.

On peut observer également que pour les autres longueurs d'onde, le champ électromagnétique est intense autour des nanofils d'argent jusqu'à quelques nanomètres à l'intérieur de la couche active. Cependant, le champ E diminue progressivement jusqu'à présenter une amplitude plus faible que le front d'onde visible au sein de la couche active. Cette amélioration semble être liée à l'effet plasmon. De plus, la diffusion des nanoparticules joue aussi un rôle dans la direction de la polarisation ; cette diffusion apparaît sur les côtés des particules sous une forme appelée « oreille ». L'exaltation du champ E à l'intérieur de la couche active permet ainsi l'amélioration de l'absorption du P3HT:PCBM. Au-delà de la longueur d'onde de 580 nm, on peut remarquer que l'amélioration du champ est très faible et tend à être nul pour des longueurs d'ondes plus grandes. Le champ est donc essentiellement augmenté dans la gamme spectrale 420-580 nm, ce qui correspond à un spectre où l'absorption calculée sur la **Figure IV. 29** devient plus favorable dans le cas des cellules intégrant les électrodes d'ITO.

L'avantage de notre structure est que les AgNWs sont placés sur des surfaces proches de la couche active. En effet, l'utilisation d'une couche mince de 11 nm de ZnONPs permet à

l'exaltation du champ E d'arriver jusqu'à la couche active sans aucune perte d'absorption dans la couche de ZnO en raison de la partie imaginaire de son indice optique  $k$  égale à zéro. Ces calculs numériques nous ont ainsi permis d'apporter une hypothèse solide sur l'origine de l'amélioration de l'absorption au sein du P3HT:PCBM pour les cellules intégrant les électrodes ZAZ. L'amélioration de la densité de courant est une conséquence du gain en absorption optique du P3HT:PCBM. La présence des AgNWs dans une zone proche de la couche active permet d'augmenter le nombre des excitons et des porteurs de charges générés [212].

#### **IV.7. Modélisation d'un réseau semi-aléatoire de nanofils d'argent**

L'objectif ici de l'étude numérique FDTD est de se rapprocher de la configuration expérimentale des AgNWs utilisés. Pour cette raison, nous avons essayé de modéliser un réseau de nanofils d'argent réparti de façon semi-aléatoire tout en ajoutant des couches de nanoparticules ou des couches denses de ZnO.

##### **IV.7.1. Description du modèle numérique**

Notre zone de simulation, cette fois-ci est en 3D, elle présente des conditions PML dans la direction de l'axe  $z$  et des conditions périodiques dans les directions  $y$  et  $x$ . Le diamètre des nanofils d'argent reste de 40 nm. Deux sources lumineuses polarisées suivant l'axe  $x$  et suivant  $y$  (polarisation elliptique) ont été utilisées afin de se rapprocher de la condition réelle où il n'y a pas de polarisation majeure. La surface modélisée sera donc plus grande que lors des modèles précédents. Les ressources informatiques étant limitées, nous avons dû agrandir le maillage spatial à 1 nm dans toute la structure.

Dans un premier temps, nous avons étudié un réseau de nanofils d'argent semi-aléatoire sur un substrat en verre ( $\text{SiO}_2$ ) comme le montre la **Figure IV. 31**.

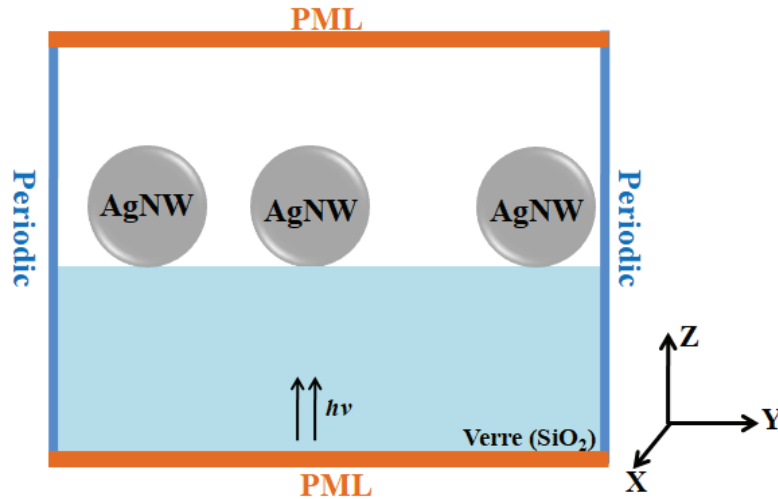


Figure IV. 31 : Représentation de la répartition des nanofils d'argent sur un substrat en verre pour le calcul numérique.

Un script a été réalisé afin de générer un réseau de six nanofils d'argent répartis de façon semi-aléatoire sur le modèle décrit précédemment. Le nombre de fils a été choisi afin d'obtenir un facteur de remplissage proche du cas expérimental. La Figure IV. 32 représente la comparaison entre la configuration réalisée numériquement et celle réalisée expérimentalement (image MEB).

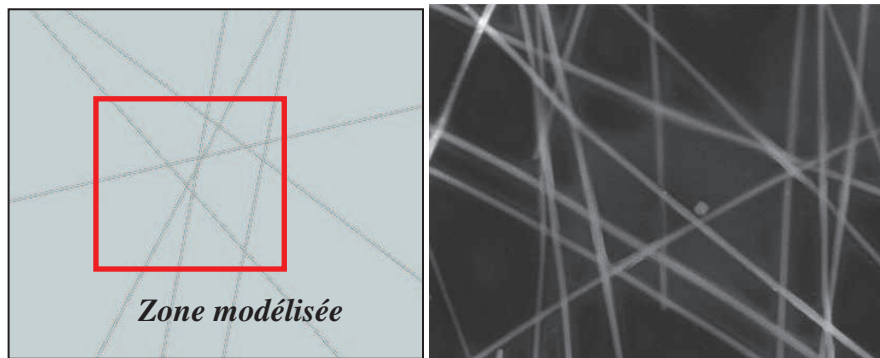


Figure IV. 32 : comparaison entre deux configurations réalisées : (a) numériquement, (b) expérimentalement.

Afin de vérifier la validité de la simulation et de la comparer avec les résultats expérimentaux, nous avons calculé la transmission, tout en la comparant avec celle mesurée expérimentalement (Figure IV. 33). L'objectif est de prendre en compte la fréquence de coupure de ce matériau dans l'UV. On constate qu'un excellent accord entre les deux courbes de transmission expérimentale et numérique des AgNWs seuls sur verre est obtenu entre 420 et 750 nm ; notre modèle numérique est alors valide.

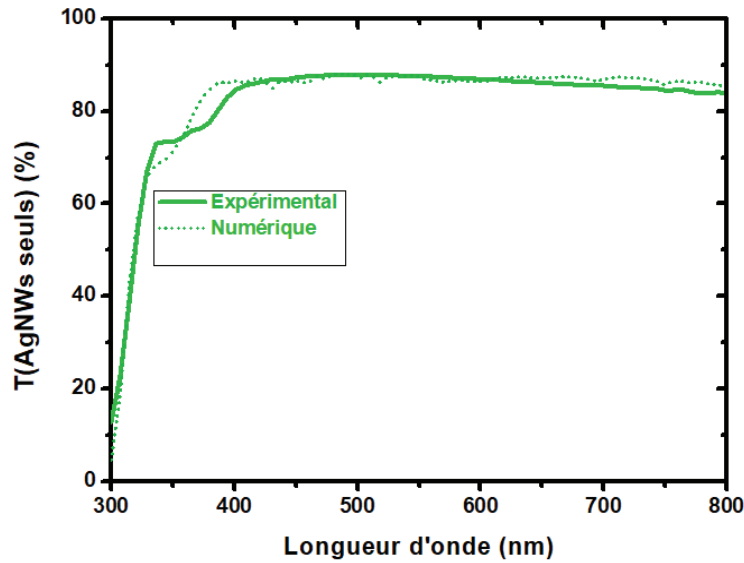


Figure IV. 33 : Comparaison entre la transmission calculée (courbe pointillée) et la transmission mesurée (courbe continue) des AgNWs sur verre.

Une différence est cependant observée entre 320 et 400 nm, pouvant être attribuée à la différence probable entre les valeurs théoriques et expérimentales des indices optiques des AgNWs ou à la présence expérimentale d'additif permettant une meilleure dilution des nanofils. L'industriel nous a confirmé cette présence sans nous donner le nom des éléments en question. L'ajout ensuite d'une couche de ZnO par spin-coating permet d'enlever ces additifs car ces derniers se « nettoient » facilement par le solvant du ZnO. D'un autre côté, nous avons fait varier le nombre de fils jusqu'à 15 ; déjà 6 nanofils permettent de bien faire correspondre la transmission calculée avec celle mesurée après 450 nm (**Figure IV. 34**), et d'autant mieux avec une coquille d'indice optique proche de  $n=1,7$ , ceci permet d'affirmer qu'il y a un revêtement autour des fils, dont le matériau posséderait une légère absorption vers 380 nm.

Lors de la génération des nanofils, ces derniers se répartissent de façon semi-aléatoire. Par conséquent, 2 générations d'un même nombre de fils engendrent 2 structures différentes ; l'orientation des fils et leurs positions seront différentes. Des nanofils proches les uns des autres peuvent engendrer des couplages, tout comme des intersections.



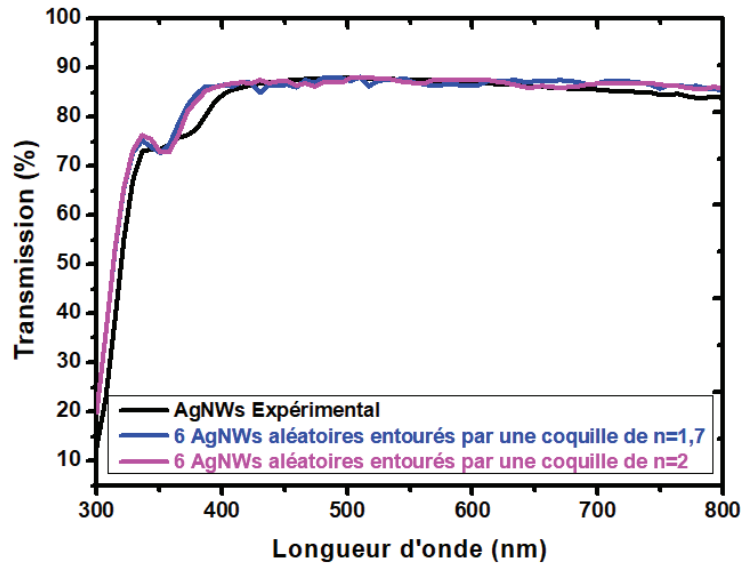


Figure IV. 34 : Comparaison entre les transmissions des AgNWs mesurée expérimentalement et 6 AgNWs semi-aléatoires entourés par des coquilles dont l'indice optique est entre 1,7 et 2.

L'orientation des fils aura un impact notamment si la polarisation de l'onde incidente est concentrée sur une direction. Afin de l'illustrer, nous avons calculé la répartition du champ électromagnétique  $E$  avec une seule source incidente polarisé suivant l'axe  $x$ . La **Figure IV. 35** donne des informations sur le résultat du calcul du champ  $E$ .

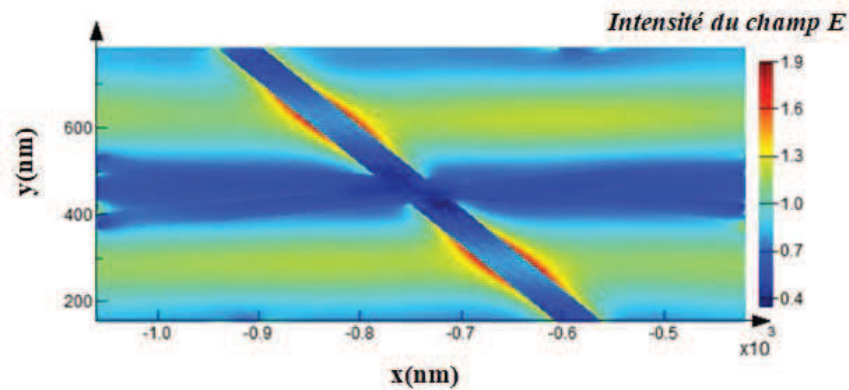


Figure IV. 35 : Distribution calculée du champ  $E$  d'un réseau semi-aléatoire d'AgNWs.

On peut observer que l'intensité du champ  $E$  est importante autour des nanofils d'argent ayant une orientation quasiment perpendiculaire à l'axe  $x$ , permettant l'excitation de la résonance plasmonique. A contrario, les AgNWs étant plus parallèle à l'axe  $x$ , ne présente aucune exaltation car cette fois-ci leurs résonances plasmoniques ne sont pas excitées. Comme nous utilisons deux sources de polarisation inverse dans notre modèle principal, nous devrions être protégés de cet effet.

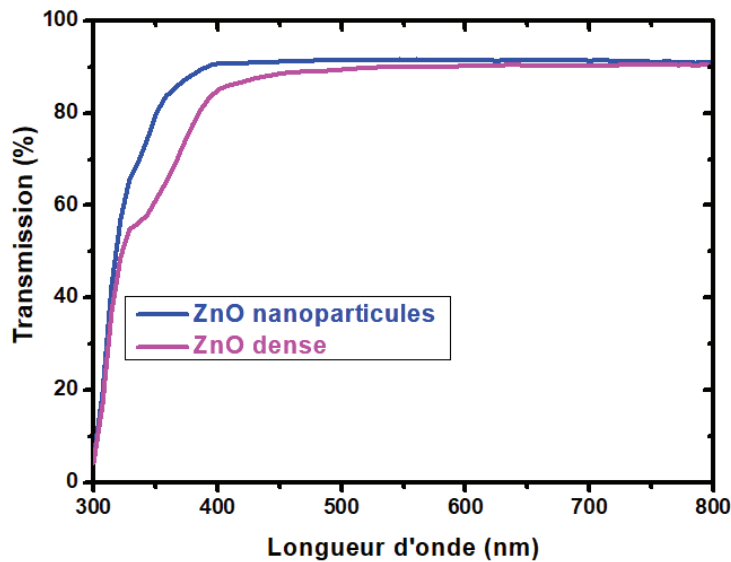
Cette étude nous a permis de valider un premier modèle numérique de réseau semi-aléatoire d'AgNW. Néanmoins, l'étude de l'ajout d'une couche de ZnO enrobant les nanofils est primordiale, cela fera l'objet de l'étude suivante.

#### **IV.7.2. Modélisation d'une électrode ZAZ avec un réseau semi-aléatoire d'AgNWs**

L'extension du modèle à une structure ZAZ utilisera l'épaisseur expérimentale de 11 nm, optimisée lors du chapitre II.

La transmission des électrodes sera calculée pour deux types de couche de ZnO : une dense et l'autre en nanoparticules. Nous étudierons alors la différence entre ces deux structures. Le diamètre de ZnONP tel qu'il est utilisé expérimentalement, est de 5 nm, conformément aux données fournies par le fournisseur. Afin de se rapprocher de l'étude expérimentale, nous avons inséré deux couches de nanoparticules de ZnO d'un diamètre de 5 nm pour réaliser finalement une épaisseur de 10 nm.

La **Figure IV. 36** montre la comparaison entre la transmission du ZnO dense (courbe rose) et des nanoparticules (courbe bleu) sans argent ; les nanoparticules de ZnO sont plus transparentes que la couche dense de ZnO, notamment dans l'UV.

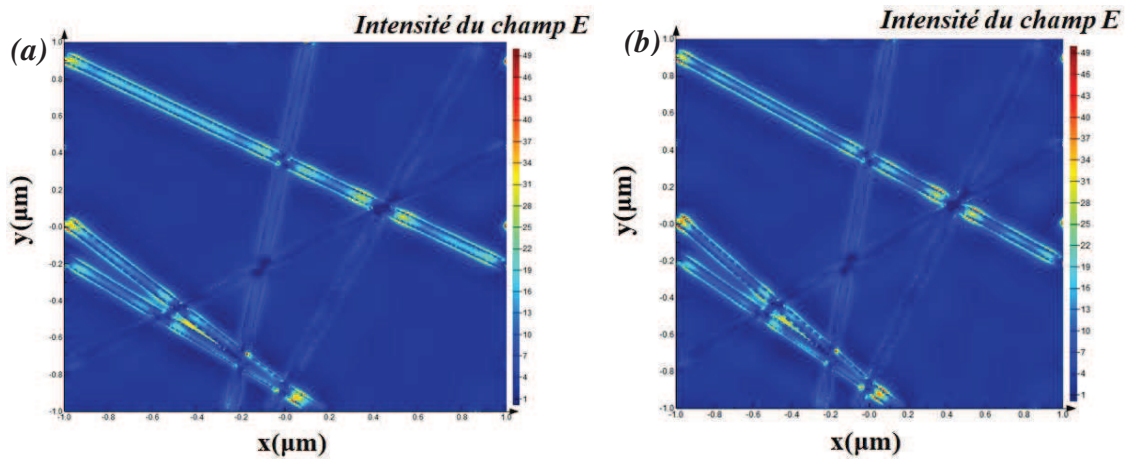


*Figure IV. 36 : Comparaison en transmission entre une couche dense de ZnO et une en nanoparticules.*

Ainsi, la différence entre les deux couches de ZnO (dense et nanoparticules) va forcément avoir des influences sur le comportement optique des AgNWs lorsqu'ils sont enrobés par le ZnO. Par conséquent pour vérifier cela, nous avons modélisé les électrodes ZAZ dans les deux cas (étude réalisée dans le paragraphe suivant). Par ailleurs, pour les deux courbes, on

remarque qu'il y a un pic vers 380 nm qui caractérise la signature optique du ZnO, nommé aussi le pic excitonique du ZnO [213]–[215].

De plus, nous avons inséré le réseau semi-aléatoire des nanofils entre deux couches de ZnO (dense et en nanoparticules) afin de se rapprocher de la structure expérimentale ZnONPs (11 nm)/AgNWs/ZnONPs (11 nm), réalisée dans le chapitre II. La distribution du champ électromagnétique dans le cas d'une couche dense ou des nanoparticules de ZnO dans une électrode ZAZ avec un réseau semi-aléatoire des AgNWs est représentée sur la **Figure IV. 37**.



**Figure IV. 37 :** Distribution calculée du champ E pour les deux configurations de la ZAZ : (a) une couche en nanoparticules de ZnO, (b) une couche dense de ZnO.

On peut remarquer que la répartition du champ E est la même pour les deux configurations, le champ E est exalté de la même façon dans les AgNWs. La répartition et l'intensité du champ E autour des nanofils sont proches. Il n'y a aucune différence notable entre les nanofils d'argent enrobés par une couche en nanoparticules ou dense de ZnO.

Nous allons donc affiner les modèles afin d'observer la répartition du champ entre les nanoparticules.

#### **IV.7.3. Comparaison entre les modélisations des électrodes ZAZ avec deux configurations différentes**

Pour poursuivre le calcul, nous avons choisi de modéliser à nouveau une structure 2D périodique afin de pouvoir réduire le maillage spatial à 0,1 nm. L'aspect semi-aléatoire est perdu, mais nous pouvons ainsi « zoomer » autour du nanofil ; le nanofil d'argent périodique aura une période de 200 nm. Le modèle numérique utilisé pour le calcul des propriétés

optiques pour les deux configurations de la couche de ZnO (dense et en nanoparticules) est schématisé sur la **Figure IV. 38**.

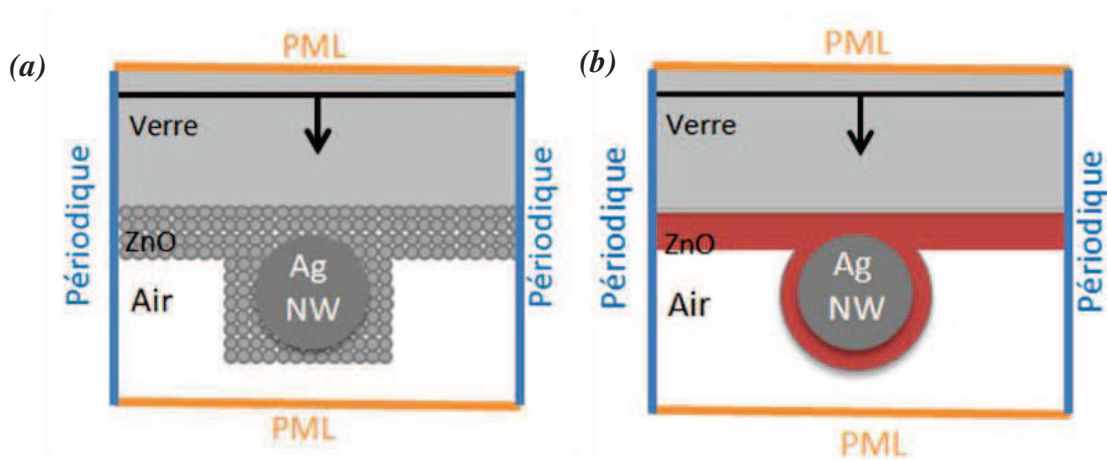


Figure IV. 38 : Représentation du modèle numérique utilisé pour les électrodes ZAZ dans le cas :  
(a) couche de nanoparticules de ZnO, (b) couche dense de ZnO

Ainsi, la transmission des électrodes à base de nanoparticules est plus élevée que pour une couche dense de ZnO, comme cela est montré sur la **Figure IV. 39**.

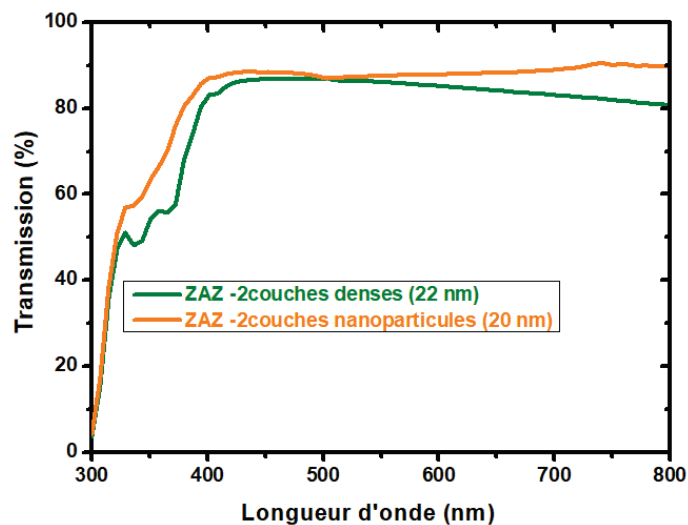


Figure IV. 39 : Comparaison en transmission entre les électrodes ZAZ avec 2 couches denses de ZnO et 2 couches en nanoparticules de ZnO.

Cependant, l'étude de la distribution du champ électromagnétique pour les deux configurations s'avère nécessaire pour mieux expliquer l'amélioration de l'absorption dans la cellule solaire ; la **Figure IV. 40** illustre les résultats de ce calcul. Pour le cas d'une couche dense de ZnO, nous avons repris la même figure que celle de la partie (cf. **VI.2. Etude numérique des propriétés optiques de l'électrode ZAZ**).

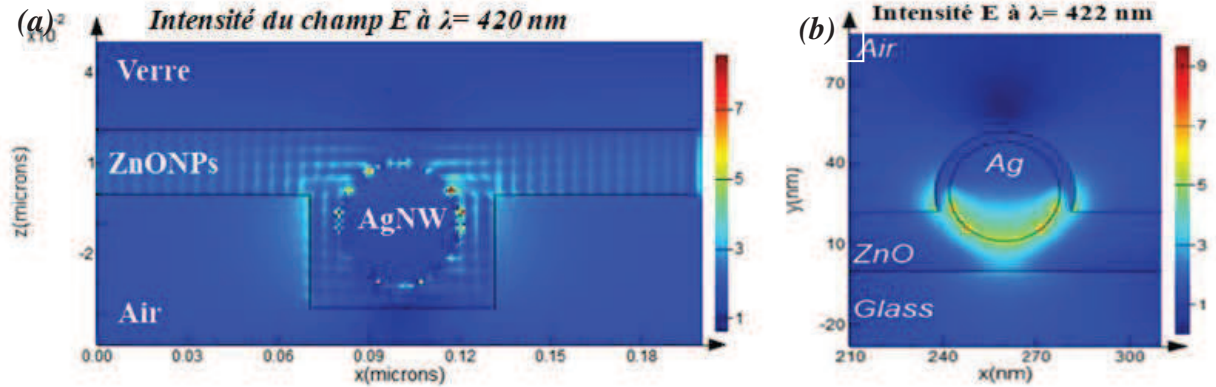


Figure IV. 40 : Cartographie du champ E dans les électrodes ZAZ pour : (a) une couche de NPs de ZnO, (b) une couche dense de ZnO.

Pour une couche dense de ZnO (**Figure IV. 40b**), l'intensité du champ E est très forte dans le nanofil d'argent et une partie du champ est présent dans l'air où la couche active sera déposée. Dans le cas de nanoparticules de ZnO (**Figure IV. 40a**), on observe un confinement du champ dans la couche des nanoparticules de ZnO, et l'exaltation du champ E se propage via le réseau du ZnO ; cette couche de nanoparticule de ZnO permet donc de propager le champ électrique. Cette dernière configuration permet à un plus grand volume de couche active d'être soumis à ce champ intense, en plus de la zone exaltée dans l'air, également retrouvé avec la couche dense de ZnO.

Cette étude permet de montrer l'intérêt d'utiliser des nanoparticules de ZnO dans l'électrode ZAZ à la place d'une couche dense. Outre la facilité et le faible coût de dépôt qu'offrent les nanoparticules en solution, elles permettent une propagation du champ, touchant ainsi probablement plus de matériaux photoactif. Les cellules solaires réalisées avec des électrodes ZAZ profite ainsi de tous ses effets bénéfiques, justifiant leurs performances photovoltaïques plus élevées pour des cellules à base du P3HT : PCBM qu'avec une simple électrode d'ITO (voir chapitre III).

#### IV.8. Conclusion

Ce chapitre est riche d'informations et d'études numériques. En effet, nous avons commencé par une étude détaillée de la méthode de calcul utilisée lors de cette thèse : la FDTD, tout en donnant les différents paramètres permettant la réalisation d'un bon calcul minimisant l'espace mémoire de l'ordinateur.

Nous avons ainsi pu étudier les différents facteurs qui influent sur le comportement optique des nanofils d'argent et surtout sur la position de la résonance plasmonique (comme par exemple

le diamètre du nanofil d'argent, son milieu environnant...). De plus, l'effet de la polarisation sur le comportement optique a été également étudié en changeant l'angle de polarisation de l'onde incidente.

En outre, la réalisation des cellules solaires intégrant des électrodes à base de nanofils d'argent dans le chapitre III montrent une amélioration au niveau de la densité de courant qui est due dans un premier temps à une meilleure absorption de la couche active. Ainsi, via ces études numériques et les modélisations faites dans ce chapitre, nous avons pu expliquer des phénomènes physiques ainsi que l'origine de l'amélioration des résultats expérimentaux réalisés dans les chapitres II et III tout en ayant une bonne corrélation entre les études numériques et expérimentales. Nous avons également calculé la répartition du champ électromagnétique autour des nanofils d'argent en montrant l'avantage apporté par l'effet plasmonique via les AgNWs.

Finalement, nous avons pu modéliser un réseau de nanofils d'argent réparti d'une manière semi-aléatoire, seuls et intégrés dans une électrode ZAZ (avec une couche dense ou avec des nanoparticules de ZnO), tout en comparant les deux structures.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence que le fait d'utiliser des nanoparticules de ZnO à la place d'une couche dense permet d'améliorer l'amplification du champ E dans l'électrode ZAZ et il peut atteindre la couche adjacente (couche active dans le cas des cellules solaires).





*Conclusion générale et perspectives*



## *Conclusion générale et perspectives*

---

L'objectif principal de cette thèse était d'élaborer des électrodes tricouches à base de nanofils d'argent pour des applications solaires et il a été atteint avec succès. En effet, les travaux réalisés dans cette thèse ont permis de démontrer le potentiel des systèmes tricouches en utilisant les nanofils d'argent comme couche métallique. La combinaison entre l'utilisation des nanoparticules des couches de ZnO, AZO et WO<sub>3</sub> et le réseau semi-aléatoire des nanofils d'argent, nous a permis de tirer profit d'une grande transparence et une haute conductivité.

Nous avons dans un premier temps mené les études sur l'optimisation des épaisseurs des couches d'oxyde en termes de transmission et de conductivité avec comme objectif de proposer des alternatives à l'ITO, tout en utilisant une méthode simple de fabrication compatible avec les substrats souples. Nous avons pu pallier les problèmes rencontrés avec l'utilisation des nanofils d'argent tels que la mauvaise adhérence aux substrats et la rugosité qui est un handicap pour l'intégration dans des dispositifs. Un défi majeur du point de vue technologique est l'utilisation des substrats flexibles avec des méthodes de dépôt à basse température. Dans ce cadre, ce travail de thèse a visé l'étude des électrodes tricouches déposées par voie liquide utilisant une faible température de recuit, adaptable aux substrats flexibles et même aux techniques d'impression dans le cas des nanoparticules. Cette méthode de fabrication permet de diminuer la quantité des matériaux utilisés et par conséquent diminuer leur prix. De plus, l'absence de l'indium dans nos structures joue un rôle crucial dans la diminution du coût de fabrication, car il fait partie des éléments rares et chers.

Dans une seconde partie, nous avons validé l'efficacité de nos électrodes tricouches en les intégrant dans des cellules solaires organiques à base de deux couche active différentes (P3HT : PCBM et PTB7 : PC<sub>70</sub>BM). Nous avons pu démontrer que les cellules solaires à base des électrodes tricouches permettent d'avoir des rendements comparables, voir même parfois supérieurs à ceux obtenus pour des cellules à base d'ITO : ce qui montre que nos électrodes sont des alternatives efficaces à l'ITO. Par ailleurs, le flux de puissance calculé nous a permis de prédire les électrodes permettant d'avoir un bon accord optique avec les cellules solaires qui les intègrent. Nos structures tricouches ont des travaux de sortie adaptés avec les cellules solaires réalisées. Notre travail a montré le double rôle de la couche supérieure d'oxyde dans la structure OMO : elle permet de pallier le problème de rugosité des nanofils d'argent en remplissant les pores entre les fils, et d'extraire les électrons en tant que couche de transport d'électrons. Nous avons aussi montré que la couche inférieure d'oxyde permettait d'améliorer l'adhérence des nanofils sur le substrat.

## *Conclusion générale et perspectives*

---

L'amélioration de certains paramètres photovoltaïques tels que la densité de courant pour les cellules à base des électrodes tricouches a permis de chercher les phénomènes mis en cause. Pour cela nous avons fait appel à une étude numérique basée sur l'utilisation de la méthode FDTD.

Cette étude numérique nous a permis tout d'abord d'étudier les différents paramètres qui peuvent influencer la position spectrale de la résonance plasmonique tels que (le milieu environnant des nanofils, la polarisation de la lumière et le diamètre des nanofils).

Par ailleurs, nous avons pu valider notre modèle expérimental avec des électrodes ZAZ en obtenant une bonne concordance entre les transmissions mesurées expérimentalement et celles calculées numériquement. Nous avons également proposé une explication concernant l'amélioration de l'absorption de la couche active lorsque les électrodes ZAZ sont intégrées dans des cellules solaires à base de PT3HT : PCBM, en donnant une étude sur la répartition du champ électromagnétique autour des nanofils d'argent. Ainsi, nous avons montré l'intérêt d'utiliser une couche fine d'oxyde déposée sur les nanofils (entre les nanofils et la couche active), afin de permettre à l'effet plasmonique d'atteindre la couche active.

Nous avons également pu modéliser un réseau semi-aléatoire de nanofils d'argent en montrant une bonne corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux. Par ailleurs, une différence entre une couche dense d'oxyde et une couche de nanoparticules a été montrée. Enfin, nous avons pu modéliser une électrode ZAZ avec une couche de nanoparticule de ZnO en la comparant avec celle utilisant une couche dense de ZnO. Nous avons ainsi mis en évidence la répartition favorable du champ électromagnétique dans le cas des nanoparticules. En effet, dans ce cas le champ était présent entre les nanoparticules, le rendant alors disponible à une couche active pénétrant la couche poreuse de nanoparticules.

Outre les résultats significatifs obtenus, ces travaux de thèse ont ouvert la porte vers de nombreuses perspectives pour l'avenir des électrodes tricouches à base de nanofils d'argent. Les électrodes ZAZ, AAA et WAW pourront ainsi être réalisées sur des substrats flexibles, tout en étudiant leur stabilité au cours du temps ou leurs tenues aux flexions. De même, il serait crucial d'étudier les propriétés de percolations des nanofils d'argent. Un calcul détaillé de la densité de nanofils permettant d'assurer une bonne conductivité pourrait permettre de contrôler leur dépôt sur le substrat.

De même, il serait innovant d'intégrer les électrodes tricouches dans des dispositifs semi-transparents, en mettant les ZAZ ou les AAA comme des cathodes et de l'autre côté des WAW. Nous avons montré que l'élaboration d'électrodes tricouches (avec des nanofils) est

### *Conclusion générale et perspectives*

---

très récente comme approche, il serait intéressant de prendre du recul et d'étudier plus en détail leur stabilité au cours du temps et leur fonctionnement durable.

Une nouvelle approche pourrait être l'intégration des électrodes de type WAW dans des cellules en pérovskites tout en étudiant les différents facteurs pouvant nuire à leur fonctionnement. Pour cela, il faudrait pouvoir passiver les nanofils afin d'empêcher l'iode et l'argent de réagir, formant un iodure d'argent autour des fils et les rendant isolants.

D'un point de vue numérique, il serait intéressant de modéliser une structure tricouche à base d'un réseau semi-aléatoire de nanofils d'argent dans une cellule solaire organique à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM.



## ***Annexe A : Réalisation des électrodes de type ZAZ par la méthode de brush-painting***

### ***A.1. Introduction***

Dans la littérature, plusieurs méthodes de dépôt des nanofils d'argent en tant qu'électrode transparente ont été étudiées telle que le brush painting, le spray ou le dip-coating [92], [216], [217]. Dans le cadre d'un projet annuel pour des étudiants de première année de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieur de Limoges (ENSIL), nous avons réalisé et caractérisé des électrodes tricouches à base de nanofils d'argent insérés entre deux couches de ZnO NPs (ZAZ). Ainsi, nous avons utilisé la méthode de brush-painting pour l'élaboration de ces électrodes tout en jouant sur les différents paramètres de dépôt permettant d'obtenir des résultats optimaux en transmission et conductivité.

Dans un premier temps, nous nous appuierons sur le choix du pinceau pour un dépôt homogène sur toute la surface du substrat. Ensuite, nous réaliserons des électrodes tricouches ZAZ tout en caractérisant leur transmission et leur conductivité afin de vérifier si elles remplissent le cahier des charges d'une : transmission et d'une conductivité élevée.

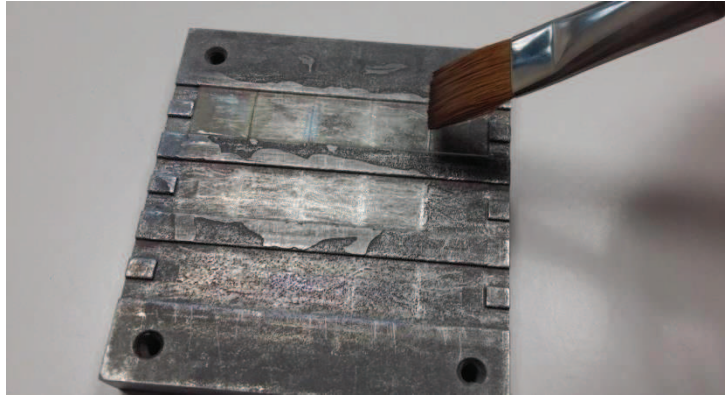
Finalement, nous intégrons ces électrodes ZAZ dans des cellules OPV à base du P3HT:PCBM tout en les comparant avec des cellules dont les ZAZ ont été réalisées par spin-coating.

### ***A.2. Réalisation et caractérisation des électrodes ZAZ par la méthode de brush-painting***

#### ***A.2.1. Description de la méthode de brush-painting***

La méthode de brush-painting est basée sur l'utilisation d'un pinceau contenant la solution à déposer afin de faire plusieurs passages sur un substrat comme le montre la **Figure A.1**. Le dépôt se fait sous la hotte à l'air ambiant. Cependant, la difficulté de cette méthode consiste à l'optimisation manuelle de la position de la main de l'utilisateur et de la position du pinceau par rapport au substrat ; la qualité du pinceau joue également un rôle important pour un dépôt homogène. Dans cette partie, nous présenterons les différents pinceaux que l'on a utilisé pour réaliser des couches de bonnes qualités tout en ayant le moins de gaspillage possible de la solution.





**Figure A.1 : Photographie de la méthode de brush-painting.**

Le choix du pinceau est une première étape pour réaliser des films homogènes, nous avons testé deux types de pinceaux en fibres de nylon avec des largeurs différentes. Pour cela, nous avons déposé des nanofils d'argent sur un substrat en verre ( $12 \times 12 \text{ mm}^2$ ) préalablement nettoyé dans un bain ultrasons (10 min dans l'acétone, 10 min dans l'éthanol et 10 dans l'isopropanol).

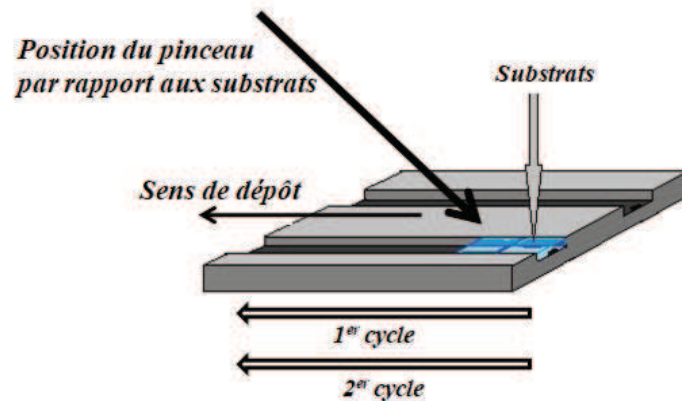
Dans un premier temps, nous avons commencé par utiliser un pinceau avec une largeur de 3 mm pour déposer les AgNWs sur verre. Vu que nos substrats font 12 mm de largeur, un dépôt de la solution sur toute la surface du substrat nécessite au moins 3 passages dans le même sens. Ce qui donne par conséquent un dépôt inhomogène en plus de la nécessité de tremper le pinceau dans la solution à chaque passage.

Ainsi, on s'est orienté vers l'utilisation d'un autre pinceau d'une largeur de 12 mm correspondant bien à la largeur du substrat. Avec ce type de pinceau, un seul passage est suffisant pour couvrir l'intégralité du substrat tout en ayant l'avantage de ne pas tremper à chaque fois le pinceau dans la solution. Ce qui a également permis d'économiser la quantité de la solution déposée. La **Figure A.2** montre la différence entre les deux pinceaux utilisés.



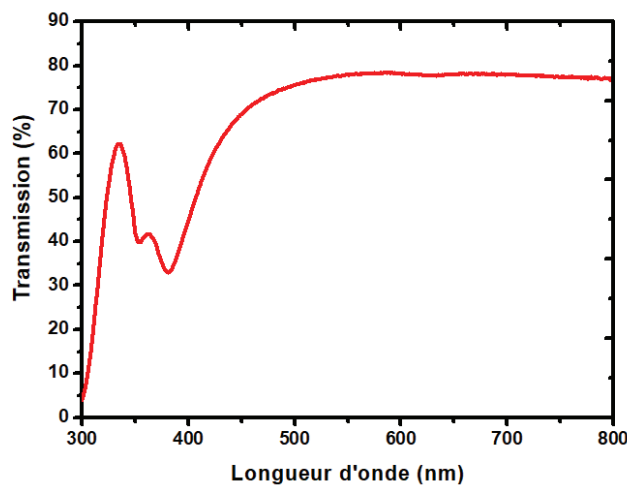
**Figure A.2 : (a) images des deux pinceaux, (b) dépôt des AgNWs avec un pinceau de 3 mm, (c) dépôt des AgNWs avec un pinceau de 12 mm sur un substrat en verre.**

Après avoir choisi le pinceau, il est important de jouer sur la position du pinceau par rapport au substrat et sur le nombre de passage dans un seul sens. La procédure du dépôt est montrée sur la **Figure A.3** où les substrats sont mis dans un support afin qu'ils soient bien alignés les uns avec les autres et que la solution soit déposée avec la même quantité sur tous les substrats. Il est préférable que le pinceau soit à peu près à 45° par rapport aux substrats pour un dépôt homogène sur toute la surface de l'échantillon.



**Figure A.3 : Schéma du procédé de dépôt par la technique de brush-painting.**

Nous avons commencé par faire un dépôt avec un seul passage des AgNWs sur le verre et nous avons mesuré la transmission (figure A.4) et la résistance carrée de la couche déposée sur verre après avoir fait un recuit à 100°C pendant 10 min.



**Figure A.4 : Spectre de transmission des AgNWs déposés par brush-painting en 1 cycle sur un substrat en verre.**

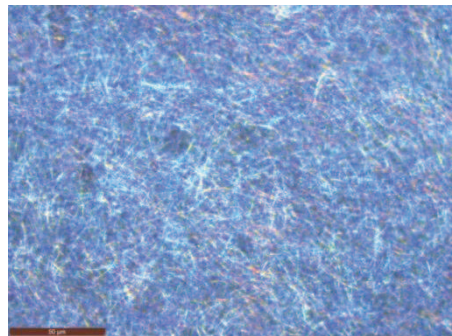
La courbe de transmission montre les deux pics de la résonance plasmonique, ce qui prouve la présence des AgNWs. Cependant la transmission ne dépasse pas les 80% sur le spectre

visible. Le tableau A.1 rapporte les propriétés opto-électriques des AgNWs déposés sur verre par brush-painting en 1 cycle (ou 1 passage).

Electrode	Méthode de dépôt	$T_{550\text{ nm}}(\%)$	$R_{\square}(\Omega/\square)$	$\sigma_{DC}/\sigma_{op}$
Verre/AgNWs	brush-painting	78	9,65	80
Verre/AgNWs	spin-coating	84	22	89

**Tableau A.1 : Propriétés optoélectroniques des AgNWs seuls déposés par brush-painting.**

La transmission à 550 nm des AgNWs déposés par brush-painting (78%) est inférieure à celle des AgNWs déposés par spin-coating (84%) (Voir chapitre II). Toutefois, pour cette nouvelle méthode de dépôt, on obtient une résistance carrée élevée de 9,65  $\Omega/\square$  par rapport à la valeur de 22  $\Omega/\square$  dans le cas du spin-coating. Cela montre qu'on a une densité élevée du réseau de nanofils d'argent permettant d'avoir plus de chemin de percolation, et par conséquent une conductivité élevée au détriment de la transmission qui est plus faible. La figure de mérite atteint une valeur de 149 pour la méthode du brush-painting contre 94,10 dans le cas du spin-coating ; cette différence est due principalement à l'écart enregistré entre les résistances carrées. Au vu de ces résultats, on peut noter que la méthode de brush-painting permet d'obtenir un empilement acceptable pour un réseau de nanofils (**Figure A.5**).

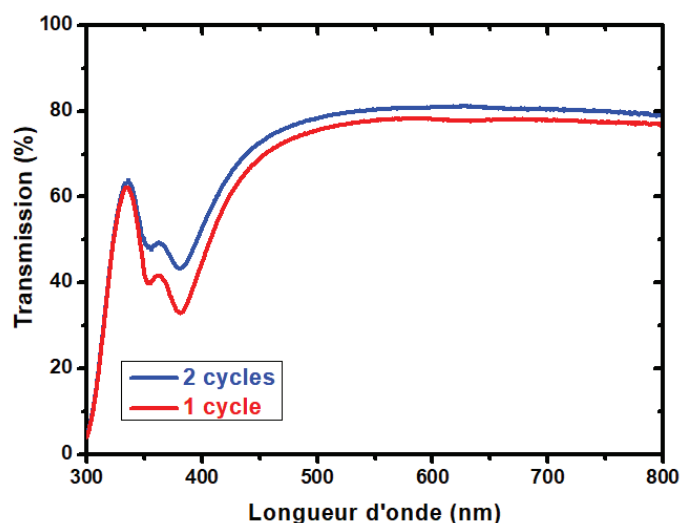


**Figure A.5 : Image prise en microscope optique ( $\times 50$ ) des AgNWs déposés sur un substrat par brush-painting.**

Le réseau des AgNWs est très dense et la répartition des nanofils d'argent est toujours semi-aléatoire, ce qui montre que la technique de brush-painting ne permet pas d'avoir un dépôt uniforme. Par ailleurs, la densité élevée des AgNWs impose une rugosité élevée ce qui sera un handicap pour l'intégration de cette électrode dans une cellule solaire.

Afin de réduire la densité des AgNWs, nous avons essayé de faire un deuxième passage (2 cycle) du pinceau sur les substrats sans le tremper dans la solution des AgNWs. La procédure est illustrée sur la **Figure A.3**. Ainsi, nous avons mesuré la transmission et la résistance carrée des électrodes à base des AgNWs pour 2 cycles en comparaison avec un seul passage. La

**Figure A.6** représente le spectre de transmission et les propriétés optoélectroniques sont présentées dans le **Tableau A.2**.



**Figure A.6 : Comparaison entre les spectres de transmission des électrodes à base des AgNWs déposés par brush-painting avec 1 et 2 cycles.**

La transmission des AgNWs avec 2 cycles est supérieure à celle avec 1 cycle, on a un gain d'environ 3%. Par conséquent, on peut penser qu'avec deux passages on peut améliorer à la fois la transmission et la résistance carrée (**Tableau A2**).

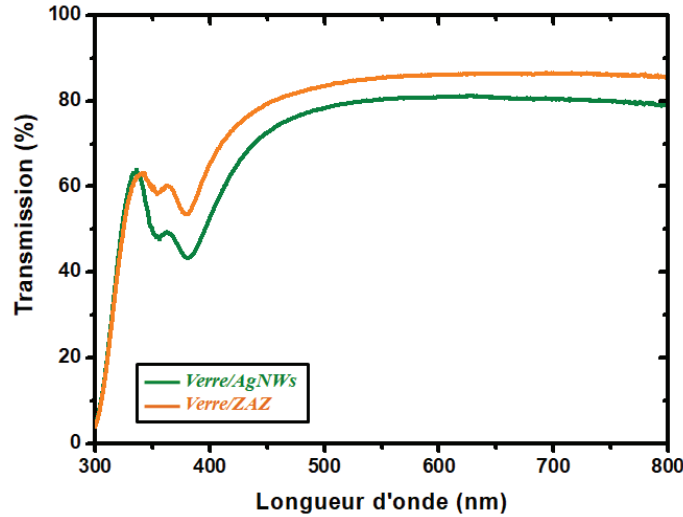
Electrode	Nombre de cycle de dépôt	$T_{550\text{ nm}}(\%)$	$R_{\square}(\Omega/\square)$	$\sigma_{DC}/\sigma_{op}$
Verre/AgNWs	1	78	9,65	80
Verre/AgNWs	2	80,4	14,6	87

**Tableau A.2 : Comparaison des propriétés optoélectroniques des électrodes d'AgNWs avec 1 et 2 cycles.**

Contre toute attente, la résistance carrée augmente après 2 cycles de dépôt des AgNWs, sans diminuer le facteur de mérite. Ainsi deux passages successifs du pinceau sont suffisant afin d'obtenir un bon compromis transmission (>80%)/résistance carrée (<15  $\Omega/\square$ ). Le fait de passer une deuxième fois le pinceau sur la surface déjà mouillée par la solution des AgNWs enlève une quantité importante des AgNWs ; ceci augmente les espaces entre les nanofils d'argent qui facilitent le passage de la lumière tout en conservant une bonne percolation entre les fils. Pour la suite de l'étude, nous avons choisi de déposer les AgNWs avec deux cycles.

### A.2.2. Réalisation des électrodes ZAZ par brush painting

Nous avons suivi le même procédé de fabrication des AgNWs décrit dans la partie précédente afin d'élaborer une électrode ZAZ respectant le cahier de charge des électrodes transparente : une transmission élevée combinée à une faible résistance carrée. Les propriétés optiques des électrodes ZAZ et des AgNWs seuls ont été mesurées et représentées sur la **Figure A.7**.



**Figure A.7 : Spectre de transmission des électrodes AgNWs seuls et de la ZAZ réalisées par brush-painting.**

La **Figure A.7** montre que le fait d'insérer les AgNWs entre deux couches de ZnONPs a permis d'amplifier la transmission avec un gain de 5% dans le domaine visible (entre 450 et 800 nm). Par conséquent, les deux couches de ZnONPs jouent un rôle important dans l'amélioration de la transmission des AgNWs, la couche inférieure de ZnONPs pourra être utilisée dans le but de réduire un peu l'effet miroir de la couche des AgNWs et la couche supérieure de ZnONPs a permis d'ajuster la fenêtre de la transmission dans le visible. Par ailleurs, la résistance carrée est améliorée avec l'apport des deux couches (**Tableau A.3**).

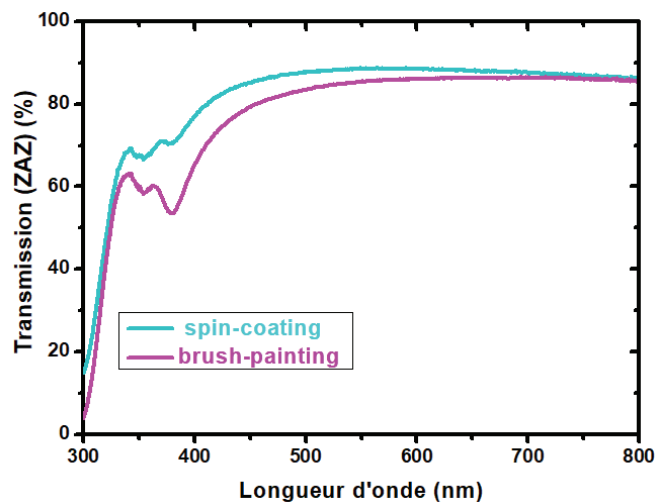
Electrode	$T_{550\text{ nm}}(\%)$	$R_{\square}(\Omega/\square)$	$\sigma_{DC}/\sigma_{op}$
Verre/AgNWs	80,4	14,6	80
Verre/ZAZ	85,4	11,3	185

**Tableau A. 3 : Comparaison des propriétés optoélectroniques des électrodes de AgNWs et ZAZ.**

On peut noter que l'insertion des AgNWs entre deux couches de ZnONPs a permis de réduire la résistance carrée de 14,6  $\Omega/\square$  à une valeur de 11,3  $\Omega/\square$ . L'effet est également remarquable sur la valeur de la figure de mérite qui augmente pour atteindre un maximum de 200 pour les

ZAZ que nous avons réalisées. Ces bonnes propriétés de conduction auront un effet non négligeable dans la collection des charges lorsque l'électrode ZAZ sera intégrée dans une cellule solaire organique.

Le fait de rajouter une couche supérieure de ZnONPs joue un rôle important dans la diminution de la résistance carrée tout en comblant les espaces vides entre les fils, ce qui a aussi un effet bénéfique sur la rugosité de l'électrode. Finalement l'électrode ZAZ réalisée par brush-painting a été comparée à une électrode optimale obtenue par spin-coating de configuration verre/ZnONPs (11nm)/AgNWs/ZnONPs(11 nm)(Figure A.8).



**Figure A.8 : Comparaison en transmission des électrodes ZAZ réalisées par spin-coating (bleu) et par brush-painting (rose).**

Les mesures des résistances carrées et des figures de mérite pour les deux électrodes sont présentées dans le **Tableau A.4**.

Electrode	Méthode de dépôt	$T_{550 \text{ nm}}$ (%)	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	$\sigma_{DC} / \sigma_{op}$
Verre/ZAZ	Spin-coating	88,6	13,5	199
Verre/ZAZ	Brush-painting	85,46	11,3	185

**Tableau A. 4 : Comparaison des propriétés optoélectroniques des électrodes ZAZ réalisées par spin-coating et brush-painting.**

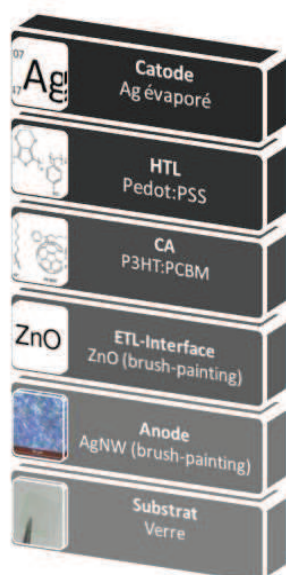
Les transmissions dans le visible et les résistances carrées des deux électrodes ZAZ (obtenues par spin-coating et brush-painting) sont sensiblement identiques, ce qui conduit à un facteur de mérite du même ordre de grandeurs dans les deux cas. Ainsi la technique de brush-painting peut être utilisée pour réaliser des électrodes transparentes présentant de bonnes propriétés.



Néanmoins, les inconvénients de la méthode de brush-painting résident d'une part dans le bon maintien de la position de la main pour passer le pinceau, et d'autre part, dans la reproductibilité de l'épaisseur de la couche.

### ***A.3. Intégration des électrodes ZAZ dans des cellules solaires organiques à base du P3HT:PCBM***

Afin de vérifier l'efficacité des électrodes ZAZ réalisées par brush-painting, nous les avons intégrés dans des cellules solaires organiques à base du P3HT : PCBM dont la structure est représentée **Figure A.9**. Les étapes de la réalisation des cellules solaires organiques à base du P3HT : PCBM sont détaillées dans l'annexe B ; l'électrode transparente ZAZ et les AgNWs seront déposés par brush-painting, les autres couches seront déposées par spin-coating.



***Figure A.9 : Structure de la cellule solaire organique réalisée avec des AgNWs ou la ZAZ comme anode.***

Les courbes I(V) des cellules réalisées sont représentées sur la **Figure A.10** (avec une électrode de référence en ITO) et les paramètres photovoltaïques associés sont données dans le **Tableau A.5** (les résultats de la meilleure cellule sont donnés entre parenthèses).



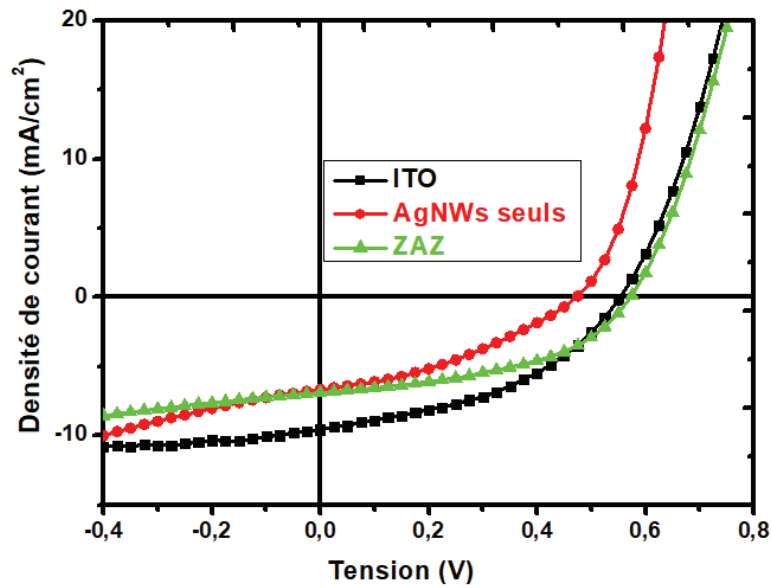


Figure A.10 : Courbes  $I(V)$  des cellules avec des électrodes en ITO, AgNWs seuls et ZAZ.

Electrode	$V_{oc}$ (V)	$J_{cc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )
Verre/ITO	0,55(0,56)	9,49 (10,95)	0,44(0,50)	2,25(3,07)	98 (68)	933 (1512)
Verre/AgNWs	0,46 (0,56)	6,68 (6,62)	0,38 (0,48)	1,13 (1,82)	128 (103)	887 (1606)
Verre/ZAZ	0,56 (0,55)	6,89 (7,67)	0,47 (0,49)	1,84 (2,04)	94 (90)	1572 (1262)

Tableau A.5 : Paramètres photovoltaïques des cellules intégrant les électrodes en ITO, AgNWs et ZAZ.

Pour les cellules solaires intégrant les électrodes en AgNWs seuls et les ZAZ, la densité de courant est faible par rapport à celle intégrant l'électrode d'ITO. Cela peut être expliqué par le fait que la couche de ZnONPs déposée sur la structure Verre/AgNWs ou Verre/ZnONPs/AgNWs est très épaisse (de l'ordre de 150 nm) par rapport à celle déposée sur l'ITO ; par conséquent les charges ont un chemin plus long pour être collectées dans le cas des électrodes AgNWs et ZAZ. Néanmoins, la tension  $V_{oc}$  est quasi-identique pour toutes les cellules, ceci montre qu'il n'y a pas de problème au niveau de la couche active. Par ailleurs, la résistance série  $R_s$  est élevée pour toutes les cellules, dû à la grande distance parcourue par les charges (épaisseur des ZnONPs supérieure à 100 nm). On peut également remarquer que la

résistance parallèle  $R_{sh}$  est faible en raison des nombreuses recombinaisons des charges avant qu'elles atteignent les électrodes.

Les faibles paramètres photovoltaïques des cellules intégrant les AgNWs seuls peuvent être attribués au problème de la mauvaise adhérence des AgNWs sur le substrat de verre ; cet inconvénient est en partie résolu avec la ZAZ dont le rendement de la cellule est multiplié par 2.

Ces premiers essais sont très encourageants pour la réalisation de cellules solaires intégrant des électrodes réalisées par brush-painting. Cependant, une optimisation et une étude plus approfondie est nécessaire pour améliorer le processus de fabrication. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une électrode ZAZ réalisée entièrement par brush-painting est proposée pour être intégré dans un dispositif solaire.

#### ***A.4. Conclusion***

D'une part, nous avons montré qu'une technique manuelle permettait de réaliser des électrodes transparentes avec des propriétés attractives. et d'autre part, nous avons intégré avec succès ces électrodes dans des cellules solaires organiques à base du P3HT : PCBM avec un rendement autour de 2%. Toutefois, il semble que l'épaisseur importante de la couche d'interface de ZnONPs constitue un handicap pour la collection des charges.

## ***Annexe B : Partie expérimentale***

### ***B.1. Réalisation des électrodes transparentes***

#### ***B.1.1. Matériaux utilisés***

Tous les matériaux utilisés pour la réalisation des électrodes transparentes tricouches dans cette étude sont répertoriés dans le tableau C.1.

Matériau	Taille des particules (nm)	Travail de sortie (eV)	Solvant
Oxyde de Zinc : ZnO <sup>7</sup>	5	4	IPA/Alcools
Oxyde de zinc dopé aluminium : :Al:ZnO (AZO)	12	4,3	IPA/Alcools
Trioxyde de tungstène (WO <sub>3</sub> <sup>2</sup> )	16	5,5	IPA/Alcools
Nanofils d'argent (AgNWs <sup>8</sup> )	Diamètre entre 31 et 40 nm	4,8	Non mentionné

#### ***B.1.2. Réalisation des électrodes de type ZAZ***

La première étape dans la réalisation de toutes les électrodes transparentes est la préparation et le nettoyage des substrats.

##### ***✦ Préparation des substrats en verre :***

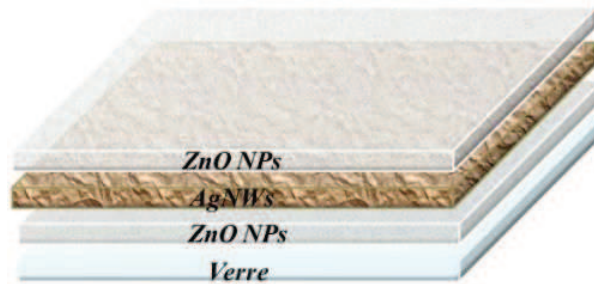
Les substrats commerciaux verre de type BK7 et de dimensions 12×12 mm<sup>2</sup> sont tout d'abord nettoyés dans des bains successifs d'éthanol, acétone et isopropanol sous ultrasons puis séchés à l'azote. Un traitement UV-ozone de 5 min est préférable afin d'éliminer toutes les impuretés.

##### ***✦ Structure de l'électrode ZAZ :***

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre II, toutes les électrodes transparentes sont réalisées par spin-coating (tournettes). La structure de l'électrode Verre/ZnONPs/AgNWs/ZnONPs (ZAZ) réalisée est représentée **Figure B.1**.

<sup>7</sup> [www.genesink.com](http://www.genesink.com)

<sup>8</sup> [www.cambrios.com](http://www.cambrios.com)



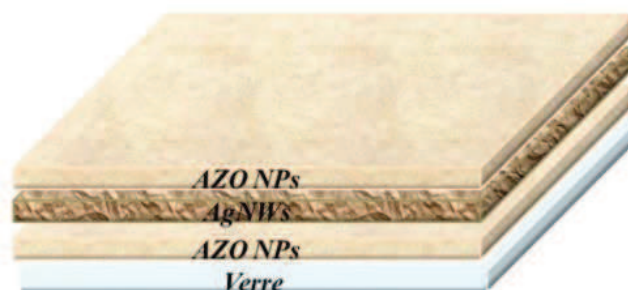
**Figure B.1 : Représentation de la structure de l'électrode Verre/ZAZ.**

La réalisation de l'électrode ZAZ s'effectue selon les étapes suivantes :

- Dépôt à la tournette sur verre de la première couche de ZnONPs en faisant varier la vitesse de 1000 à 6000 rpm (en fonction de l'épaisseur) avec une accélération de 1000 rpm/sec<sup>2</sup> pendant 50 secondes.
- Recuit des couches de ZnONPs (côté verre) à 130°C pendant 10 min.
- Dépôt de la couche des AgNWs (Cambrios Clear'ohm) à la tournette à une vitesse de 2000 rpm, une accélération de 1000 rpm/sec<sup>2</sup> pendant 50 secondes.
- Recuit à 100°C durant 10 min.
- Dépôt de la couche supérieure de ZnONPs (côté air) avec une variation de la vitesse de 1000 à 6000 rpm et une accélération de 1000 rpm/sec<sup>2</sup> pendant 50 sec.
- Recuit à 130°C durant 10 min.

### **B.1.3. Réalisation des électrodes de type AAA**

Les électrodes de type AZONPs/AgNWs/AZONPs (AAA) sont réalisées également par spin-coating sur des substrats en verre nettoyés de façon identique aux ZAZ. La structure de l'électrode AAA est illustrée **Figure B.2**.



**Figure B.2. Représentation de la structure de l'électrode Verre/AAA.**

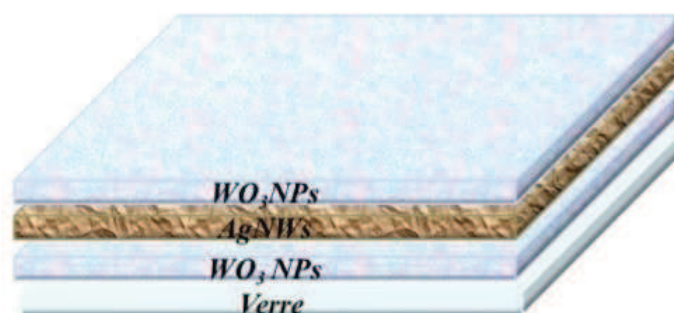
Les électrodes de type AAA sont fabriquées comme suit :

- Dépôt de la première couche inférieure d'AZO NPs à la tournette en faisant varier la vitesse de 1000 et 6000 rpm avec une accélération de 1000 rpm/sec<sup>2</sup> pendant 50 sec.
- Recuit à 150°C durant 10 min.
- Dépôt des AgNWs à 1000 rpm avec une accélération de 1000 rpm/sec<sup>2</sup> pendant 50 sec.
- Recuit à 100°C durant 10 min.
- Dépôt de la couche supérieure d'AZO NPs par spin-coating en faisant varier la vitesse de 1000 et 6000 rpm avec une accélération de 1000 rpm/sec<sup>2</sup> pendant 50 sec.
- Recuit à 150°C durant 10 min.

#### ***B.1.4. Réalisation des électrodes de type WAW***

La Figure B.3 représente la structure de l'électrode Verre/WO<sub>3</sub>NPs/AgNWs/WO<sub>3</sub>NPs (WAW) réalisée par spin-coating:

- Dépôt de la couche inférieure de WO<sub>3</sub>NPs à la tournette avec une vitesse qui varie entre 2000 et 6000 rpm et une accélération de 2000 rpm/sec<sup>2</sup> pendant 30 sec.
- Recuit à 100°C pendant 10 min.
- Dépôt des AgNWs en utilisant les mêmes conditions de dépôt décrites dans la partie précédente avec un recuit à 100°C pendant 10 min.
- Dépôt de la couche supérieure de WO<sub>3</sub>NPs à la tournette avec une vitesse entre 2000 et 6000 rpm et une accélération de 2000 rpm/sec<sup>2</sup> pendant 30 sec.
- Recuit à 100°C pendant 10 min.

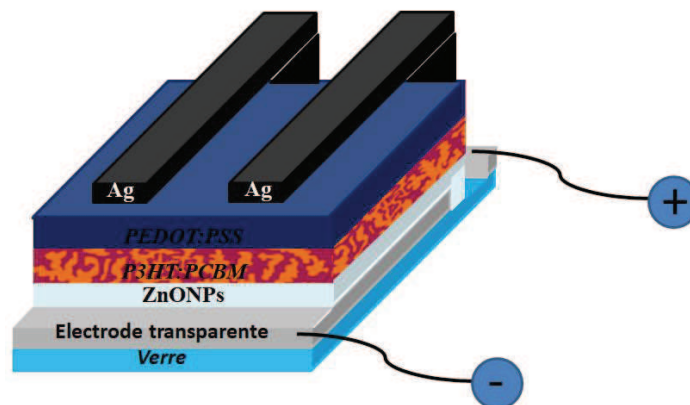


***Figure B.3 : Représentation de l'électrode Verre/WAW.***

## B.2. Réalisation des cellules solaires organiques

### B.2.1. Réalisation des cellules solaires à base du P3HT:PCBM

Les cellules solaires à base du P3HT:PCBM développés dans cette thèse présentent une structure inverse (**Figure B.4**). Ces cellules sont fabriquées sur un substrat en verre qui contient deux pixels, c'est-à-dire deux cellules sur chaque échantillon dont la surface active est de  $18 \text{ mm}^2$ . L'électrode transparente est constituée par une électrode tricouches ou ITO. Cette dernière est utilisée comme électrode de référence afin de valider le bon fonctionnement de nos cellules. La structure de la cellule OPV est : Verre/Electrode transparente/ZnONPs (40 nm)/P3HT:PCBM (250 nm)/PEDOT:PSS (50 nm)/Ag (150 nm).

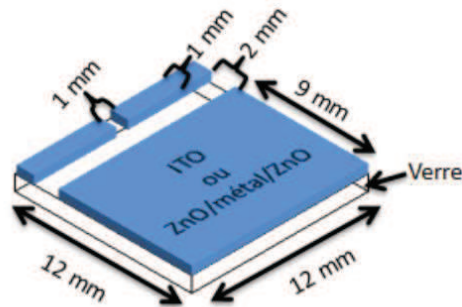


**Figure B.4 : Structure de la cellule OPV réalisée** [218].

#### ✦ Gravure et préparation de la cathode d'ITO

Dans notre étude, on utilise des substrats verre/ITO commerciaux de  $12 \times 12 \text{ mm}^2$  avec une résistance surfacique de  $10 \Omega/\square$ . Ces substrats d'ITO sont gravés pour conserver une surface d'ITO de  $12 \times 9 \text{ mm}^2$  comme le montre la **Figure B.5**. Les deux rectangles d'ITO sont utilisés pour la reprise de contact de la cathode. Pour cela, on recouvre la surface d'ITO à conserver avec du vernis et on le laisse sécher pendant 2 heures et après on enlève avec un scalpel le surplus pour bien ajuster la géométrie. Ensuite les substrats sont immergés pendant 5 min dans une solution de 40% d'acide chlorhydrique (HCL) et 60% d'eau à  $90^\circ\text{C}$  pour graver l'ITO non protégé par le vernis. Il est important d'arrêter l'attaque acide par un rinçage abondant des substrats à l'eau distillée. On contrôle ensuite à l'ohmmètre l'absence d'ITO. On répète l'attaque acide et le rinçage si nécessaire. On enlève le vernis à l'aide d'acétone. Enfin, on nettoie les substrats dans un bain ultrasons par différents solvants : 10 min dans l'acétone, 10 min dans l'éthanol et 10 min dans l'isopropanol. Dans notre étude les électrodes tricouches

réalisées dans la partie précédente remplaceront cette électrode d'ITO et pour les reprises de contact on dépose un plot d'argent entre le dépôt de ZnONPs supérieure et la couche active.



**Figure B.5 : Structure de l'électrode transparente utilisée dans les cellules OPV réalisées**  
[219].

#### ✦ *Dépôt de la couche de transport d'électrons*

La couche de transport d'électrons choisie pour nos dispositifs est le ZnONPs. Elle est déposée par spin-coating à une vitesse de 1500 rpm et une accélération de  $1000 \text{ rpm/sec}^2$  pendant 50 s, suivi d'un recuit à  $130^\circ\text{C}$  durant 10 min. Ces paramètres de dépôt de ZnONPs sont utilisés uniquement pour les cellules à base d'ITO ; cette couche est optimisée en faisant varier la vitesse comme mentionné dans le chapitre III, par contre l'accélération et le temps restent les mêmes ( $1000 \text{ rpm/sec}^2$  et 50 sec). La couche résultante est de 40 nm d'épaisseur. Avant le dépôt de la couche active, on nettoie les reprises de contact au coton-tige imprégné d'isopropanol (IPA).

#### ✦ *La couche active*

En ce qui concerne la couche active, on commence tout d'abord par la préparation de la solution du mélange P3HT: PCBM. La solution du P3HT: PCBM avec un ratio massique de 1 :0,8 est préparée 24h avant son utilisation afin d'avoir un bon mélange sans agglomérats. Le solvant utilisé pour la couche du P3HT:PCBM est l'ortho-dichlorobenzène (ODCB). On dissout séparément 60 mg de P3HT (BASF Sepiolid P200) dans 1 ml d'ODCB et 48 mg de PCBM (American dye source ADS61BFA) dans 1 ml d'ODCB. Les deux solutions sont agitées pendant 30 min sur une plaque chauffante à  $70^\circ\text{C}$  avant d'être mélangées dans un seul flacon pour être enfin stockées sous agitation à  $50^\circ\text{C}$ .

Le dépôt de la couche du P3HT: PCBM se fait en boîte à gant par spin-coating en utilisant les conditions de dépôt : vitesse : 1200 rpm, accélération :  $1000 \text{ rpm/sec}^2$ , temps : 30 sec. Les substrats sont mis dans des boîtes en verre pour le « solvant-annealing » pendant au moins 2 heures pour évaporer le solvant et bien homogénéiser la couche du P3HT: PCBM. L'épaisseur



de la couche active ainsi réalisée est de l'ordre de 250 nm. Avant le dépôt de la couche de transport de trous, on nettoie les zones de contact avec un coton-tige imbibé d'ODCB.

✦ *Couche de transport de trous*

Le PEDOT:PSS (Heraeus RD Clevios F010) est utilisé comme couche d'extraction de trous. Elle est également déposée par spin-coating à 5000 rpm, 4000 rpm/sec<sup>2</sup> pendant 50 sec afin de d'obtenir une couche de 50 nm. Ensuite, on nettoie avec un coton-tige imprégné d'IPA pour les reprises des contacts.

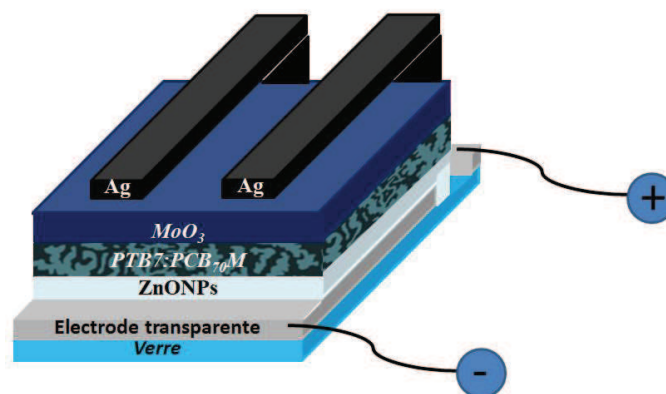
✦ *Dépôt de l'anode d'argent*

Les reports de contacts doivent être bien nettoyés de tout matériau déposé avant cette étape d'évaporation. Deux électrodes d'argent de 3×9 mm<sup>2</sup> sont déposées, en utilisant un masque, par évaporation thermique sous vide (10<sup>-6</sup> mbar) d'un fil d'argent. L'épaisseur de la couche d'argent déposée est de 150 nm et la surface réelle de chaque cellule OPV correspond alors à la surface de superposition anode/cathode (c.à.d. 3×6 mm<sup>2</sup>).

Avant la caractérisation des cellules OPV, on enlève tous les matériaux organiques, PEDOT:PSS qui entourent les pixels afin de ne pas avoir une surestimation de nos performances.

### **B.2.2. Réalisation des cellules solaires à base du PTB7: PC<sub>70</sub>BM**

La structure des cellules OPV à base du PTB7:PC<sub>70</sub>BM est la suivante : Verre/Electrode transparente/ZnONPs (20 nm)/PTB7:PC<sub>70</sub>BM (100nm)/MoO<sub>3</sub>(10 nm)/Ag (100 nm) (**Figure B.6**)



**Figure B.6 : Structure de la cellule OPV à base du PTB7: PC<sub>70</sub>BM.**

La réalisation des cellules OPV à base du PTB7:PC<sub>70</sub>BM s'effectue également en commençant par la gravure de l'ITO et la préparation des substrats comme décrit précédemment. Ainsi, on ne va présenter ici que les étapes de réalisation à partir de la couche de transport d'électrons.

#### ✦ *La couche de transport d'électrons*

La couche de transport d'électrons utilisée dans notre structure est constituée de ZnONPs ou d'AZONPs. Les paramètres de dépôt de la couche de ZnONPs sont : 4000 rpm, 1000 rpm/sec<sup>2</sup> pendant 50 sec suivi d'un recuit à 130°C durant 10 min ; ce qui nous permet d'obtenir une couche de 20 nm d'épaisseur de ZnONPs.

Concernant la couche d'AZO NPs, elle est déposée à une vitesse de 4000 rpm et une accélération de 1000 rpm/sec<sup>2</sup> pendant 50 sec, suivi d'un recuit à 150°C pendant 10 min dans le but d'obtenir environ 25 nm d'épaisseur d'AZO NPs.

Pour les deux couches de transport d'électrons, on nettoie la zone des contacts avec un coton-tige imbibé d'IPA.

#### ✦ *La couche active de PTB7:PC<sub>70</sub>BM*

Le protocole d'élaboration du mélange du PTB7:PC<sub>70</sub>BM en solution s'effectue en utilisant des solutions séparées. Chaque produit est mis séparément en solution dans un mélange de chlorobenzène (CB) et 30 µl de 1,8-Diiodoctane (DIO) en boîte à gant :

- Une solution 1 est préparée dans un flacon à partir de 10 mg de PTB7 dans 500 µl de (CB+DIO) puis agitée et chauffée sur une plaque à 50°C pendant au moins 15 min.
- Une solution 2 est obtenue à partir de 15 mg de PC<sub>70</sub>BM dans 500 µl de (CB+DIO) puis agitée et chauffée sur une plaque à 50°C pendant au moins 15 min.

Finalement une solution de 25mg/ml est obtenue en mélangeant les solutions 1 et 2 puis elle est conservée sous agitation en boîte à gant à 50°C au moins 12 heures. Le mélange est ensuite utilisé pour procéder à l'étape de dépôt à la tournette sur les substrats verre/ITO/ZnONPs (ou AZONPs).

La procédure de dépôt est comme suit :

- 50 µl de solution déposée sur la couche de transport d'électrons.
- La vitesse de rotation est de 1300 rpm, avec une accélération de 500 rpm/sec<sup>2</sup> pendant une durée de 50 sec.
- Etape de « solvant annealing » pendant 1 heure.
- Les échantillons sont ensuite placés dans une enceinte sous vide secondaire pendant au moins 12 heures.
- Nettoyage des zones de contact avec un coton-tige imbibé de CB.

Le film obtenu est homogène en épaisseur, de l'ordre de 100 nm. L'étape du vide est importante afin d'évaporer tous les résidus du DIO. Par ailleurs, le DIO est utilisé pour

améliorer l'hétérojonction de la solution de la couche active et réduire la taille des domaines du fullerène du PC<sub>70</sub>BM afin d'éliminer les agglomérats [220].

✦ *Dépôt de la couche de transport de trous*

Comme nous l'avons déjà montré sur la **Figure B.6**, la couche d'extraction de trous est l'oxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>) (ACS reagent SIGMA-ALDRICH). Elle est déposée par évaporation thermique sous vide ( $3 \times 10^{-6}$ ) à l'aide d'un masque. L'épaisseur de la couche du MoO<sub>3</sub> est d'environ 10 nm.

✦ *Dépôt de l'anode ou de la couche d'argent*

Le dépôt de l'anode en argent s'effectue également par évaporation thermique sous vide (environs  $2.10^{-6}$  mbar) à travers un masque déterminant la géométrie des deux surfaces actives présentes sur un même substrat.

Lorsque cette étape est terminée, on enlève tous les matériaux entourant nos deux cellules afin d'éviter les surestimations des performances durant leurs caractérisations.

## ***Annexe C : Techniques de caractérisations des électrodes transparentes et des cellules OPV***

### ***C.1. Techniques de caractérisation des électrodes transparentes***

Dans le but d'étudier les performances optiques et électriques des électrodes transparentes et conductrices réalisées, deux grandeurs importantes sont recherchées : la résistance carrée ( $R_{\square}$ ) et la transmission optique (T). Elles sont obtenues à partir de la mesure de la conductivité par la technique des quatre pointes en ligne (en carré) et de la spectrométrie optique. De plus, nous avons évalué la morphologie des couches déposées par AFM (Atomic Force Microscopy) et par MEB (Microscope Electronique à Balayage).

#### ***C.1.1. Les propriétés optiques***

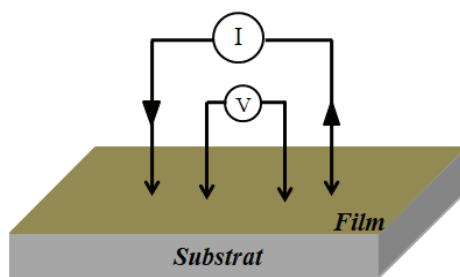
La transmission optique (T) des électrodes multicouches réalisées, exprimée en (%) a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible par réflexion (Cary 300 UV-VIS) entre 300 et 800 nm. La réflexion et l'absorption des couches actives fabriquées ont été mesurées également en utilisant le même spectrophotomètre.

#### ***C.1.2. Les propriétés électriques : résistance carrée $R_{\square}$***

La résistance carrée est un paramètre essentiel pour caractériser électriquement les électrodes réalisées. La résistance carrée est mesurée en utilisant la technique des quatre pointes en ligne présentée sur la **Figure II.5**, où les deux pointes extérieures injectent le courant dans la couche et les deux autres pointes permettent de mesurer la tension. La résistance carrée  $R_{\square}$  (en  $\Omega/\square$ ) est alors déterminée par la formule suivante :

$$R_{\square} = K \frac{V}{I} \quad (C.1)$$

Où  $R_{\square}$  est la résistance carrée (en  $\Omega/\square$ ), I est le courant injecté en (A), V est la tension mesurée (en V) et K est un coefficient qui dépend de la géométrie des pointes (ligne ou carré) ; le coefficient K vaut  $\pi/\log(2)$  pour un échantillon extrêmement mince ( $\leq 20\mu\text{m}$ ) et des pointes en ligne.



**Figure C.1 : Schéma de mesure de la résistance carrée par la technique des 4 pointes.**

### **C.1.3. Mesure des épaisseurs**

La mesure d'épaisseur des différentes couches des électrodes a été faite à l'aide d'un profilomètre mécanique (Bruker DektakXT). En fait, le principe de fonctionnement est basé sur l'utilisation d'une pointe fine (25  $\mu\text{m}$  de diamètre) qui balaye la surface de la couche analysée sur laquelle une rayure ou une marche est présente. L'équipement détermine la différence de hauteur entre deux niveaux.

### **C.1.4. Mesure AFM**

Afin d'étudier la morphologie de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy-CSI Nano-Observer) en mode non-contact. Le principe de fonctionnement de l'AFM est basé sur l'interaction entre la surface de l'échantillon à analyser et une pointe dont l'extrémité est de dimension atomique. La pointe est fixée sous un levier flexible. L'échantillon est posé sur une céramique piézo-électrique et on contrôle son déplacement dans les trois directions x, y et z. Lorsque l'échantillon est approché de la pointe, les forces d'interaction pointe/échantillon provoquent une déflexion du levier proportionnelle à l'intensité de la force. Un faisceau laser est réfléchi sur la face arrière du levier et dirigé sur une photodiode qui permet de mesurer cette déflexion. Ce principe de fonctionnement est représenté sur la **Figure C.2**.

Les données des images sont traitées à l'aide d'un logiciel appelé « Gwyddion » qui permet l'analyse des images (en 2D et 3D) et d'extraire des informations sur la rugosité des surfaces (RMS : Root Mean Square) tout en donnant une description de l'état des surfaces.

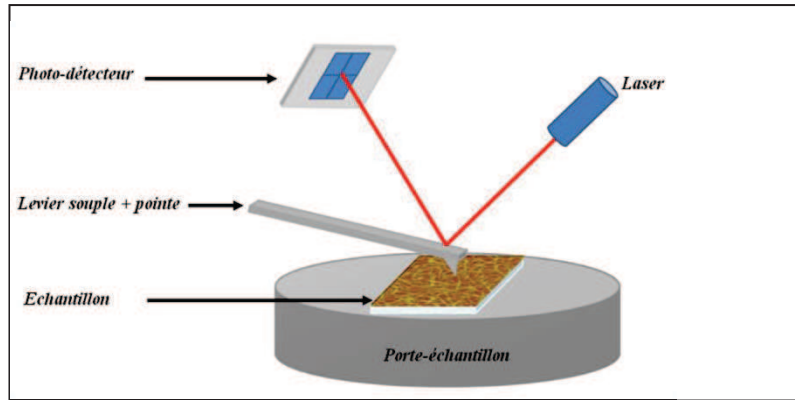


Figure C.2 : Schéma de principe de fonctionnement de l'AFM.

### C.1.5. Mesure KPFM

Le mode KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) est un mode spécial de l'AFM utilisé afin de mesurer les propriétés électriques telles que le travail de sortie de l'échantillon. Les mesures du travail de sortie ont été effectuées sur le même appareil utilisé que pour l'AFM. La mesure KPFM est basée sur le principe montré sur la **Figure C.3(a)**. En effet, lorsque deux matériaux avec des travaux de sortie différents sont mis en contact, les niveaux de Fermi s'alignent, ce qui conduit à la création d'une différence de potentiel entre eux. Ainsi un courant de même fréquence est créé tout en modulant temporellement la distance entre les surfaces des deux matériaux. Ce courant peut être nul dans le cas où la différence de potentiel appliquée est égale à la différence des travaux de sortie. Or, dans le cas où on connaît le travail de sortie d'un des deux matériaux (échantillon de référence), la mesure de la tension qui annule le courant permet de déduire le travail de sortie de l'échantillon à mesurer (**Figure C.3(b)**).

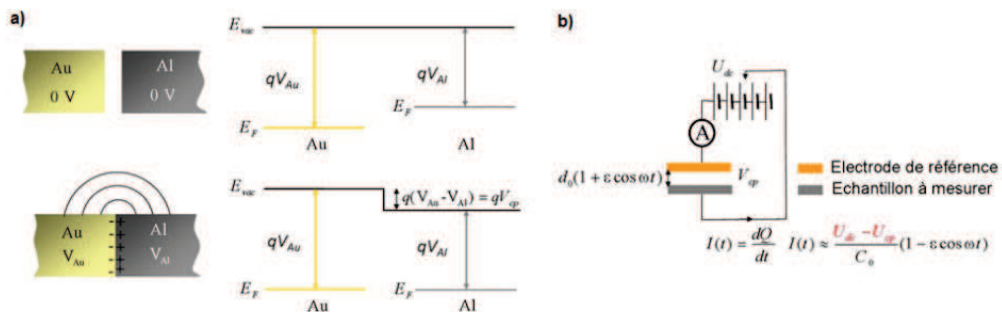


Figure C.3 : Représentation du principe de fonctionnement du travail de sortie par KPFM

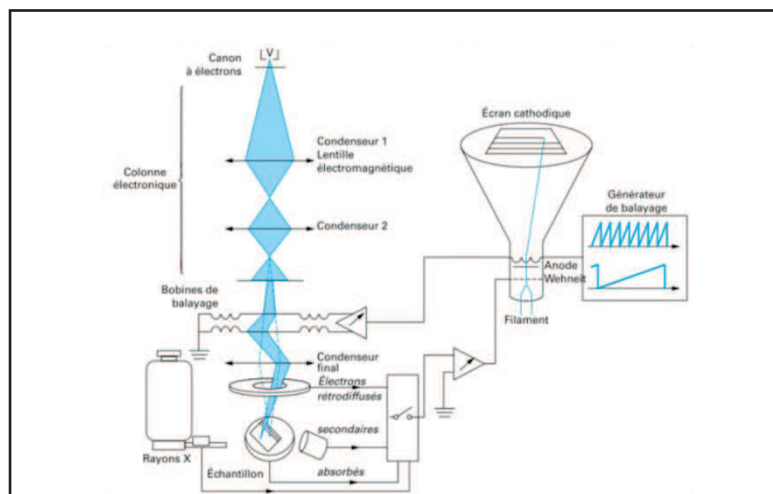
[221].

Par ailleurs, la mesure KPFM consiste à l'adaptation du principe de la sonde de Kelvin à l'AFM. En effet, la sonde KPFM effectue deux passages : le premier pour enregistrer la topographie de la surface et le deuxième pour mesurer la différence de potentiel entre la surface et la pointe [222].

### C.1.6. Mesure MEB

Les caractérisations MEB présentées dans ce manuscrit sont réalisées avec l'appareil JSM-7400F de Jeol. La microscopie électronique à balayage (MEB) ou (SEM pour Scanning Electron Microscopy) permet d'observer la topographie des surfaces. Elle est basée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'influence d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye l'échantillon et permet de former une image point par point. Des images tridimensionnelles de la surface observée sont obtenues, avec une résolution qui peut atteindre quelques nanomètres et une grande profondeur de champs [223]. Le principe de fonctionnement du MEB est présenté sur la **Figure C.4**.

De plus, le microscope électronique à balayage possède trois détecteurs : un pour les électrons rétrodiffusés, un autre pour les électrons secondaires et un troisième pour les photons "X". Les émissions non détectées sont mises à la terre où elles sont dissipées par effet Joule sur les parois de la chambre de l'échantillon.<sup>9</sup>



**Figure C.4: Schéma de principe du fonctionnement d'un Microscopie Electronique à Balayage [223].**

<sup>9</sup> [http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope\\_electronique\\_a\\_balayage](http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage)



## C.2. Techniques de caractérisation des cellules solaires

### C.2.1. Caractéristiques des cellules solaires :

Les caractéristiques électriques des cellules solaires sont évaluées à partir des mesures du courant en fonction de la tension. Dans l'obscurité, une cellule solaire polarisée par une tension  $V$  fonctionne comme une diode. La densité de courant en fonction de la tension (caractéristique  $J(V)$ ) suit l'équation de Shockley :

$$J = J_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (\text{C.2})$$

Où  $J_s$  est la densité de courant de saturation sous polarisation inverse,

$q$  la charge élémentaire,

$k$  la constante de Boltzmann,

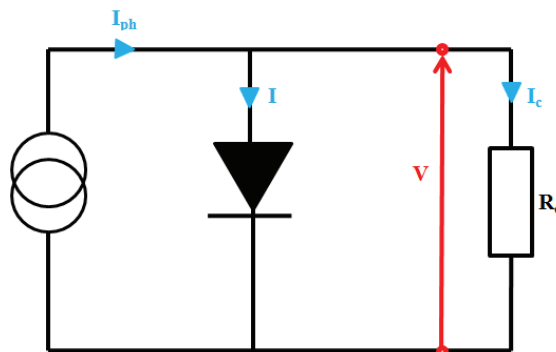
$T$  la température,

$n$  le facteur d'idéalité de la diode ( $n=1$  pour une diode idéale).

Sous illumination et en polarisant en tension, cette même cellule solaire fonctionne comme un générateur de courant en générant un photo-courant ( $I_{ph}$ ) inverse par rapport au comportement de la diode (de  $n$  vers  $p$  pour l'inorganique et de l'accepteur vers le donneur pour l'organique). L'équation (C.2) dans ce cas est modifiée sous la forme suivante :

$$J = J_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_{ph} \quad (\text{C.3})$$

Selon l'expression (C.3), la cellule solaire peut être présentée sous forme d'un circuit électrique équivalent. Elle est considérée comme un générateur de courant  $I_{ph}$  en parallèle avec une diode comme le montre la **Figure C.5**.



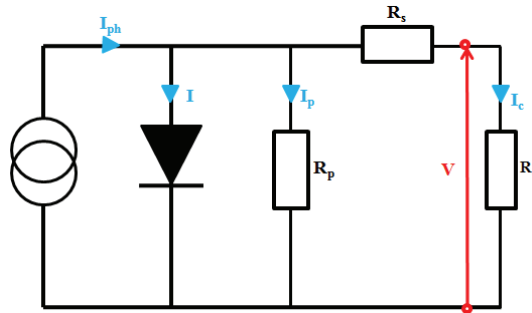
**Figure C.5: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale**

Néanmoins pour les dispositifs réels, les deux équations précédentes négligent les résistances de contacts entre la couche active et les électrodes et les pertes ohmiques. Par conséquent

deux résistances  $R_s$  (résistance série) et  $R_p$  (résistance parallèle) peuvent être ajoutées au schéma équivalent (**Figure C.6**), et l'équation est donnée sous la forme :

$$J = j_s \left[ \exp \left( \frac{q(V - jR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] - \frac{V - jR_s}{R_p} - j_{ph} \quad (C.4)$$

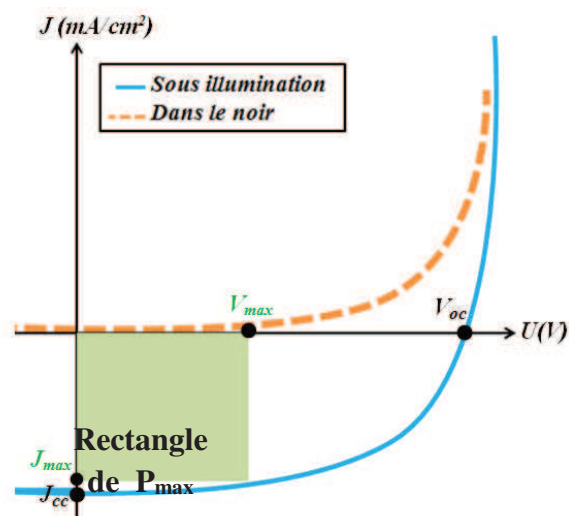
L'équation (C.4) indique que pour obtenir une densité de courant optimale, il faut que la résistance série  $R_s$  tende vers zéro et la résistance parallèle  $R_p$  tende vers l'infini.



**Figure C.6:** Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

### C.2.2. Les paramètres photovoltaïques :

Comme le montre la **Figure C.7**, la courbe caractéristique d'une cellule solaire sous illumination permet d'extraire différents paramètres photovoltaïques tels que la densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ), la tension de circuit-ouvert ( $V_{oc}$ ), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion de puissance ( $\eta$ ).



**Figure C.7:** Courbes caractéristiques  $J(V)$  dans le noir et sous illumination d'une cellule solaire organique.

- **La densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ) :**

$J_{cc}$  est la densité de courant photogénérée lorsque la tension  $V$  appliquée aux bornes du dispositif est nulle ( $V=0$ ). Ce paramètre dépend de l'intensité lumineuse, de la couche active (épaisseur, matériaux utilisés et leur absorption), ainsi que la mobilité des porteurs de charges. Il doit être maximal afin d'avoir un bon rendement de conversion de puissance.

- **La tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) :**

La tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  est définie lorsque la cellule solaire est en circuit-ouvert donc le courant généré est nul ( $J=0$ ) ; par conséquent, la puissance est nulle à cette tension. La tension  $V_{oc}$  dépend principalement de la différence entre le niveau d'énergie de la LUMO du matériau accepteur et de la HOMO du donneur [169], [224], [225]. Ce paramètre est influencé par le type de la cellule, la nature des matériaux utilisés dans la couche active et du contact entre les électrodes et la couche active.

- **Le facteur de forme (Fill Factor :  $FF$ ) :**

Le facteur de forme est un paramètre indiquant la qualité de la cellule. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule  $P_{max}$  et le produit  $J_{cc} \times V_{oc}$ . La puissance maximale fournie par la cellule s'exprime par la formule :  $P_{max} = J_{max} \times V_{max}$  (rectangle vert sur la **Figure C.7**). Le facteur de forme s'écrit donc :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{cc}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{cc}}$$

Afin de s'accorder au comportement d'une diode idéale, il faut que le facteur de forme soit optimum (cas limite  $FF = 1$ ). Le facteur de forme est influencé par les recombinaisons, la résistance série ( $R_s$ ) et la résistance shunt ( $R_{sh}$ ) en modifiant  $J_{cc}$  et  $V_{oc}$  [169], [224], [225].

- **Le rendement de conversion de puissance ( $\eta$ ) :**

Le rendement de conversion de puissance  $\eta$  est le paramètre essentiel d'une cellule solaire ; il donne une idée sur son efficacité. Il est défini comme le rapport entre la puissance fournie par la cellule et la puissance lumineuse incidente.

$$\eta = \frac{J_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times J_{cc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

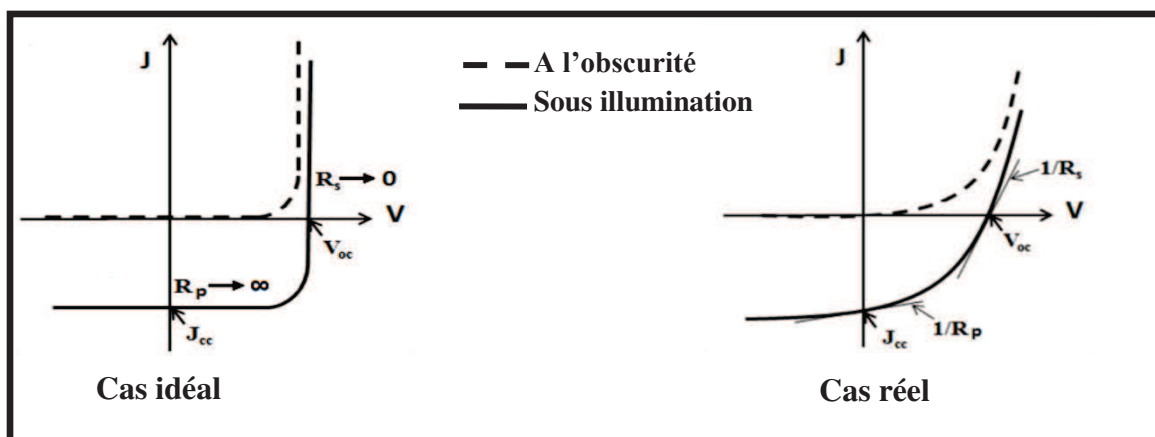
où  $P_{in}$  est la puissance incidente généralement utilisée pour tester les cellules correspondant à  $100 \text{ mW/cm}^2$  avec un rayonnement standard AM1.5.

▪ **Les résistances série ( $R_s$ ) et parallèle  $R_p$  ( $R_{sh}$ ) :**

La résistance série  $R_s$  et parallèle  $R_p$  ( $R_{sh}$ ) donnent une évaluation des imperfections de la diode dans le cas réel de la cellule, alors que dans le cas idéal  $R_s=0$  et  $R_p \rightarrow \infty$ . La résistance série  $R_s$  comprend la résistance propre au matériau semi-conducteur, les résistances de contact (interfaces, électrodes). Elle varie selon la distance parcourue par les porteurs ( $R_s$  augmente dans le cas des couches épaisses). Ce paramètre est déterminé à partir de la courbe  $J(V)$  sous éclaircissement, il est obtenu en calculant l'inverse de la pente ( $1/R_s$ ) de la caractéristique  $J(V)$  lorsque  $V=V_{oc}$  et il doit tendre vers zéro pour améliorer le facteur de forme FF (**Figure C.8**). C'est un paramètre qui évolue en fonction des électrodes transparentes choisies et de la surface de la cellule.

Quant à la résistance parallèle  $R_p$ , elle est introduite afin de tenir compte des recombinaisons des porteurs, des fuites associées à l'inhomogénéité géométriques des couches et des effets de bords. Sa valeur est extraite également de la courbe  $J(V)$  sous illumination en calculant la pente de la caractéristique au point  $V=0$  (**Figure C.8**). Ce paramètre doit tendre vers l'infini pour des performances optimales de la cellule.

Finalement, les performances optimales d'une cellule solaire dépendent des résistances, donc pour améliorer le FF (et ainsi le  $\eta$ ), il faut que  $R_s \ll R_p$ . Les deux résistances sont données en  $\Omega/\text{cm}^2$ .



**Figure C.8: Représentation des résistances série et parallèle dans le cas réel et idéal.**

▪ **Le rendement quantique externe :**

Une autre caractérisation essentielle des dispositifs photovoltaïques est le rendement quantique (EQ: Quantum Efficiency) nommé aussi IPCE (Incident Photon to Current Efficiency). Il existe 2 formulations : le rendement de conversion externe (External Quantum

Efficiency EQE) et le rendement de conversion interne (Internal Quantum Efficiency IQE). L'EQE permet de déterminer le nombre de charges collectées par rapport au nombre de photons incidents en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . L'IQE dépend de l'absorption dans la couche active de la cellule en fonction de la longueur d'onde. A une longueur d'onde définie, l'EQE présente le rapport entre le nombre d'électrons générés ( $n_e$ ) et le nombre de photons incidents ( $n_{ph}$ ) et il est donné par la formule suivante :

$$EQE(\lambda) = \frac{n_e(\lambda)}{n_{ph}(\lambda)} = \frac{J_{cc}(\lambda)/e}{P_i(\lambda)/(\frac{hc}{\lambda})}$$

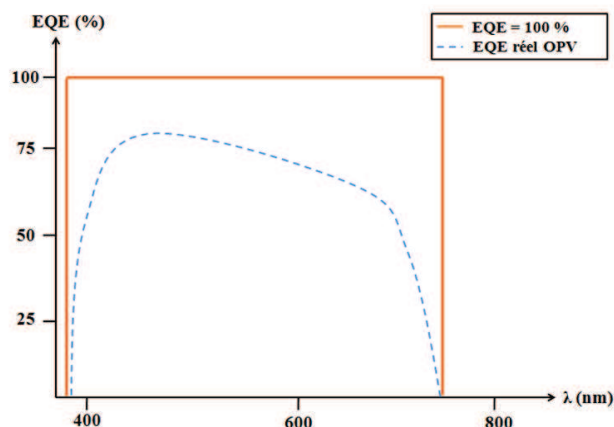
Où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière et  $e$  la charge électrique. Si on remplace ces trois constantes par leurs valeurs numériques, l'EQE s'écrit de la façon suivante :

$$EQE(\lambda) = 1240 \times \frac{J_{cc}(\lambda)}{P_i(\lambda) \times \lambda}$$

Avec  $P_i$  exprimée en  $W/cm^2$ ,  $J_{cc}$  en  $mA/cm^2$  et  $\lambda$  en nm. L'IQE est alors calculé via :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{(1 - Reflexion - Transmission)}$$

L'EQE est influencé par le nombre de recombinaisons de charges qui conduisent à limiter leur collecte par les électrodes. Il est également fonction du degré de transparence de l'électrode utilisée qui est le premier responsable de la quantité de la lumière arrivant à la couche active. La **Figure C.9** montre un exemple de courbe d'EQE où le signal carré en orange représente le cas idéal de la conversion totale des photons incidents en charges collectées.

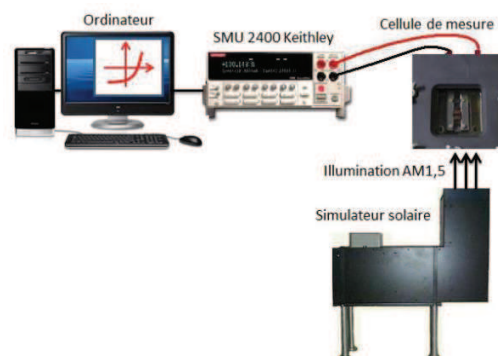


**Figure C.9:** Représentation d'un exemple de courbes de rendement quantique pour une cellule OPV (cas réel et cas idéal).

### C.2.3. Techniques de caractérisation des cellules solaires

#### ★ Caractérisation $J(V)$

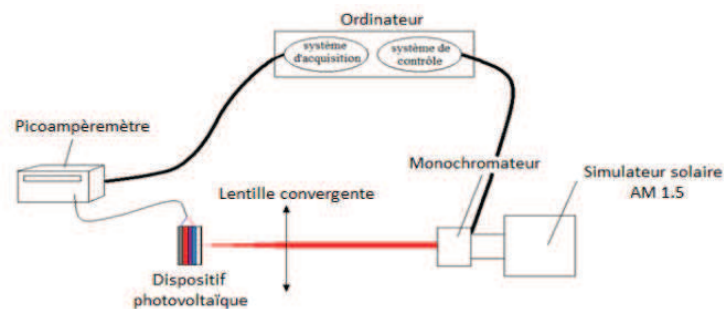
Une fois les cellules fabriquées, les paramètres photovoltaïques de chaque cellule sont déterminés en traçant la caractéristique densité de courant en fonction de la tension  $J(V)$  sous illumination en boîte à gant ou à l'air ambiant. Pour cela, les échantillons sont placés dans un boîtier de mesure où il y a des pointes qui permettent une prise de contact. Ce boîtier est relié à une unité source/mesure (SMU 2400 Keithley) permettant de balayer une gamme de tension via une interface automatisée en utilisant Labview et de mesurer le courant tout en remontant à la densité de courant via la connaissance de la surface active de la cellule. Avec nos échantillons, on réalise deux cellules (deux pixels). Afin de passer d'une cellule à l'autre, on utilise un interrupteur « Switch » sans la nécessité de déplacer le dispositif. Pour les études faites dans cette thèse, les cellules sont caractérisées de -1,5 à 1,5 V avec un pas de 0,025V. Pour les mesures sous illumination, la lumière incidente est fournie par un simulateur solaire Solar Cell Test KHS dont l'intensité lumineuse est réglable en utilisant une cellule de référence en silicium. L'éclairement incident de référence doit correspondre au spectre solaire AM1.5 avec une intensité de  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Afin de prendre en compte l'écart entre le spectre du simulateur solaire et le spectre standard AM1.5, on utilise un facteur de correction qu'on calcule appelé « mismatch factor ». La courbe  $J(V)$  mesurée permet de déterminer les principaux paramètres photovoltaïques cités précédemment (FF,  $V_{oc}$ ,  $J_{cc}$  et le rendement  $\eta$ ). Elle permet également l'évaluation d'une façon approximative des résistances série  $R_s$  et parallèle  $R_{sh}$  de la cellule. Le banc de caractérisation des cellules solaires réalisées dans ce manuscrit est montré sur la **Figure C.10**[219]



**Figure C.10 : Représentation du banc de mesure de la caractéristique  $J(V)$  et des paramètres photovoltaïques [219].**

### ★ *Caractérisation d'IPCE*

La mesure d'EQE (IPCE) permet d'obtenir la réponse optique de la cellule à chaque longueur d'onde  $\lambda$  et ainsi de quantifier la proportion des photons convertis en électrons à chaque  $\lambda$ . Le principe de la mesure d'EQE est montré sur la **Figure C.11**. Le faisceau issu de la source est collimaté et monochromatisé à l'aide d'un monochromateur avant d'être focalisé sur la cellule par une lentille convergente. Enfin, le signal électrique photogénéré par la cellule à la longueur d'onde  $\lambda$  est mesuré par un picoampèremètre et retransmis à nouveau au système d'acquisition. Le logiciel utilisé pour cette mesure est programmé en Labview permettant ainsi de faire un balayage en longueur d'onde afin d'obtenir la courbe  $IPCE = f(\lambda)$ .



**Figure C.11** : Représentation du banc de mesure d'IPCE [226].



## Références bibliographiques

- [1] E. Becquerel, “Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques,” *CR Acad. Sci.*, vol. 9, pp. 145–149, 1839.
- [2] A. Einstein, “On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light,” *Ann. Phys.*, pp. 1–18, 1905.
- [3] G. Raisbeck, “Solar battery,” *Sci. Am.:(United States)*, vol. 193, 1955.
- [4] M. A. Green, “Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential,” *Sol. energy*, vol. 74, no. 3, pp. 181–192, 2003.
- [5] A. F. B. Braga, S. P. Moreira, P. R. Zampieri, J. M. G. Bacchin, and P. R. Mei, “New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review,” *Sol. energy Mater. Sol. cells*, vol. 92, no. 4, pp. 418–424, 2008.
- [6] J. Ramanujam and A. Verma, “Photovoltaic properties of a-Si: H films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition: a review,” *Mater. Express*, vol. 2, no. 3, pp. 177–196, 2012.
- [7] X. Wu, “High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells,” *Sol. energy*, vol. 77, no. 6, pp. 803–814, 2004.
- [8] M. Kaelin, D. Rudmann, and A. N. Tiwari, “Low cost processing of CIGS thin film solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 749–756, 2004.
- [9] J. Y. Kim *et al.*, “Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing,” *Science (80-. )*, vol. 317, no. 5835, pp. 222–225, 2007.
- [10] V. Shrotriya, E. H.-E. Wu, G. Li, Y. Yao, and Y. Yang, “Efficient light harvesting in multiple-device stacked structure for polymer solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 6, p. 64104, 2006.
- [11] Z. Xiao *et al.*, “Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 101, pp. 1–38, 2016.
- [12] M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 145–153, 2003.
- [13] N. F. Montcada *et al.*, “High open circuit voltage in efficient thiophene-based small molecule solution processed organic solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 14, no. 11, pp. 2826–2832, 2013.
- [14] P. Vanlaeke *et al.*, “P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics,” *Sol. energy Mater. Sol. cells*, vol. 90, no. 14, pp. 2150–2158, 2006.
- [15] H. Spanggaard and F. C. Krebs, “A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no. 2–3, pp. 125–146, 2004.
- [16] C. J. Brabec, “Organic photovoltaics: Technology and market,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no. 2–3, pp. 273–292, 2004.
- [17] Z. Zheng *et al.*, “Over 11% efficiency in tandem polymer solar cells featured by a low-band-gap polymer with fine-tuned properties,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 25, pp. 5133–5138, 2016.
- [18] P. M. Beaujuge, C. M. Amb, and J. R. Reynolds, “Spectral engineering in  $\pi$ -conjugated polymers with intramolecular donor-acceptor interactions,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 11, pp. 1396–1407, 2010.
- [19] A. Köhler and H. Bässler, *Electronic processes in organic semiconductors: An introduction*. John Wiley & Sons, 2015.
- [20] D. Wöhrle and D. Meissner, “Organic solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 129–

- 138, 1991.
- [21] A. Moliton, *Optoélectronique moléculaire et polymère: des concepts aux composants*. Springer, 2003.
- [22] B. Walker, C. Kim, and T.-Q. Nguyen, “Small molecule solution-processed bulk heterojunction solar cells,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 470–482, 2010.
- [23] C. Deibel and V. Dyakonov, “Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 73, no. 9, p. 96401, 2010.
- [24] J.-M. Nunzi, “Organic photovoltaic materials and devices,” *Comptes rendus-Physique*, vol. 4, no. 3, pp. 523–542, 2002.
- [25] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, “Organic solar cells: An overview,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 7, pp. 1924–1945, 2004.
- [26] J. Frenkel, “Some remarks on the theory of the photoelectric effect,” *Phys. Rev.*, vol. 38, no. 2, p. 309, 1931.
- [27] G. H. Wannier, “The structure of electronic excitation levels in insulating crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 52, no. 3, p. 191, 1937.
- [28] C. Kittel, “Physique de l’état solide, Dunod Université,” ISBN 2-04-010611-1, 1983.
- [29] A. K. Ghosh and T. Feng, “Merocyanine organic solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 12, pp. 5982–5989, 1978.
- [30] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, and R. A. Pascal Jr, “Charge-separation energy in films of  $\pi$ -conjugated organic molecules,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 327, no. 3, pp. 181–188, 2000.
- [31] S. F. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey, and D. D. C. Bradley, “Direct determination of the exciton binding energy of conjugated polymers using a scanning tunneling microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 5, p. 1082, 1998.
- [32] R. Kersting *et al.*, “Ultrafast field-induced dissociation of excitons in conjugated polymers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 10, p. 1440, 1994.
- [33] I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas, and V. Sundström, “Excited state and charge photogeneration dynamics in conjugated polymers.” ACS Publications, 2007.
- [34] P. E. Shaw, A. Ruseckas, and I. D. W. Samuel, “Exciton diffusion measurements in poly (3-hexylthiophene),” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 18, pp. 3516–3520, 2008.
- [35] J. J. M. Halls *et al.*, “Charge-and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: A joint experimental and theoretical study,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 8, p. 5721, 1999.
- [36] V. Lemaire, M. Steel, D. Beljonne, J.-L. Brédas, and J. Cornil, “Photoinduced charge generation and recombination dynamics in model donor/acceptor pairs for organic solar cell applications: a full quantum-chemical treatment,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 16, pp. 6077–6086, 2005.
- [37] L. J. A. Koster, V. D. Mihaileti, and P. W. M. Blom, “Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 9, p. 93511, 2006.
- [38] M. C. Scharber *et al.*, “Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—Towards 10% energy-conversion efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, 2006.
- [39] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986.
- [40] P. Peumans and S. R. Forrest, “Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C 60 photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 1, pp. 126–128, 2001.
- [41] N. S. Sariciftci *et al.*, “Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions:

- Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 6, pp. 585–587, 1993.
- [42] A. L. Ayzner, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, and B. J. Schwartz, “Reappraising the need for bulk heterojunctions in polymer– fullerene photovoltaics: the role of carrier transport in all-solution-processed P3HT/PCBM bilayer solar cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 46, pp. 20050–20060, 2009.
- [43] D. Kekuda, H.-S. Lin, M. C. Wu, J.-S. Huang, K.-C. Ho, and C.-W. Chu, “The effect of solvent induced crystallinity of polymer layer on poly (3-hexylthiophene)/C 70 bilayer solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 2, pp. 419–422, 2011.
- [44] Z. El Jouad, M. Morsli, G. Louarn, L. Cattin, M. Addou, and J. C. Bernède, “Improving the efficiency of subphthalocyanine based planar organic solar cells through the use of MoO<sub>3</sub>/CuI double anode buffer layer,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 429–435, 2015.
- [45] T. J. Savenije, J. M. Warman, and A. Goossens, “Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 287, no. 1, pp. 148–153, 1998.
- [46] S. R. Scully and M. D. McGehee, “Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 3, p. 34907, 2006.
- [47] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, “Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 7, pp. 3693–3723, 2003.
- [48] M. Theander *et al.*, “Photoluminescence quenching at a p o l y t h i o p h e n e/C 60 heterojunction,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 19, p. 12957, 2000.
- [49] J. J. M. Halls *et al.*, “Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks,” *Nature*, vol. 376, no. 6540, pp. 498–500, 1995.
- [50] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, “Plastic solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 15–26, 2001.
- [51] G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, “Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 25, pp. 3422–3424, 1994.
- [52] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, “Effects of postproduction treatment on plastic solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 85–88, 2003.
- [53] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, and J. R. Durrant, “Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly (3-hexylthiophene) and soluble fullerene,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 6, p. 63502, 2005.
- [54] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, “Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 10, pp. 1617–1622, 2005.
- [55] M. Reyes-Reyes *et al.*, “Meso-structure formation for enhanced organic photovoltaic cells,” *Org. Lett.*, vol. 7, no. 26, pp. 5749–5752, 2005.
- [56] K. Kim, J. Liu, M. A. G. Namboothiry, and D. L. Carroll, “Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 16, p. 163511, 2007.
- [57] Z. He *et al.*, “Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 40, pp. 4636–4643, 2011.
- [58] J. You *et al.*, “Metal oxide nanoparticles as an electron-transport layer in high-performance and stable inverted polymer solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 38, pp. 5267–5272, 2012.

- [59] G. Namkoong, J. Kong, M. Samson, I.-W. Hwang, and K. Lee, “Active layer thickness effect on the recombination process of PCDTBT: PC 71 BM organic solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 14, no. 1, pp. 74–79, 2013.
- [60] S. Ben Dkhil *et al.*, “Toward High-Temperature Stability of PTB7-Based Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Fullerene Size and Solvent Additive,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 201601486, pp. 1–11, 2016.
- [61] S. Kirchmeyer and K. Reuter, “Scientific importance, properties and growing applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene),” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 21, pp. 2077–2088, 2005.
- [62] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, “Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 40, pp. 5408–5427, 2012.
- [63] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, and P. Denk, “Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 7, pp. 1288–1290, 2002.
- [64] A. Colsmann, J. Junge, T. Wellinger, C. Kayser, and U. Lemmer, “Optimization of electron transport and cathode materials for efficient organic solar cells,” in *Proc. of SPIE Vol*, 2006, vol. 6192, pp. 619220–619221.
- [65] S. Ben Dkhil *et al.*, “Interplay of Optical, Morphological, and Electronic Effects of ZnO Optical Spacers in Highly Efficient Polymer Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 18, pp. 1–12, 2014.
- [66] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, and F. C. Krebs, “Stability of polymer solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 580–612, 2012.
- [67] G. Wantz *et al.*, “Correlation between the Indium Tin Oxide morphology and the performances of polymer light-emitting diodes,” *Thin Solid Films*, vol. 485, no. 1, pp. 247–251, 2005.
- [68] K. Ellmer, “Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes,” *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 12, pp. 809–817, 2012.
- [69] J. G. Tait *et al.*, “Spray coated high-conductivity PEDOT: PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 110, pp. 98–106, 2013.
- [70] S. Na, S. Kim, J. Jo, and D. Kim, “Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 4061–4067, 2008.
- [71] S.-I. Na *et al.*, “Fully spray-coated ITO-free organic solar cells for low-cost power generation,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 8, pp. 1333–1337, 2010.
- [72] Y. Zhou, H. Cheun, S. Choi, W. J. Potscavage Jr, C. Fuentes-Hernandez, and B. Kippelen, “Indium tin oxide-free and metal-free semitransparent organic solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 15, p. 223, 2010.
- [73] N. O. Weiss *et al.*, “Graphene: an emerging electronic material,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 43, pp. 5782–5825, 2012.
- [74] G. Jo, M. Choe, S. Lee, W. Park, Y. H. Kahng, and T. Lee, “The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 11, p. 112001, 2012.
- [75] K. S. Kim *et al.*, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” *Nature*, vol. 457, no. 7230, p. 706, 2009.
- [76] D. S. Hecht and R. B. Kaner, “Solution-processed transparent electrodes,” *MRS Bull.*, vol. 36, no. 10, pp. 749–755, 2011.
- [77] S. Bae *et al.*, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent



- electrodes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, 2010.
- [78] J. Van De Lagemaat *et al.*, “Organic solar cells with carbon nanotubes replacing In 2 O 3: Sn as the transparent electrode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 23, p. 233503, 2006.
- [79] E. Kymakis, E. Stratakis, and E. Koudoumas, “Integration of carbon nanotubes as hole transport electrode in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24, pp. 8598–8600, 2007.
- [80] S. Kim, J. Yim, X. Wang, D. D. C. Bradley, S. Lee, and J. C. deMello, “Spin-and Spray-Deposited Single-Walled Carbon-Nanotube Electrodes for Organic Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 14, pp. 2310–2316, 2010.
- [81] C. J. M. Emmott, A. Urbina, and J. Nelson, “Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 97, pp. 14–21, 2012.
- [82] M. Kang and L. J. Guo, “Nanoimprinted semitransparent metal electrodes and their application in organic light-emitting diodes,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 10, pp. 1391–1396, 2007.
- [83] J. Van De Groep, P. Spinelli, and A. Polman, “Transparent conducting silver nanowire networks,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3138–3144, 2012.
- [84] M. Neophytou, E. Georgiou, M. M. Fyrillas, and S. A. Choulis, “Two step sintering process and metal grid design optimization for highly efficient ITO free organic photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 1–7, 2014.
- [85] L. Hu, H. S. Kim, J.-Y. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, “Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2955–2963, 2010.
- [86] A. R. Rathmell, S. M. Bergin, Y. Hua, Z. Li, and B. J. Wiley, “The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 32, pp. 3558–3563, 2010.
- [87] H. Wu *et al.*, “Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 4242–4248, 2010.
- [88] P. E. Lyons *et al.*, “High-performance transparent conductors from networks of gold nanowires,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 24, pp. 3058–3062, 2011.
- [89] S. De *et al.*, “Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 7, pp. 1767–1774, 2009.
- [90] S. Coskun, E. S. Ates, and H. E. Unalan, “Optimization of silver nanowire networks for polymer light emitting diode electrodes,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 12, p. 125202, 2013.
- [91] J. Krantz, M. Richter, S. Spallek, E. Spiecker, and C. J. Brabec, “Solution-processed metallic nanowire electrodes as indium tin oxide replacement for thin-film solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 24, pp. 4784–4787, 2011.
- [92] M. Song, J.-K. Kim, S.-Y. Yang, and J.-W. Kang, “Solution-processed silver nanowires as a transparent conducting electrode for air-stable inverted organic solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 573, pp. 14–17, 2014.
- [93] S.-B. Kang, Y.-J. Noh, S.-I. Na, and H.-K. Kim, “Brush-painted flexible organic solar cells using highly transparent and flexible Ag nanowire network electrodes,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 152–157, 2014.
- [94] Y. Zhao, W. Zou, H. Li, K. Lu, W. Yan, and Z. Wei, “Large-area, flexible polymer solar cell based on silver nanowires as transparent electrode by roll-to-roll printing,” *Chinese J. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 261–268, 2017.
- [95] W. Gaynor, G. F. Burkhard, M. D. McGehee, and P. Peumans, “Smooth nanowire/polymer composite transparent electrodes,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 26, pp.

- 2905–2910, 2011.
- [96] T. Tokuno *et al.*, “Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature,” *Nano Res.*, vol. 4, no. 12, pp. 1215–1222, 2011.
- [97] T. C. Hauger, S. M. I. Al-Rafia, and J. M. Buriak, “Rolling silver nanowire electrodes: simultaneously addressing adhesion, roughness, and conductivity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 23, pp. 12663–12671, 2013.
- [98] C.-H. Chung, T.-B. Song, B. Bob, R. Zhu, and Y. Yang, “Solution-processed flexible transparent conductors composed of silver nanowire networks embedded in indium tin oxide nanoparticle matrices,” *Nano Res.*, vol. 5, no. 11, pp. 805–814, 2012.
- [99] S. Vedraïne, A. El Hajj, P. Torchio, and B. Lucas, “Optimized ITO-free tri-layer electrode for organic solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 14, no. 4, pp. 1122–1129, 2013.
- [100] Y.-S. Park *et al.*, “Comparative investigation of transparent ITO/Ag/ITO and ITO/Cu/ITO electrodes grown by dual-target DC sputtering for organic photovoltaics,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 7, pp. H588–H594, 2009.
- [101] M. Chakaroun, “Evaluation de nouveaux concepts d’encapsulation des cellules solaires organiques pour l’amélioration de leur durée de vie.” Limoges, 2010.
- [102] A. Kim, Y. Won, K. Woo, C.-H. Kim, and J. Moon, “Highly transparent low resistance ZnO/Ag nanowire/ZnO composite electrode for thin film solar cells,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1081–1091, 2013.
- [103] J.-H. Lee, H.-S. Shin, Y.-J. Noh, S.-I. Na, and H.-K. Kim, “Brush painting of transparent PEDOT/Ag nanowire/PEDOT multilayer electrodes for flexible organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 114, pp. 15–23, 2013.
- [104] A. El Hajj, B. Lucas, M. Chakaroun, R. Antony, B. Ratier, and M. Aldissi, “Optimization of ZnO/Ag/ZnO multilayer electrodes obtained by Ion Beam Sputtering for optoelectronic devices,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 14, pp. 4666–4668, 2012.
- [105] H.-K. Park, J.-W. Kang, S.-I. Na, D.-Y. Kim, and H.-K. Kim, “Characteristics of indium-free GZO/Ag/GZO and AZO/Ag/AZO multilayer electrode grown by dual target DC sputtering at room temperature for low-cost organic photovoltaics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 11, pp. 1994–2002, 2009.
- [106] Y. S. Jung, Y. S. Park, K. H. Kim, and W.-J. Lee, “Properties of AZO/Ag/AZO multilayer thin film deposited on polyethersulfone substrate,” *Trans. Electr. Electron. Mater.*, vol. 14, no. 1, pp. 9–11, 2013.
- [107] H. W. Choi, N. D. Theodore, and T. L. Alford, “ZnO–Ag–MoO<sub>3</sub> transparent composite electrode for ITO-free, PEDOT: PSS-free bulk-heterojunction organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 446–450, 2013.
- [108] A. Bou, P. Torchio, D. Barakel, F. Thierry, P.-Y. Thoulon, and M. Ricci, “Numerical and experimental study of SnO<sub>x</sub>| Ag| SnO<sub>x</sub> multilayer as indium-free transparent electrode for organic solar cells,” in *Proc. of SPIE Vol.*, 2014, vol. 8987, pp. 898701–898706.
- [109] L. Peres, A. Bou, D. Barakel, and P. Torchio, “ZnS| Ag| TiO<sub>2</sub> multilayer electrodes with broadband transparency for thin film solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 66, pp. 61057–61063, 2016.
- [110] L. Cattin, J. C. Bernède, and M. Morsli, “Toward indium-free optoelectronic devices: Dielectric/metal/dielectric alternative transparent conductive electrode in organic photovoltaic cells,” *Phys. status solidi*, vol. 210, no. 6, pp. 1047–1061, 2013.
- [111] K. Jeon, H. Youn, S. Kim, S. Shin, and M. Yang, “Fabrication and characterization of WO<sub>3</sub>/Ag/WO<sub>3</sub> multilayer transparent anode with solution-processed WO<sub>3</sub> for polymer light-emitting diodes,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 253, 2012.
- [112] A. Bou *et al.*, “Optical role of the thin metal layer in a TiO<sub>x</sub>/Ag/TiO<sub>x</sub> transparent and conductive electrode for organic solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 109, pp. 108034–

- 108044, 2016.
- [113] J. Ajuria, I. Ugarte, W. Cambarau, I. Etxebarria, R. Tena-Zaera, and R. Pacios, “Insights on the working principles of flexible and efficient ITO-free organic solar cells based on solution processed Ag nanowire electrodes,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 102, pp. 148–152, 2012.
- [114] M. Song *et al.*, “Highly flexible and transparent conducting silver nanowire/ZnO composite film for organic solar cells,” *Nano Res.*, vol. 7, no. 9, pp. 1370–1379, 2014.
- [115] A. R. Madaria, A. Kumar, F. N. Ishikawa, and C. Zhou, “Uniform, highly conductive, and patterned transparent films of a percolating silver nanowire network on rigid and flexible substrates using a dry transfer technique,” *Nano Res.*, vol. 3, no. 8, pp. 564–573, 2010.
- [116] R. Zhu *et al.*, “Fused silver nanowires with metal oxide nanoparticles and organic polymers for highly transparent conductors,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9877–9882, 2011.
- [117] M. Chalh, S. Vedraine, B. Lucas, and B. Ratier, “Plasmonic Ag nanowire network embedded in zinc oxide nanoparticles for inverted organic solar cells electrode,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 152, 2016.
- [118] C. Brabec and J. Hauch, “Semitransparent multilayer electrode.” Google Patents, Dec-2006.
- [119] K.-H. Choi, J. Kim, Y.-J. Noh, S.-I. Na, and H.-K. Kim, “Ag nanowire-embedded ITO films as a near-infrared transparent and flexible anode for flexible organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 110, pp. 147–153, 2013.
- [120] J.-A. Jeong and H.-K. Kim, “Ag nanowire percolating network embedded in indium tin oxide nanoparticles for printable transparent conducting electrodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 7, p. 71906, 2014.
- [121] K.-W. Seo, J.-H. Lee, H.-J. Kim, H.-K. Kim, and S.-I. Na, “Highly transparent and flexible InTiO/Ag nanowire/InTiO films for flexible organic solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 3, p. 31911, 2014.
- [122] Q. Huang *et al.*, “Highly thermostable, flexible, transparent, and conductive films on polyimide substrate with an AZO/AgNW/AZO structure,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 7, pp. 4299–4305, 2015.
- [123] L. E. Scriven, “Physics and applications of dip coating and spin coating,” *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 121, 1988.
- [124] G. Haacke, “New figure of merit for transparent conductors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 9, pp. 4086–4089, 1976.
- [125] R. E. Glover III and M. Tinkham, “Conductivity of Superconducting Films for Photon Energies between 0.3 and 4 0 k T c,” *Phys. Rev.*, vol. 108, no. 2, p. 243, 1957.
- [126] S. De, P. J. King, P. E. Lyons, U. Khan, and J. N. Coleman, “Size effects and the problem with percolation in nanostructured transparent conductors,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7064–7072, 2010.
- [127] M. Dressel and G. Grüner, “Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter.” AAPT, 2002.
- [128] G. Laurans, “Electrode transparente en nanofils d’argent : intégration dans les cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat souple,” 2016.
- [129] S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, and W. J. Blau, “Boland J Jand Coleman J N,” *Silver nanowire networks as flexible, transparent, Conduct. Film. Extrem. high DC to Opt. Conduct. ratios*, vol. 3, no. 7, pp. 1767–1774, 2009.
- [130] L. Hu, H. Wu, and Y. Cui, “Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes,” *MRS Bull.*, vol. 36, no. 10, pp. 760–765, 2011.



- [131] Á. Pekker and K. Kamaras, “A general figure of merit for thick and thin transparent conductive carbon nanotube coatings,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 5, p. 54318, 2010.
- [132] C. Mayousse, “Élaboration d’électrodes transparentes souples à base de nanofils métalliques.” Grenoble, 2014.
- [133] E. Muchuweni, T. S. Sathiaraj, and H. Nyakoty, “Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications,” *Heliyon*, vol. 3, no. 4, p. e00285, 2017.
- [134] Z. Song *et al.*, “Characterization of optical properties of ZnO nanoparticles for quantitative imaging of transdermal transport,” *Biomed. Opt. Express*, vol. 2, no. 12, pp. 3321–3333, 2011.
- [135] R. C. Weast, M. J. Astle, and W. H. Beyer, *CRC handbook of chemistry and physics*, vol. 1990. CRC press, Boca raton FL, 1989.
- [136] S. S. Shinde, P. S. Shinde, Y. W. Oh, D. Haranath, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, “Structural, optoelectronic, luminescence and thermal properties of Ga-doped zinc oxide thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 24, pp. 9969–9976, 2012.
- [137] J. Lee, D. Lee, D. Lim, and K. Yang, “Structural, electrical and optical properties of ZnO: Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6094–6098, 2007.
- [138] D. Taïnoff, “Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO.” Université Claude Bernard-Lyon I, 2009.
- [139] M. Raïssi, S. Vedraïne, R. Garuz, T. Trigaud, and B. Ratier, “Solution processed cathode and interconnecting layer of silver nanowires in an efficient inverted tandem organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 160, pp. 494–502, 2017.
- [140] F. S. F. Morgenstern *et al.*, “Ag-nanowire films coated with ZnO nanoparticles as a transparent electrode for solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 18, p. 242, 2011.
- [141] T. Stubhan *et al.*, “Overcoming interface losses in organic solar cells by applying low temperature, solution processed aluminum-doped zinc oxide electron extraction layers,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 19, pp. 6004–6009, 2013.
- [142] H. Liu *et al.*, “Efficient and ultraviolet durable inverted organic solar cells based on an aluminum-doped zinc oxide transparent cathode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 4, p. 135\_1, 2013.
- [143] X. Chen, W. Guan, G. Fang, and X. Z. Zhao, “Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO: Al thin films prepared by pulsed laser deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 5, pp. 1561–1567, 2005.
- [144] Y. Igasaki and H. Saito, “Substrate temperature dependence of electrical properties of ZnO: Al epitaxial films on sapphire (1210),” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 4, pp. 2190–2195, 1991.
- [145] J. F. Chang and M.-H. Hon, “The effect of deposition temperature on the properties of Al-doped zinc oxide thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 386, no. 1, pp. 79–86, 2001.
- [146] J. H. Park, J. M. Shin, S. Cha, J. W. Park, S. Jeong, “Deposition-temperature effects on AZO thin films prepared by RF magnetron sputtering and their physical properties,” *Journal-Korean Phys. Soc.*, vol. 49, p. S584, 2006.
- [147] U. D. E. Limoges, “Etude de couches d’ interfaces pour améliorer la stabilité de modules photovoltaïques réalisés par impression jet d’ encre,” 2017.
- [148] M. K. Pathirane, H. H. Khaligh, I. A. Goldthorpe, and W. S. Wong, “Al-doped ZnO / Ag-nanowire Composite Electrodes for Flexible 3-Dimensional Nanowire Solar Cells,” *Sci. Rep.*, pp. 1–7, 2017.
- [149] L. Ottaviano, L. Lozzi, M. Passacantando, and S. Santucci, “On the spatially resolved electronic structure of polycrystalline WO<sub>3</sub> films investigated with scanning tunneling spectroscopy,” *Surf. Sci.*, vol. 475, no. 1, pp. 73–82, 2001.

- [150] S. K. Gullapalli, R. S. Vemuri, and C. V Ramana, "Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 17, p. 171903, 2010.
- [151] V. O. Makarov and M. Trontelj, "Sintering and electrical conductivity of doped WO<sub>3</sub>," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, no. 7, pp. 791–794, 1996.
- [152] R. S. Vemuri, K. K. Bharathi, S. K. Gullapalli, and C. V Ramana, "Effect of structure and size on the electrical properties of nanocrystalline WO<sub>3</sub> films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 9, pp. 2623–2628, 2010.
- [153] T. Stubhan, N. Li, N. A. Luechinger, S. C. Halim, G. J. Matt, and C. J. Brabec, "High fill factor polymer solar cells incorporating a low temperature solution processed WO<sub>3</sub> hole extraction layer," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 12, pp. 1433–1438, 2012.
- [154] K. Mahmood, B. S. Swain, A. R. Kirmani, and A. Amassian, "Highly efficient perovskite solar cells based on a nanostructured WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> core-shell electron transporting material," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9051–9057, 2015.
- [155] N. A. Luechinger and S. C. Halim, "Solution-processable tungsten oxide buffer layers and electronics comprising same." Google Patents, Jun-2017.
- [156] A. Gheno, T. T. T. Pham, C. Di Bin, J. Bouclé, B. Ratier, and S. Vedraïne, "Printable WO<sub>3</sub> electron transporting layer for perovskite solar cells: Influence on device performance and stability," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 161, pp. 347–354, 2017.
- [157] Y. Yin, C. Lan, H. Guo, and C. Li, "Reactive sputter deposition of WO<sub>3</sub>/Ag/WO<sub>3</sub> film for indium tin oxide (ITO)-free electrochromic devices," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 6, pp. 3861–3867, 2016.
- [158] F. L. Zhang, A. Gadisa, O. Inganäs, M. Svensson, and M. R. Andersson, "Influence of buffer layers on the performance of polymer solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 19, pp. 3906–3908, 2004.
- [159] C. Tao *et al.*, "Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO<sub>3</sub> buffer layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 19, p. 411, 2008.
- [160] F. Guillain, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, and L. Vignau, "Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 251–256, 2014.
- [161] G. Li, C.-W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, and Y. Yang, "Efficient inverted polymer solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 25, p. 253503, 2006.
- [162] I. Etxebarria, A. Guerrero, J. Albero, G. Garcia-Belmonte, E. Palomares, and R. Pacios, "Inverted vs standard PTB7:PC70BM organic photovoltaic devices. the benefit of highly selective and extracting contacts in device performance," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 15, no. 11, pp. 2756–2762, 2014.
- [163] X. Li *et al.*, "High-Performance Organic Solar Cells with Broadband Absorption Enhancement and Reliable Reproducibility Enabled by Collective Plasmonic Effects," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 9, pp. 1220–1231, 2015.
- [164] F. Liu, S. Shao, X. Guo, Y. Zhao, and Z. Xie, "Efficient polymer photovoltaic cells using solution-processed MoO<sub>3</sub> as anode buffer layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 5, pp. 842–845, 2010.
- [165] A. Bou, "Electrodes multifeuillets de type oxyde/métal/oxyde à transparence accordable pour cellules solaires organiques." Aix-Marseille, 2015.
- [166] J. Hou *et al.*, "Synthesis of a low band gap polymer and its application in highly efficient polymer solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 43, pp. 15586–15587, 2009.
- [167] S. Guo, B. Cao, W. Wang, J.-F. Moulin, and P. Müller-Buschbaum, "Effect of alcohol treatment on the performance of PTB7:PC71BM bulk heterojunction solar cells.," *ACS*

- Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 8, pp. 4641–9, 2015.
- [168] K. Colladet *et al.*, “Low band gap donor– acceptor conjugated polymers toward organic solar cells applications,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 1, pp. 65–72, 2007.
- [169] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and B. De Boer, “Small bandgap polymers for organic solar cells (polymer material development in the last 5 years),” *Polym. Rev.*, vol. 48, no. 3, pp. 531–582, 2008.
- [170] H.-Y. Chen *et al.*, “Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency,” *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 11, p. 649, 2009.
- [171] J. Huang, P. F. Miller, J. C. De Mello, A. J. De Mello, and D. D. C. Bradley, “Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films,” *Synth. Met.*, vol. 139, no. 3, pp. 569–572, 2003.
- [172] K. Hashiba, R. Nagata, K. Kiriishi, H. Kataura, S. Fujii, and Y. Nishioka, “Inverted Organic Solar Cells Based on PTB7: PC71BM with PFN Electron Transport Layer on ITO-Free Flexible PEN Substrate,” *ECS Trans.*, vol. 69, no. 4, pp. 63–65, 2015.
- [173] P. Spinelli *et al.*, “Plasmonic light trapping in thin-film Si solar cells,” *J. Opt.*, vol. 14, no. 2, p. 24002, 2012.
- [174] S. Pillai and M. A. Green, “Plasmonics for photovoltaic applications,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 9, pp. 1481–1486, 2010.
- [175] V. E. Ferry *et al.*, “Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 102, pp. A237–A245, 2010.
- [176] R. B. Dunbar, T. Pfadler, and L. Schmidt-Mende, “Highly absorbing solar cells—a survey of plasmonic nanostructures,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 102, pp. A177–A189, 2012.
- [177] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green, “Surface plasmon enhanced silicon solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 9, p. 93105, 2007.
- [178] K. R. Catchpole and A. Polman, “Plasmonic solar cells,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 26, pp. 21793–21800, 2008.
- [179] C. H. Chou and F. C. Chen, “Plasmonic nanostructures for light trapping in organic photovoltaic devices,” *Nanoscale*, vol. 6, pp. 8444–8458, 2014.
- [180] P. Matheu, S. H. Lim, D. Derkacs, C. McPheeters, and E. T. Yu, “Metal and dielectric nanoparticle scattering for improved optical absorption in photovoltaic devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 11, p. 113108, 2008.
- [181] H. A. Atwater and A. Polman, “Plasmonics for improved photovoltaic devices,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, 2010.
- [182] J. Fang, L. J. Prokopeva, M. A. Alam, V. M. Shalaev, and A. V Kildishev, “Numerical studies on randomly distributed gold nano-net structures,” *28th Annu. Rev. Prog. Appl. Comput. Electromagn.*, pp. 1028–1033, 2012.
- [183] C. Ciraci *et al.*, “Probing the ultimate limits of plasmonic enhancement,” *Science (80-. )*, vol. 337, no. 6098, pp. 1072–1074, 2012.
- [184] A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos, and S. G. Johnson, “MEEP: A flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 181, no. 3, pp. 687–702, 2010.
- [185] S. K. Gray and T. Kupka, “Propagation of light in metallic nanowire arrays: Finite-difference time-domain studies of silver cylinders,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 4, p. 45415, 2003.
- [186] K. Yee, “Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media,” *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307, 1966.
- [187] J.-P. Berenger, “A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves,” *J. Comput. Phys.*, vol. 114, no. 2, pp. 185–200, 1994.

- [188] Q. H. Li, D. Zhu, W. Liu, Y. Liu, and X. C. Ma, "Optical properties of Al-doped ZnO thin films by ellipsometry," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 10, pp. 2922–2926, 2008.
- [189] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, vol. 3. Academic press, 1998.
- [190] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 15, pp. 6755–6759, 2002.
- [191] C. Noguez, "Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 10, pp. 3806–3819, 2007.
- [192] Y. H. Lee, H. Chen, Q.-H. Xu, and J. Wang, "Refractive index sensitivities of noble metal nanocrystals: the effects of multipolar plasmon resonances and the metal type," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 16, pp. 7997–8004, 2011.
- [193] J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, "Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 485–491, 2003.
- [194] P. Drude, "Zur elektronentheorie der metalle," *Ann. Phys.*, vol. 306, no. 3, pp. 566–613, 1900.
- [195] P. Drude, "Zur elektronentheorie der metalle; II. Teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte," *Ann. Phys.*, vol. 308, no. 11, pp. 369–402, 1900.
- [196] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Ann. Phys.*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [197] M. Kerker, "The scattering of light." Academic Press, New York, 1969.
- [198] C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles Wiley New York Google Scholar," 1983.
- [199] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [200] S. Vedraïne, R. Hou, P. R. Norton, and F. Lagugné-Labarthe, "On the absorption and electromagnetic field spectral shifts in plasmonic nanotriangle arrays," *Opt. Express*, vol. 22, no. 11, pp. 13308–13313, 2014.
- [201] U. Kreibig and M. Vollmer, "Theoretical considerations," in *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, 1995, pp. 13–201.
- [202] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment." ACS Publications, 2003.
- [203] S. H. Lim, W. Mar, P. Matheu, D. Derkacs, and E. T. Yu, "Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from surface plasmon polaritons in gold nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 10, p. 104309, 2007.
- [204] M. W. Knight, Y. Wu, J. B. Lassiter, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Substrates matter: influence of an adjacent dielectric on an individual plasmonic nanoparticle," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 5, pp. 2188–2192, 2009.
- [205] M. Duval Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: effect of substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 12, pp. 2343–2350, 2001.
- [206] E. Ringe *et al.*, "Unraveling the effects of size, composition, and substrate on the localized surface plasmon resonance frequencies of gold and silver nanocubes: a systematic single-particle approach," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 29, pp. 12511–12516, 2010.
- [207] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, "A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures," *Science (80-. )*, vol. 302, no. 5644, pp. 419–422, 2003.



- [208] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman, "Plasmon hybridization in nanoparticle dimers," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 899–903, 2004.
- [209] H. Wang, D. W. Brandl, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Plasmonic nanostructures: artificial molecules," *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 53–62, 2007.
- [210] S. Vedraïne *et al.*, "Intrinsic absorption of plasmonic structures for organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, pp. S57–S64, 2011.
- [211] M. Chalh, S. Vedraïne, B. Lucas, and B. Ratier, "Plasmonic Ag nanowire network embedded in zinc oxide nanoparticles for inverted organic solar cells electrode," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 152, pp. 34–41, 2016.
- [212] X. Liu *et al.*, "Elucidating the localized plasmonic enhancement effects from a single Ag nanowire in organic solar cells," *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10101–10110, 2014.
- [213] A. Teke *et al.*, "Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 19, p. 195207, 2004.
- [214] J. Petersen *et al.*, "Optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel process," *Microelectronics J.*, vol. 40, no. 2, pp. 239–241, 2009.
- [215] Y. Jouane *et al.*, "Room temperature ZnO growth by rf magnetron sputtering on top of photoactive P3HT: PCBM for organic solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 6, pp. 1953–1958, 2011.
- [216] J.-W. Lim, D.-Y. Cho, S.-I. Na, and H.-K. Kim, "Simple brush-painting of flexible and transparent Ag nanowire network electrodes as an alternative ITO anode for cost-efficient flexible organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 348–354, 2012.
- [217] A. Kim *et al.*, "Fully solution-processed transparent electrodes based on silver nanowire composites for perovskite solar cells," *Nanoscale*, pp. 1–14, 2015.
- [218] A. Barbot, "Dopage par co-sublimation de semi-conducteurs organiques pour la conversion en énergie: Applications aux cellules photovoltaïques." Université de Limoges, 2014.
- [219] A. El Hajj, "Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques." Limoges, 2013.
- [220] A. Zusan, B. Giesecking, M. Zerson, V. Dyakonov, R. Magerle, and C. Deibel, "The effect of diiodooctane on the charge carrier generation in organic solar cells based on the copolymer PBDTTT-C.," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 8286, 2015.
- [221] C. Mayousse, "Élaboration D'Électrodes Transparentes Souples À Base De Nanofils Métalliques," 2014.
- [222] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, "Kelvin probe force microscopy and its application," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, no. 1, pp. 1–27, 2011.
- [223] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement," *Tech. l'ingénieur*, vol. 10, no. 03, 2013.
- [224] C. J. Brabec *et al.*, "The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 403, pp. 368–372, 2002.
- [225] M. Lenes, G. A. H. Wetzelaer, F. B. Kooistra, S. C. Veenstra, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom, "Fullerene bisadducts for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 11, pp. 2116–2119, 2008.
- [226] R. Garuz, "Caractérisations optiques (LBIC, LBIV) et validation d'encre pour des cellules et des modules solaires photovoltaïques organiques." Limoges, 2015.

## ***Bibliographie personnelle***

- Chalh Malika., Vedraïne Sylvain., Lucas Bruno., & Ratier Bernard. (2016). « Plasmonic Ag nanowire network embedded in zinc oxide nanoparticles for inverted organic solar cells electrode ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 152, 34-41.
- Bou Adrien, Malika Chalh, Sylvain Vedraïne, Bruno Lucas, Damien Barakel, Léo Peres, Pierre-Yves Thoulon, Marc Ricci & Philippe Torchio. « Optical role of the thin metal layer in a TiOx/Ag/TiOx transparent and conductive electrode for organic solar cells », *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, 2016, 6, pp.108034-108044.
- Kekeli N'Konou, Malika Chalh, Virginie Monnier, Nicholas P. Blanchard, Yann Chevotot, Bruno Lucas, Sylvain Vedraïne, Philippe Torchio, "Impact of Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles on the photoelectric current of plasmonic inverted organic solar cells", *Synthetic Metals* 239 (2018) 22–28.

## ***Listes des congrès internationaux***

- Malika Chalh, Sylvain Vedraïne, Bruno Lucas, Bernard Ratier, "Ag Nanowires Percolating Network Embedded in Oxide Nanoparticles for Transparent and Conducting Electrodes applied to Organic Solar Cells", 10th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE2017), 3th July 2017 Thessaloniki, Greece. Présentation orale.
- Malika Chalh, Sylvain Vedraïne, Bruno Lucas., "Plasmonic Ag Nanowires network Embedded in Zinc Oxide Nanoparticles for Inverted Organic Solar Cells", *5th international symposium on energy challenges and mechanics: Working on small Scales (NSCJ 2016)*, Jul 2016, Inverness, United Kingdom. 2016. Présentation orale.

Sylvain Vedraïne, Malika Chalh, Mahfoudh Raïssi, Alexandre Gheno, Bruno Lucas & Bernard RATIER « Solution processed silver nanowire embedded in zinc oxide nanoparticles for organic solar cells electrode », *EMN Meeting on Transparent Electrode: Energy Materials and Nanotechnology*, Dec 2016, Orlando, United States. Conférence invitée.

- Adrien Bou, Malika Chalh, Philippe Torchio, Sylvain Vedraïne, Bruno Lucas, Damien Barakel, Léo Peres, Pierre-Yves Thoulon, Marc Ricci & Philippe Torchio, "Optical Behavior of the ultrathin metal layer in TiOx/Ag/TiOx for organic solar cells", Photovoltaic Technical Conference (PVTC2016), Avril 2016, Marseille, France. Poster.
- Richard Garuz, Mahfoudh Raïssi, Malika Chalh, Sylvain Vedraïne, Bruno Lucas, Thierry Trigaud, Bernard Ratier, "Solution-processed polymer-silver nanowire anode and cathode for inverted flexible semi-transparent solar cells", Photovoltaic Technical Conference (PVTC2016), Avril 2016, Marseille, France. Poster.

- Bernard Ratier, Alexandre Gheno, Malika Chalh, Claudio Cristoferi, Mahfoudh Raïssi, Bruno Lucas, Sylvain Vedraïne, "Organic and perovskite solar cells for autonomous sensor network", *1<sup>st</sup> RSET International Symposium*, Jan 2016, Kanazawa, Japan. 2016. Conférence invitée.
- Malika Chalh, Richard Garuz, Mahfoudh Raïssi, Sylvain Vedraïne, Bruno Lucas & Bernard RATIE, "Optical Modeling and Realization of Transparent Multilayer Electrode and their Application for Solar Cells", *Hybrid and Organic Photovoltaics Conference nanoGe HOPV 2015*, May 2015, Rome, Italy. Poster.

### ***Listes des congrès nationaux***

- M. Chalh, R. Garuz, M. Raïssi, S. Vedraïne, B. Lucas, B. Ratier, "Elaboration et caractérisation d'électrodes transparentes à base de nanofils d'argent pour une application solaire", Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC2015), Octobre 2015, Angers, France. Poster
- M.Chalh, S.Vedraïne, B.Lucas, B.Ratier, "Effet plasmonique des AgNWs prises en sandwich entre deux couches d'oxydes comme électrode transparente sur les performances des cellules solaires organiques ", Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC 2017), Octobre 2017, Limoges, France. Poster
- Kekeli N'Konou, Malika Chalh, Virginie Monnier, Nicholas P. Blanchard, Yann Chevotot, Bruno Lucas, Sylvain Vedraïne, Phillipe Torchio, "Propriétés photo-électriques de cellules solaires organiques inverses des nanosphères de type cœur coquille Ag@SiO<sub>2</sub>", Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC 2017), Octobre 2017, Limoges, France. Présentation orale.
- Kekeli N'Konou, Malika Chalh, Virginie Monnier, Nicholas P. Blanchard, Yann Chevotot, Bruno Lucas, Sylvain Vedraïne, Phillipe Torchio, "Impact of Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles on the photoelectric current of plasmonic inverted organic solar cells", C'NANO 2017, Lyon, France Poster.



## Résumé

---

Les électrodes transparentes sont intégrées dans de nombreux dispositifs optoélectroniques tels que (les OLED, les cellules photovoltaïques, les écrans tactiles...). De nos jours, l'électrode transparente la plus utilisée est l'oxyde d'indium dopé étain (ITO : Indium Tin Oxide) qui présente une transparence élevée et une faible résistance carrée. Malgré ces propriétés optoélectroniques exceptionnelles, l'ITO présente des inconvénients tels que la rareté de l'indium et sa fragilité qui est incompatible avec les substrats flexibles. Les nanofils d'argent (AgNWs) sont considérés comme une alternative potentielle pour remplacer l'ITO en vue de leur excellentes propriétés optoélectroniques et leur flexibilité. Néanmoins, les AgNWs souffrent de certains inconvénients (adhérence au substrat, rugosité). Dans ce travail nous proposons une structure de type Oxyde/Métal/Oxyde (OMO) en insérant une couche d'AgNWs comme couche métallique entre deux couches de nanoparticules d'oxydes (ZnO, AZO, WO<sub>3</sub>) pour fabriquer des électrodes tricouches de type ZAZ, AAA et WAW. Ces dernières ont montré transmission élevée combinée à une faible résistance carrée, ce qui leur permet d'être considérées comme des électrodes alternatives à l'ITO. De plus, les électrodes ZAZ et AAA ont été intégrées avec succès dans des cellules solaires organiques. En outre, un outil numérique potentiel utilisant la méthode FDTD (Finite Difference Time Domain) nous permis de confirmer les résultats expérimentaux pour les électrodes ZAZ. Ainsi, l'amélioration de l'absorption au sein de la couche active via l'effet plasmonique des AgNWs a été démontrée également. Finalement, nous avons pu modéliser un réseau semi-aléatoire des AgNWs inséré entre deux couches de ZnO tout en démontrant la différence en transmission entre une couche dense et une en nanoparticules de ZnO.

---

**Mots-clés :** OMO, nanofils d'argent, électrode transparentes tricouches, cellules solaires organiques.

## Abstract

---

Transparent Electrodes (TEs) are crucial components of wide variety of optoelectronic devices as (OLEDs, photovoltaic cells, touch screen...). Nowadays, the transparent electrode widely used is Indium Tin Oxide (ITO), due to its good optoelectronic properties. However, it presents some drawbacks such as the indium scarcity and its brittleness which is not compatible with flexible substrates. Silver nanowires (AgNWs) were considered as potential alternative to replace ITO because of their good optical and electrical properties. Although promising, the AgNWs presents some drawbacks, including the poor adhesion to substrate and the surface roughness. In this work, we propose a sandwich structure Oxide/Metal/Oxide (OMO), where the metallic layer is based on AgNWs. We embedded AgNWs between two nanoparticles oxide layers of (ZnO, AZO, WO<sub>3</sub>) in order to fabricate trilayer electrodes which are ZAZ, AAA, WAW. These trilayer electrodes show a high transmittance and a low sheet resistance, which lead to consider them on of the alternative to the ITO. In addition, the ZAZ and AAA electrodes were successfully integrated in organic solar cells with good photovoltaic performance. Moreover, using the potential numerical method FDTD (Finite Difference Time Domain) we demonstrated a good agreement between the experimental and numerical results for the ZAZ electrodes. Therefore, the enhancement of absorption inside active layer due to the plasmonic effect of AgNWs was also demonstrated. Finally, we can model a randomly network of AgNWs embedded between two layers of ZnO, with investigating the difference between a dense and nanoparticles layer of ZnO.

---

**Keywords :** TE, transparent electrode, FDTD, AgNWs, ZAZ, WAW, AAA

