

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

Wissal BELAYACHI

Titre

Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs de SnO_2 non dopé et dopé Application pour les cellules solaires organiques

Discipline : Physique

Spécialité : Matériaux & Énergie

Centre de recherche : Énergie

Structure de recherche : MANAPSE

Responsable de structure de recherche : Professeur ABD-LEFDIL Mohammed

Directeurs de thèse : Professeur DINIA Aziz

Professeur ABD-LEFDIL Mohammed

Soutenance :

Date : Lundi 27 Juin 2022

Heure : 10h00

Devant le jury :

Président :

REGRAGUI Mohammed, Professeur, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat

Examineurs :

IHLAL Ahmed, Professeur, Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences

FAHOUME Mounir, Professeur, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences

CHERKAOUI EL MOURSIL

Fouzia, Professeur, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat

EDFOUF Zineb, Professeur, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat

SLAOUI Abdelilah, Directeur de Recherche, CNRS Strasbourg

DINIA Aziz, Professeur, Université de Strasbourg

ABD-LEFDIL Mohammed, Professeur, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat V

Faculté des Sciences, 4 Avenue Ibn Battouta B.P. 1014 RP, Rabat – Maroc

Tel +212 (0)5 37 77 18 34/35/38, Fax : +212 (0)5 37 77 42 61, <http://www.fsr.um5.ac.ma>

It always seems impossible until it's done.

Nelson Mandela

Remerciements

Cela fait maintenant quatre ans que je suis à MANAPSE et à l'IPCMS, d'abord en tant que stagiaire en master, puis en tant que thésarde. Au cours de cette période, j'ai beaucoup appris, que ce soit dans le domaine lié à mon sujet de thèse ou dans d'autres domaines. Je tiens donc à remercier celles et ceux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidé dans mes travaux de thèse et sans qui ceci n'aurait pas été possible.

En premier lieu, ma gratitude et ma reconnaissance totale envers mes directeurs de thèse, Professeur Mohammed Abd-Lefdil de l'Université Mohammed V de Rabat et Professeur Aziz Dinia de l'Université de Strasbourg, pour la confiance qu'ils m'ont accordé en acceptant d'encadrer ce projet de thèse. Je leur suis très reconnaissante d'avoir toujours fait de leur mieux pour mettre en valeur mes travaux de thèse, pour leur sens de la pédagogie qui m'a éclairé à de nombreuses reprises, et pour leur constant soutien et les nombreux conseils. Je les remercie également pour leur compréhension et de m'avoir soutenu dans les moments difficiles.

Je remercie le Professeur Mohamed Regragui, ancien coordonnateur du master énergies renouvelables et stockage et actuel Doyen de la Faculté des Sciences, pour son aide précieuse et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Mounir Fahoume, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Ibn Tofail, et Monsieur le Professeur Ahmed Ihlal, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Ibn Zohr, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant la charge d'en être rapporteurs. J'exprime ma profonde gratitude à Madame la Professeure Fouzia Cherkaoui El Moursli et Madame la Professeure Zineb Edfouf de la Faculté des Sciences de Rabat, Monsieur Abdelillah Slaoui Directeur de Recherche au CNRS de Strasbourg de bien vouloir nous faire l'honneur de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens également à adresser mes remerciements à Jean-Luc Rehspringer et Guy Schmerber, pour m'avoir également encadré et guidé durant mes travaux de thèse. Merci pour l'aide, la prévoyance et la gentillesse dont ils ont fait preuve à mon égard. Merci à la société RbNano pour les solutions employées pour les dépôts par voie sol-gel.

Aussi, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin. Tout d'abord ma gratitude envers Kübra Yaşaroğlu Ünal, qui m'a encadrée lors de mon stage de M2, et qui m'a beaucoup apporté à travers la formation à plusieurs techniques de synthèse mais également à travers nos multiples discussions scientifiques et moments de partage lors de ma première année de thèse. Merci à Marc Lenertz pour m'avoir formée à l'utilisation des diffractomètres RX et pour m'avoir aidée à l'analyse et interprétation des diffractogrammes résultants. A Cédric Levrey, merci pour ta patience, pour m'avoir expliquée comment fonctionnent le MEB et l'EDX, et pour l'analyse de l'ensemble de mes échantillons (peu importe la quantité). Merci à Céline Kiefer pour m'avoir formé à l'utilisation du spectrophotomètre UV-Visible ainsi que le FTIR. Et merci à Daniele Preziosi et Laurent Schlur pour m'avoir formé à l'utilisation de l'AFM.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Abdelillah Slaoui, Thomas Heiser et l'ensemble des membres de la plateforme C3Fab pour l'accueil au sein de leurs équipes et le soutien apporté scientifiquement et personnellement. Je tiens à remercier particulièrement Gérald Ferblantier sans qui l'ensemble des dépôts par pulvérisation cathodique n'auraient pas été possibles. Merci à Thomas Fix, pour m'avoir formé à l'utilisation du banc de mesure d'Effet Hall, le simulateur solaire et la sonde Kelvin Probe, sans oublier son aide pour l'interprétation de mes résultats et sa participation à la rédaction et corrections de mes publications. Merci à Sadiara Fall d'avoir pris le temps de me former sur les modulateurs optiques et leur élaboration, et de m'avoir accompagné dans mes expériences dessus. Merci à Nicolas Zimmerman pour son aide indispensable à travers sa formation à l'utilisation de la boîte à gants et de l'évaporateur sous vide, la préparation des contacts de mes cellules solaires et sa gestion et entretien des laboratoires. Un grand merci à Stéphane Rocques pour m'avoir familiarisé à la salle blanche, pour m'avoir formé à l'emploi du profilomètre, ainsi que pour les discussions très instructives. Et merci à Jeremy Bartringer pour m'avoir montré comment fonctionne la spectroscopie Raman, et pour m'avoir aidé à interpréter les résultats.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel technique et administratif qui ont aidé à la gestion et bonne conduite de l'ensemble des laboratoires dans lesquels j'ai eu le privilège de travailler. Un grand merci à Sylvie Maingé, Catherine Bonin, Angélique Lobner, Marina Urban, Isabelle Kitzinger et Ratibe Aksoz pour la gestion administrative, Didier Burger pour la gestion

des commandes, sans oublier Xavier Ledoux et Christine Tugene du service informatique, pour leur aide toujours dans la bonne humeur et la gentillesse absolue.

Je ne saurai oublier le Professeur Mhamed Taibi, directeur du laboratoire de physico-chimie des matériaux inorganiques et organiques de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, de m'avoir initié lors de mon premier stage à la synthèse chimique par la méthode sol-gel et à la caractérisation des matériaux de structure pérovskite.

Je remercie l'ensemble du personnel et chercheurs de MANAPSE et de l'IPCMS pour leur aide et soutien lors de cette cotutelle et particulièrement M. Hassan Cherkaoui pour son aide.

Je remercie également Monsieur le Professeur Aziz Dinia et Dr Abdelilah Slaoui pour leur appui pour mon financement dans le cadre du projet RISE "Infinite cell".

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des doctorants de l'Université de Strasbourg et de l'Université Mohammed V de Rabat avec qui j'ai partagé d'excellents moments dans le cadre du travail et en dehors. Merci pour la bonne humeur dans les bureaux, aux différentes réunions de groupes, et dans les couloirs. Merci pour les fous rires, les moments de convivialité et le constant soutien dans mon travail de thèse. Je tiens plus spécialement à remercier Paula Dueñas Ramirez qui est devenue plus qu'une amie, dont le soutien moral et affectif m'a aidé à traverser plus d'un moment difficile. Tu as toujours été là pour m'écouter, me conseiller, et pour m'offrir des sourires quand j'en avais besoin. Un grand merci à Lisa Royer, Yuvna Ramnarain, Romain Vollondat, Joëlle Bizeau, et Renato J Neto pour leur amitié, leurs encouragements, leur support, et sans qui les multiples confinements et restrictions dues au Covid auraient été encore plus difficiles à vivre.

Merci à mes amis Rania El Mejdoubi, Meryem Guelzim, Lalla Malika, Taha Okrid Alaoui, Kawthar El Masouri, Hasna Renault pour les superbes moments passés ensemble à Paris. Merci à Chloé Adamow, Nawar Aissaoui, Imane Bourous, Ghita Haloui, Fiona Baumman, Dominika Sejanova, Alice Jakobovits, Morgane Loretan, Anas El Hamdani, et Oualid El Ayachi pour votre amitié qui a été un constant support malgré la distance qui nous sépare.

Enfin mes remerciements à l'intégralité de ma famille, plus particulièrement mes parents à qui je serais toujours redevable pour leur soutien moral et matériel. Merci pour votre amour et merci d'avoir toujours cru en moi. Merci à mon père, mon mentor, pour les conseils, les discussions du soir qui n'en finissent pas et merci d'avoir toujours répondu à mes appels au secours peu importe le moment de la journée. Merci à ma mère, la battante de notre famille, celle qui a toujours eu un mot doux pour m'apaiser, et qui a toujours été présente même lorsqu'elle passait elle-même par une épreuve très difficile. Chacun de mes retours à la maison, aussi courts furent-ils, m'ont permis de me ressourcer et de repartir plus énergiquement vers ma thèse.

Résumé

La stratégie actuelle du domaine de la conversion photovoltaïque est de réduire le coût des cellules photovoltaïques en développant des matériaux et des méthodes de production à faible coût. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), ayant le rôle d'électrode transparente, possède un coût de fabrication élevé et est incompatible avec certaines nouvelles technologies. Ce travail de thèse a pour but l'élaboration de films d'oxyde d'étain (SnO_2) par pulvérisation cathodique magnétron et par la voie sol-gel, et leur intégration dans les cellules photovoltaïques organiques (OSCs) en tant qu'électrode transparente. Les films élaborés par voie sol-gel sont dopés au moyen à l'antimoine, l'indium et le germanium. Des conditions d'élaborations optimales ont été établies pour les dépôts réalisés par pulvérisation cathodique. La démarche d'intégration de ces films dans les cellules a été concluante. En effet, les cellules à base de SnO_2 ont présenté des rendements proches de ceux des OSCs ayant pour couche active le mélange P3HT : PC_{60}BM et à base d'ITO. Les performances obtenues serviront de socle à de futurs améliorations. Les films de SnO_2 dopé élaborés par voie sol-gel présentaient des conductivités électriques beaucoup trop faible pour pouvoir remplacer l'ITO. Ils ont donc été intégrés aux OSCs en tant que couche de transport des électrons, à la place du PEIE. Ces cellules ont conduit à des rendements proches de ceux des OSCs à base de PEIE avec des rendements similaires pour les cellules à base de SnO_2 : In.

Mots-clefs : Oxyde transparent conducteur, oxyde d'étain, pulvérisation cathodique, sol-gel, cellule solaire organique.

Abstract

The current strategy is to reduce the cost of photovoltaic cells by developing low-cost materials and production methods. Indium oxide doped with tin (ITO), which acts as transparent electrode, has a high manufacturing cost and an incompatibility with certain new PV technologies. The aim of this thesis is to elaborate SnO₂ films by RF-magnetron sputtering and sol-gel methods in order to use them as electrodes in Organic Solar Cells (OSCs). The SnO₂ films elaborated with the sol-gel method are doped using antimony, indium, and germanium. Initially, optimized conditions for the preparation of SnO₂ undoped thin films by sputtering were established and their use in OSCs was conclusive. Indeed, SnO₂ based solar cells have shown efficiencies close to those of OSCs using P3HT: PC₆₀BM as active layer and based on ITO. The obtained performances are considered as a basis for future improvements. For the doped SnO₂ thin films, prepared by sol-gel method, they showed very low electrical conductivities values. So, they can't replace the ITO as a transparent electrode, we use them as an electron transport layer in OSCs as an alternative to PEIE. These cells led to efficiencies close to those of PEIE based OSCs, with efficiencies similar for SnO₂ : In based cells.

Keywords: Transparent conducting oxide; tin oxide; sputtering, sol-gel method; Organic solar cells.

Liste des abréviations

BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
μ	Mobilité des porteurs de charges
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AFM	Microscopie à force atomique
AgNWs	Nanofils d'argent
AIE	Agence Internationale de l'Energie
AMx	Masse d'air
BAG	Boîte à gants
c	Célérité de la lumière
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
D	Taille moyenne des cristallites
$d(hkl)$	Distance inter-réticulaire
DC	Courant continu
DDP	Différence de potentiel
DRX	Diffraction des rayons X
DWNTs	Nanotubes à deux parois
e	Charge électrique élémentaire
EDX	Analyse dispersive en énergie des photons X
E_F	Niveau de Fermi
E_g	Largeur de la bande interdite
E_L	Énergie de liaison
ETL	Couche de transport des électrons
FF	Facteur de forme
h	Constante de Planck
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HTL	Couche de transport des trous
I_{CC}	Courant de court-circuit

I_{ph}	Source de courant
J_{CC}	Densité de courant en court-circuit
K	Constante de Scherrer
LCD	Liquid Crystal Display
L_D	Longueur de diffusion
LEDs	Light-Emitting Diodes
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
m^*	Masse effective des porteurs de charges
MEB	Microscope électronique à balayage
MWNTs	Nanotubes multi-parois
n	Concentration en porteurs de charges
NIL	Lithographie par nano impression
NREL	National Renewable Energy Laboratory
NTCs	Nanotubes de carbone
OCS	Cellule photovoltaïque organique
OFET	Transistor à effet de champ
OLEDs	Organic Light-Emitting Diodes
OPV	Cellule photovoltaïque organique
OTC	Oxyde transparent conducteur
P_{In}	Puissance lumineuse incidente
P_{Max}	Puissance maximale fournie par la cellule
R	Coefficient de réflexion
RF	Radio fréquence
R_s	Résistance surfacique
R_s	Résistance série
R_{Sh}	Résistance parallèle (shunt)
SWNTs	Nanotubes monofeuillet
t	Épaisseur de la couche
T	Transmission
TCDI	Impression directe à température contrôlée

T_{moy}	Transmission moyenne
T_s	Température du substrat
VACE	Déposition sous vide par arc plasma
V_{CO}	Tension à circuit ouvert
WF	Travail de sortie
α	Coefficient d'absorption
β	Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction enregistrés
δ	Densité de dislocation
ε_0	Permittivité du vide
λ_{gap}	Longueur d'onde du gap
$\lambda_{K_{\alpha_1}}$	Longueur d'onde la raie
λ_p	Longueur d'onde plasma
ρ	Résistivité électrique
σ	Conductivité électrique
ν	Fréquence
Φ_{TC}	Facteur de mérite
ω_p	Fréquence naturelle de résonance plasma

Liste des figures

Figure 1 : Diagramme simplifié des bandes d'énergie d'un solide.....	7
Figure 2 : Spectre de transmission idéale d'un matériau transparent conducteur en couche mince [31].	9
Figure 3 : Transparence dans le visible de matériaux conducteurs, comme reportés dans la littérature, en fonction de la résistance surfacique [42]......	13
Figure 4 : Multi composés de ZnO, In ₂ O ₃ et SnO ₂ [3]......	13
Figure 5 : Structure chimique du PEDOT : PSS [64]......	15
Figure 6 : Images MEB des grilles métalliques élaborées selon différents procédés a) par TCDI [78], b) par voie liquide [79], c) thermo-pressage [74], et d) par NIL [76].	16
Figure 7 : Structure du a) graphène et du b) graphite [94].	18
Figure 8 : Types de nanotubes de carbone en fonction du type d'extrémité a) ouvert et b) fermé [97]	20
Figure 9 : Structure de nanotubes en fonction du nombre de parois a) SWNTs, b) DWNTs et c) MWNTs [97].	20
Figure 10 : Maille élémentaire du SnO ₂ , avec en violet les atomes de Sn et en rouge les atomes de O [101]......	23
Figure 11 : Représentation de la première zone de Brillouin associé au SnO ₂ [104].	23
Figure 12 : Structures cristallographiques des différentes phases de SnO ₂ (en gris les atomes Sn et rouge les atomes O). (a) Rutile (<i>P4₂/mnm</i>) et type CaCl ₂ (<i>Pnnm</i>), (b) type α -PbO ₂ (<i>Pbcn</i>), (c) type pyrite (<i>Pa3</i>), (d) type ZrO ₂ (<i>Pbca</i>), (e) type fluorite (<i>Fm3m</i>), and (f) type cotunnite (<i>Pnam</i>) [105].	24
Figure 13 : Structure de bande du SnO ₂ [107].	25
Figure 14 : Représentation des niveaux d'énergie des états de la BV pour le SnO ₂ au point Γ de la zone de Brillouin. Sont représentés en pointillés les états doublement dégénérés [102].	26
Figure 15 : a) Spectre de transmission pour des films de SnO ₂ non dopé [110], b) Spectres de transmission et réflectance pour des films de SnO ₂ dopé au fluor [111].	27
Figure 16 : Courbes de Tauc pour les films de SnO ₂ non dopé et dopé à l'antimoine Sb et au fluor F élaborés par sputtering [112]......	27
Figure 17 : Diagramme énergétique simplifié du SnO ₂ [115]......	28

Figure 18 : Évolution du rendement des différentes cellules solaires de 1975 à aujourd'hui [146].	32
Figure 19 : Schéma indiquant le nombre d'air masse AMx en fonction de la position géographique.	34
Figure 20 : Spectre d'émission AM1.5 du rayonnement solaire [149].	34
Figure 21 : Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire en fonctionnement.	35
Figure 22 : Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.	36
Figure 23 : Évolution du rendement des technologies dites émergentes de 1990 à aujourd'hui [146].	39
Figure 24 : Représentation du diagramme de bande et des étapes de la photo-conversion pour les cellules photovoltaïques organiques : 1. Absorption des photons menant à la création des excitons ; 2. Diffusion des excitons ; 3. Dissociation des excitons ; 4. Transport et la collecte des charges [157].	41
Figure 25 : Différentes structures pour les cellules solaires organiques.	43
Figure 26 : Architectures des cellules solaires organiques.	46
Figure 27 : Schéma simplifié d'une enceinte de pulvérisation et des interactions produites par le bombardement d'un ion d'argon sur la surface de la cible.	66
Figure 28 : Principe de fonctionnement du dispositif magnétron	67
Figure 29 : Photographie du montage de pulvérisation cathodique magnétron réactive du laboratoire ICube.	69
Figure 30 : a) Représentation du principe de pulvérisation cathodique et b) d'un film de SnO ₂ déposé sur verre.	70
Figure 31 : Représentation schématique du procédé de gravure.	71
Figure 32 : Représentation des films de SnO ₂ déposées par sputtering avant et après gravure.	71
Figure 33 : Rampe de traitement thermique des couches de SnO ₂ non dopé et dopé pour une température de recuit de 600 °C.	73
Figure 34 : Rampe de traitement thermique des couches de SnO ₂ non dopées et dopées pour une température de recuit de 300 °C.	73
Figure 35 : Représentation du procédé de réalisation par voie sol-gel des films de SnO ₂ non dopé et dopé sur des substrats d'ITO gravés pour l'élaboration de cellules organiques.	74
Figure 36 : a) Disposition des cellules organiques élaborés et b) description des différentes couches.	75

Figure 37 : a) Vue schématique en coupe de la structure d'une cellule solaire organique, et b) photographie d'un dispositif non scellé.	75
Figure 38 : Procédé d'élaboration d'une cellule organique avec ITO ou SnO ₂ en tant que OTC.	78
Figure 39 : Procédé d'élaboration d'une cellule organique ayant pour ETL un film de SnO ₂ non dopé ou dopé.	79
Figure 40 : Diffractogrammes du film de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ de 2 cm ³ /min ...	83
Figure 41 : Diffractogrammes a) des films de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ variable, et b) pour un substrat commercial d'ITO.	84
Figure 42 : Images MEB en surface et en coupe des films de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ variable.	87
Figure 43 : Images MEB en surface et en coupe (a-d) des films de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ variable et (e-f) pour un substrat commercial d'ITO.	88
Figure 44 : Images AFM (a-f) des films de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ variable.....	90
Figure 45 : Images AFM (a-d) des films de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ variable et (e-f) pour un substrat commercial d'ITO.	91
Figure 46 : Spectres de transmission des films de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ variable et les courbes de Tauc correspondant.....	93
Figure 47 : Spectres de transmission des films de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ variable et les courbes de Tauc correspondant.....	94
Figure 48 : Spectre de transmission un substrat commercial d'ITO et la courbe de Tauc correspondant.	95
Figure 49 : Diffractogrammes des films de SnO ₂ obtenus pour une température de substrat T _S variable. Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.	98
Figure 50 : Images MEB en surface et en coupe des films de SnO ₂ obtenus pour une température de substrat T _S variable.	101
Figure 51 : Images AFM des films de SnO ₂ obtenus pour une température de substrat T _S variable.	102
Figure 52 : Images AFM des films de SnO ₂ obtenus pour une température de substrat T _S de 400°C.....	103
Figure 53 : a) Spectres de transmission des films de SnO ₂ obtenus pour une température de substrat T _S variable et b) les courbes de Tauc correspondant.	104
Figure 54 : Diffractogrammes des films de SnO ₂ obtenus pour une puissance variable. Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.....	107

Figure 55 : Images MEB en surface et en coupe des films de SnO ₂ obtenus pour différentes puissances.....	110
Figure 56 : Images AFM des films de SnO ₂ obtenus pour différentes puissances.	111
Figure 57 : a) Spectres de transmission des films de SnO ₂ obtenus pour différentes puissances et b) les courbes de Tauc correspondant.	113
Figure 58 : Courbe de Tauc du film de SnO ₂ obtenus pour une puissance de 90 W.	114
Figure 59 : Diffractogrammes des films de SnO ₂ obtenus pour différentes épaisseurs. Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.....	116
Figure 60 : Images MEB en surface et en coupe des films de SnO ₂ obtenus pour différentes épaisseurs.	118
Figure 61 : Images AFM des films de SnO ₂ obtenus pour différentes épaisseurs.	119
Figure 62 : a) Spectres de transmission des films de SnO ₂ obtenus pour différentes épaisseurs et (b, c) les courbes de Tauc correspondant.	121
Figure 63 : Courbe de Tauc du film de SnO ₂ d'épaisseur 345 nm.....	122
Figure 64 : Caractéristiques densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM (C = 20 mg/mL) intégrant une électrode de SnO ₂	124
Figure 65 : Caractéristiques densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM (C = 20 mg/mL) intégrant une électrode d'ITO.	125
Figure 66 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM (C = 20 mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO ₂ et b) d'ITO.....	126
Figure 67 : Caractéristiques densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM (C = 40 mg/mL) intégrant a) une électrode de SnO ₂ et b) une électrode d'ITO.	127
Figure 68 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM (C = 40 mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO ₂ et b) d'ITO.....	129
Figure 69 : Caractéristiques densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : ICBA (C = 20 mg/mL) intégrant a) une électrode de SnO ₂ et b) une électrode d'ITO.	130
Figure 70 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : ICBA (C = 20 mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO ₂ et b) d'ITO.....	132
Figure 71 : Caractéristiques densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : ICBA (C = 40 mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO ₂ et b) d'ITO.....	133
Figure 72 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : ICBA (C = 40 mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO ₂ et b) d'ITO.....	134

Figure 73 : Diffractogrammes des films a) monocouches et b) bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) et élaboré à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L. Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.....	142
Figure 74 : Diffractogrammes des films a) monocouches et b) bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) et élaboré à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L. Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.....	143
Figure 75 : Images MEB en surface et en coupe des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L. ...	147
Figure 76 : Images MEB en surface et en coupe des films bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L.....	148
Figure 77 : Images MEB en surface et en coupe des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L. ...	149
Figure 78 : Images MEB en surface et en coupe des films bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L.....	150
Figure 79 : Spectres EDX des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L.	152
Figure 80 : Spectres EDX des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L.	153
Figure 81 : a) Spectres de transmission des films monocouche de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L et b) les courbes de Tauc correspondant.	156
Figure 82 : a) Spectres de transmission des films bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L et b) les courbes de Tauc correspondant.	157
Figure 83 : a) Spectres de transmission des films monocouche de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L et b) les courbes de Tauc correspondant.	158
Figure 84 : a) Spectres de transmission des films bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L et b) les courbes de Tauc correspondant.	159
Figure 85 : Diffractogrammes des films a) monocouches et b) bicouches de SnO ₂ dopé à l'indium (SnO ₂ : In). Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.....	164
Figure 86 : Images MEB en surface et en coupe des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'indium (SnO ₂ : In).....	167

Figure 87 : Images MEB en surface et en coupe des films bicouches de SnO ₂ dopé à l'indium (SnO ₂ : In).	168
Figure 88 : Spectres EDX des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'indium (SnO ₂ : In).....	169
Figure 89 : a) Spectres de transmission des films de SnO ₂ dopé à l'indium (SnO ₂ : In) et b) les courbes de Tauc correspondant.	171
Figure 90 : a) Spectres de transmission des films de SnO ₂ dopé à l'indium (SnO ₂ : In) et b) les courbes de Tauc correspondant.	172
Figure 91 : Diffractogrammes des films a) monocouches et b) bicouches de SnO ₂ dopé au germanium (SnO ₂ : Ge). Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.	175
Figure 92 : Images MEB en surface et en coupe des films monocouches de SnO ₂ dopé au germanium (SnO ₂ : Ge).....	177
Figure 93 : Images MEB en surface et en coupe des films bicouches de SnO ₂ dopé au germanium (SnO ₂ : Ge).....	178
Figure 94 : Spectre EDX des films monocouches de SnO ₂ dopé au germanium (SnO ₂ : Ge).	179
Figure 95 : a) Spectres de transmission des films de SnO ₂ dopé au germanium (SnO ₂ : Ge) et b) les courbes de Tauc correspondant.	180
Figure 96 : a) Spectres de transmission des films de SnO ₂ dopé au germanium (SnO ₂ : Ge) et b) les courbes de Tauc correspondant.	181
Figure 97 : Caractéristique densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO ₂ ; b) SnO ₂ : 1% Sb, c) SnO ₂ : 2% Sb et d) une couche de PEIE.....	183
Figure 98 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL (a – c) des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) et d) une couche de PEIE.....	185
Figure 99 : Caractéristique densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films bicouches a) de SnO ₂ ; b) SnO ₂ : 1% Sb, c) SnO ₂ : 2% Sb.....	186
Figure 100 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL films bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb).....	187
Figure 101 : Caractéristique densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO ₂ ; b) SnO ₂ : 1% Sb et c) SnO ₂ : 2% Sb.....	188

Figure 102 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL (a – c) des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb).	190
Figure 103 : Caractéristique densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films bicouches a) de SnO ₂ ; b) SnO ₂ : 1% Sb et c) SnO ₂ : 2% Sb.	191
Figure 104 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL (a – c) des films bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb).	192
Figure 105 : Caractéristique densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO ₂ ; b) SnO ₂ : 5% In et c) SnO ₂ : 10% In.	193
Figure 106 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL (a – c) des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'indium (SnO ₂ : In).	194
Figure 107 : Caractéristique densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films bicouches a) de SnO ₂ ; b) SnO ₂ : 5% In et c) SnO ₂ : 10%.	195
Figure 108 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL (a – c) des films bicouches de SnO ₂ dopé à l'indium (SnO ₂ : In) et d) une couche de PEIE.	196
Figure 109 : Caractéristique densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO ₂ et b) SnO ₂ : 5% Ge.	197
Figure 110 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films monocouches de SnO ₂ dopé au germanium (SnO ₂ : Ge).	198
Figure 111 : Caractéristique densité de courant-tension J(V) des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films bicouches dopé au germanium (SnO ₂ : Ge).	199
Figure 112 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL (a – c) des films bicouches de SnO ₂ dopé au germanium (SnO ₂ : Ge).	199
Figure 113 : Photographie de la prise de contact selon la technique Van der Pauw utilisée.	211

Liste des tableaux

Tableau 1 : Oxydes métalliques employés en tant que OTC [3–5,7–9,29,30].....	6
Tableau 2 : Facteur de mérite d'un ensemble d'OTCs [38].	11
Tableau 3 : Avantages et inconvénients des méthodes d'élaboration du graphène [92]......	19
Tableau 4 : Paramètres d'une maille élémentaire a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ variable et pour un substrat commercial d'ITO.	86
Tableau 5 : Rugosité moyenne des films de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ variable et pour un substrat commercial d'ITO.....	89
Tableau 6 : Transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ variable et pour un substrat commercial d'ITO.....	96
Tableau 7 : Épaisseur t , paramètres électriques (n, ρ, μ), facteur de mérite Φ_{TC} et travail de sortie WF des films de SnO ₂ obtenus pour un débit de O ₂ variable et pour un substrat commercial d'ITO.....	97
Tableau 8 : Paramètres d'une maille élémentaire a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films de SnO ₂ obtenus pour une température de substrat T_S variable.	99
Tableau 9 : Rugosité moyenne des films de SnO ₂ obtenus pour une température de substrat T_S variable.	100
Tableau 10 : Transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO ₂ obtenus pour une température de substrat T_S variable.....	105
Tableau 11 : Épaisseur t , paramètres électriques (n, ρ, μ), facteur de mérite Φ_{TC} et travail de sortie WF des films de SnO ₂ obtenus pour une température de substrat T_S variable.....	106
Tableau 12 : Paramètres d'une maille élémentaire a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films de SnO ₂ obtenus pour une puissance variable.	108
Tableau 13 : Rugosité moyenne des films de SnO ₂ en fonction de la puissance.	109
Tableau 14 : Transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO ₂ obtenus pour différentes puissances.	112
Tableau 15 : Épaisseur t , paramètres électriques (n, ρ, μ), facteur de mérite Φ_{TC} et travail de sortie WF des films de SnO ₂ obtenus pour une puissance variable.	115

Tableau 16 : Paramètres d'une maille élémentaire a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films de SnO ₂ obtenus pour différentes épaisseurs.	117
Tableau 17 : Rugosité moyenne des films de SnO ₂ obtenus pour différentes épaisseurs.	119
Tableau 18 : Transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO ₂ obtenus pour différentes épaisseurs.....	120
Tableau 19 : Paramètres électriques (n , ρ , μ), facteur de mérite Φ_{TC} et travail de sortie WF des films de SnO ₂ obtenus pour différentes épaisseurs.	123
Tableau 20 : Paramètres de dépôt utilisés pour l'élaboration des films de SnO ₂ intégrés dans les cellules solaires organiques.	123
Tableau 21 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ($C = 20$ mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO ₂ et b) d'ITO.....	126
Tableau 22 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ($C = 40$ mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO ₂ et b) d'ITO.....	128
Tableau 23 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : ICBA ($C = 20$ mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO ₂ et b) d'ITO.....	131
Tableau 24 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : ICBA ($C = 40$ mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO ₂ et b) d'ITO.....	134
Tableau 25 : Paramètres du réseau a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films monocouches et bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L et de l'ITO.	145
Tableau 26 : Paramètres du réseau a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L.....	145
Tableau 27 : Épaisseur t , transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L.	155
Tableau 28 : Épaisseur t , transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L.	155

Tableau 29 : Paramètres électriques (n , ρ , μ), et facteur de mérite Φ_{TC} des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L.	161
Tableau 30 : Paramètres électriques (n , ρ , μ), et facteur de mérite Φ_{TC} des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L.	162
Tableau 31 : Paramètres du réseau a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films de SnO ₂ dopé à l'indium (SnO ₂ : In).	165
Tableau 32 : Épaisseur t , transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO ₂ dopé à l'indium (SnO ₂ : In).	170
Tableau 33 : Paramètres du réseau a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et densité de dislocations δ des films de SnO ₂ dopé au germanium (SnO ₂ : Ge).	176
Tableau 34 : Épaisseur t , transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO ₂ dopé au germanium (SnO ₂ : Ge).	179
Tableau 35 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO ₂ ; b) SnO ₂ : 1% Sb, c) SnO ₂ : 2% Sb et d) une couche de PEIE.	184
Tableau 36 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb).	187
Tableau 37 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb).	189
Tableau 38 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films bicouches de SnO ₂ dopé à l'antimoine (SnO ₂ : Sb).	191
Tableau 39 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films monocouches de SnO ₂ dopé à l'indium (SnO ₂ : In).	194
Tableau 40 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO ₂ ; b) SnO ₂ : 5% In, c) SnO ₂ : 10% In et d) une couche de PEIE.	196
Tableau 41 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO ₂ ; b) SnO ₂ : 5% Ge, et c) PEIE.	198

Tableau 42 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC ₆₀ BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO ₂ ; b) SnO ₂ : 5% Ge, et c) PEIE.	199
---	-----

Tables des matières

Remerciements	i
Résumé	v
Abstract	vi
Liste des abréviations	vii
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xvii
Tables des matières	xxi
Introduction générale.....	1
Chapitre 1.	4
Généralités sur les oxydes transparents conducteurs et leur intégration dans les cellules photovoltaïques organiques.....	4
1. Oxydes transparents conducteurs	5
1.1. Introduction	5
1.2. Propriétés des oxydes transparents conducteurs	7
1.2.1. Propriétés intrinsèques.....	7
1.2.2. Propriétés optiques	8
1.2.3. Propriétés électriques.....	9
1.2.4. Dopage.....	10
1.2.4.a. Dopage de type N	10
1.2.4.b. Dopage de type P	11
1.2.5. Facteur de mérite et critère de choix des OTCs.....	11
1.3. Alternatives aux films d'oxyde d'indium dopé à l'étain.....	12
1.3.1. Introduction	12
1.3.2. Oxydes	13
1.3.3. Polymères conducteurs	14
1.3.4. Métaux.....	15
1.3.4.a. Films minces métalliques.....	15
1.3.4.b. Grilles métalliques	16
1.3.4.c. Nanofils métalliques	17
1.3.5. Matériaux à base de carbone	17

1.3.5.a. Graphène	17
1.3.5.b. Nanotubes de carbone.....	19
1.3.6. Électrodes multicouches	21
2. Films minces d'oxyde d'étain	21
2.1. Propriétés physiques du SnO ₂	22
2.1.1. Structure cristalline	22
2.1.2. Structure de bande et structure électronique.....	24
2.1.3. Propriétés optiques	26
2.1.4. Propriétés électriques du SnO ₂	28
2.1.4.a. Conductivité électrique du SnO ₂	28
2.1.4.b. Dopage du SnO ₂	29
3. Les cellules photovoltaïques organiques.....	30
3.1. Contexte énergétique	30
3.2. Généralités sur les cellules solaires	33
3.2.1. Énergie solaire et conversion PV.....	33
3.2.2. Caractéristiques électriques	35
3.3. Intégration des OTCs dans les cellules photovoltaïques organiques	37
3.3.1. Introduction	37
3.3.2. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques	40
3.3.2.a. Absorption des photons et création des excitons	41
3.3.2.b. Diffusion des excitons	42
3.3.2.c. Dissociation des excitons.....	42
3.3.2.d. Transport et collecte des charges.....	42
3.3.3. Structures des cellules organiques.....	43
3.3.3.a. Structure monocouche	44
3.3.3.b. Structure bicouche	44
3.3.3.c. Structure à hétérojonction volumique.....	45
3.3.4. Architectures et composantes des cellules organiques	46
4. Conclusion.....	47
5. Références	48
Chapitre 2. Synthèse des échantillons et élaboration de cellules solaires organiques	64
1. Introduction	65
2. Synthèse des échantillons.....	65
2.1. Pulvérisation cathodique	65

2.1.1.	Principe de la pulvérisation cathodique.....	65
2.1.2.	Effet magnétron	67
2.1.3.	Paramètres de dépôt et croissance de couches minces	68
2.1.4.	Gravure des substrats.....	70
2.2.	Déposition par voie sol gel.....	72
3.	Préparation des substrats	74
4.	Élaboration des cellules solaires organiques	75
4.1.	Cellules solaires organiques employant des films de SnO ₂ comme OTC....	76
4.2.	Cellules solaires organiques employant des films de SnO ₂ comme ETL	78
5.	Conclusion.....	79
6.	Références	80
Chapitre 3. Films minces d'oxyde d'étain non dopé élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive		81
1.	Introduction	82
2.	Étude des propriétés des films en fonction du débit en dioxygène	82
2.1.	Propriétés structurales et morphologiques	83
2.1.1.	Analyse par diffraction des rayons X	83
2.1.2.	Analyse par microscopie électronique à balayage.....	86
2.1.3.	Analyse par microscopie à force atomique.....	89
2.2.	Propriétés optiques	92
2.3.	Propriétés électriques	96
2.4.	Conclusion.....	97
3.	Étude des propriétés des films en fonction de la température du substrat	97
3.1.	Propriétés structurales et morphologiques	98
3.1.1.	Analyse par diffraction des rayons X	98
3.1.2.	Analyse par microscopie électronique à balayage.....	99
3.1.3.	Analyse par microscopie à force atomique.....	100
3.2.	Propriétés optiques	103
3.3.	Propriétés électriques	105
3.4.	Conclusion.....	106
4.	Étude des propriétés des films en fonction de la puissance RF	106
4.1.	Propriétés structurales et morphologiques	107
4.1.1.	Analyse par diffraction des rayons X	107
4.1.2.	Analyse par microscopie électronique à balayage.....	108

4.1.3. Analyse par microscopie à force atomique.....	109
4.2. Propriétés optiques	112
4.3. Propriétés électriques	114
4.4. Conclusion.....	115
5. Étude des propriétés des films en fonction de l'épaisseur du film.....	115
5.1. Propriétés structurales et morphologiques	116
5.1.1. Analyse par diffraction des rayons X	116
5.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	117
5.1.3. Analyse par microscopie à force atomique.....	118
5.2. Propriétés optiques	120
5.3. Propriétés électriques	122
5.4. Conclusion.....	123
6. Intégration dans les cellules solaires organiques en tant qu'électrode transparente	123
6.1. Intégration des films de SnO ₂ dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : PC ₆₀ BM	124
6.1.1. Concentration de 20 mg/mL	124
6.1.2. Concentration de 40 mg/mL	126
6.2. Intégration des films de SnO ₂ dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : ICBA.....	129
6.2.1. Concentration de 20 mg/mL	129
6.2.2. Concentration de 40 mg/mL	132
7. Conclusion.....	134
8. Références	137
Chapitre 4. Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé préparés par voie sol-gel.....	139
1. Introduction	140
2. Étude des propriétés des films d'oxyde d'étain dopé et non dopé à l'antimoine pour une concentration de 0.50 mol/L et 0.75 mol/L	141
2.1. Propriétés structurales et morphologiques	141
2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X	141
2.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	146
2.1.3. Analyse par énergie dispersive de rayons X.....	151
2.2. Propriétés optiques	154

2.3.	Propriétés électriques	160
2.4.	Conclusion.....	162
3.	Étude de films d'oxyde d'étain dopé et non dopé à l'indium	162
3.1.	Propriétés structurales et morphologiques	163
3.1.1.	Analyse par diffraction des rayons X	163
3.1.2.	Analyse de la morphologie et composition	166
3.2.	Propriétés optiques	170
3.3.	Propriétés électriques	173
3.4.	Conclusion.....	173
4.	Étude de films d'oxyde d'étain dopé et non dopé au germanium	173
4.1.	Propriétés structurales et morphologiques	174
4.1.1.	Analyse par diffraction des rayons X	174
4.1.2.	Analyse de la morphologie et la composition	176
4.2.	Propriétés optiques	179
4.3.	Propriétés électriques	182
4.4.	Conclusion.....	182
5.	Intégration dans les cellules organiques en tant que couche de transport des électrons	182
5.1.	Intégration des films de SnO ₂ dopé à l'antimoine dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : PC ₆₀ BM	182
5.1.1.	Étude pour la concentration $C = 0.50$ mol/L	182
5.1.2.	Étude pour la concentration $C = 0.75$ mol/L	188
5.2.	Intégration des films de SnO ₂ dopé à l'indium dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : PC ₆₀ BM	192
5.3.	Intégration des films de SnO ₂ dopé au germanium dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : PC ₆₀ BM	197
6.	Conclusion.....	200
7.	Références	202
	Conclusion générale	203
	Annexe 1. Techniques de caractérisation	207
1.	Diffraction des rayons X	208
2.	Microscopie électronique à balayage et analyse EDX	208
3.	Microscopie à force atomique	209
4.	Spectrophotométrie UV-Visible.....	209

5. Profilométrie.....	210
6. Analyse par Effet Hall.....	210
7. Kelvin Probe.....	211
8. Simulateur solaire.....	212
Annexe 2. Liste des publications.....	i

Introduction générale

Le contexte mondial actuel fait de la production et l'approvisionnement en énergie des enjeux majeurs. De nos jours, les principales sources d'énergies sont fossiles et minières, présentes en quantité limitée sur Terre. La déplétion rapide de ces ressources a engendré un important intérêt à l'encontre des énergies dites renouvelables, dont l'énergie solaire. La puissance du rayonnement solaire reçue au niveau de la surface terrestre est de l'ordre de 10^{17} W¹. La conversion directe du rayonnement solaire en énergie électrique par effet photovoltaïque fut l'une des avancées technologiques les plus importantes du siècle passé du fait de la place de l'électricité dans nos vies quotidiennes. Dans le but de réduire le coût des cellules photovoltaïques, et par conséquent celui de la production d'électricité, des méthodes de production à coût inférieur, tel que les méthodes d'impression ou l'élaboration des cellules en couches minces et sur des substrats flexibles, ont été développées. On cherche également à produire des cellules photovoltaïques dont les composantes sont à faible coût et compatibles avec les nouvelles technologies. Les cellules solaires organiques remplissent ces conditions, à l'exception d'un élément crucial qui est l'ITO. Le besoin d'un matériau pouvant remplacer l'ITO en maintenant le même rendement donna lieu à l'émergence de diverses solutions, notamment les OTCs à base de matériau autre que l'indium, les polymères conducteurs, les électrodes à base de graphène, les grilles métalliques, les nanofils d'argent ou encore des électrodes multicouches.

Les oxydes transparents conducteurs (OTCs) sont des matériaux combinant une bonne conductivité électrique et une bonne transmission dans le domaine visible. Leurs applications en tant qu'électrode transparente pour les dispositifs optoélectroniques sont multiples, dont les écrans plats, les écrans tactiles, les diodes électroluminescentes ou encore les « Smart Windows ». L'OTC le plus largement employé est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Il présente une résistivité électrique de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm et une transmission optique supérieure à 85%. L'ITO peut être déposé au moyen de plusieurs méthodes, la plus courante étant la pulvérisation cathodique. Bien que l'ITO se démarque par ses propriétés, il présente d'importants inconvénients. Le premier est relatif au coût élevé de l'indium vu que celui-ci est un élément présent en faible quantité dans la croûte terrestre. Le deuxième est lié aux procédés d'élaboration de l'ITO qui se font à haute température, ce qui est incompatible avec la déposition sur des substrats flexibles. Enfin, les propriétés mécaniques de l'ITO le rendent peu

1. Abbott, D. Keeping the Energy Debate Clean: How Do We Supply the World's Energy Needs? *Proc. IEEE* **2010**, 98, 42–66, doi:10.1109/JPROC.2009.2035162.

adapté à l'utilisation sur des substrats flexibles en raison de l'apparition de défauts en cas de torsion des substrats, en plus de son instabilité chimique qui le rend difficilement adapté à certaines technologies photovoltaïques.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. En effet, notre étude est dédiée à la recherche d'une alternative fiable et abordable à ce composant crucial qu'est l'ITO. Notre choix s'est porté sur l'oxyde d'étain (SnO_2) dopé et non dopé pour développer des électrodes transparentes pour les cellules solaires organiques

Au début du premier chapitre, nous présentons le contexte de la thèse. Nous expliquons le principe des OTCs et faisons un état de l'art à leur sujet et aux alternatives à l'ITO, notamment le SnO_2 . Ensuite, un bref rappel sur le principe photovoltaïque et les cellules qui en découlent est fait, avec notamment un descriptif du fonctionnement des cellules solaires organiques. Dans le second chapitre, un descriptif détaillé des procédés d'élaboration des couches de SnO_2 et de réalisation des cellules solaires organiques est clairement présenté. Dans le troisième chapitre, les conditions optimales d'obtention de couches de SnO_2 non dopé par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive sont déterminés. Les films synthétisés sont alors intégrés aux cellules organiques et leurs performances photovoltaïques évaluées. Dans le quatrième et dernier chapitre, nous abordons l'élaboration à partir de solutions sol-gel de films de SnO_2 non dopé et dopé avec trois types de dopants (antimoine, indium et germanium) ainsi que leurs caractéristiques structurale, optique et électrique. Ces films sont ensuite intégrés aux cellules solaires organiques et leurs performances photovoltaïques évaluées. Enfin, une conclusion générale à ce travail et ses perspectives sont présentées.

Chapitre 1.

Généralités sur les oxydes transparents conducteurs et leur intégration dans les cellules photovoltaïques organiques

1. Oxydes transparents conducteurs

1.1. Introduction

Les oxydes transparents conducteurs (OTCs) sont des matériaux ayant une bonne conductivité électrique et transparents dans le domaine du visible [2]. Le premier oxyde métallique développé fut l'oxyde de cadmium (CdO) en 1907. La majorité des OTCs rapportés dans la littérature sont des oxydes métalliques et ils sont composés des éléments suivants : l'indium In, le zinc Zn, l'étain Sn et le cadmium Cd.

L'avènement de la physique quantique en 1925 permit une meilleure compréhension des propriétés physiques des semi-conducteurs aussi bien intrinsèques que dopés [2]. Les oxydes métalliques élaborés sont soit des composés binaires (type SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , NiO ou encore CdO) ; soit des composés ternaires (type Cd_2SnO_4 , CdInO_4 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , LaCrO_3 , CuCrO_2 , GaInO_3) ; soit une combinaison de composés binaires [3–6]. Non dopés, les composés binaires sont instables à haute température et ne présentent pas nécessairement une conductivité électrique assez importante [3]. Un ajustement des propriétés de ces composés est obtenu à travers le dopage au moyen de métaux, métalloïdes ou éléments non métalliques [4]. Le Tableau 1 regroupe les oxydes métalliques les plus courants en fonction des dopants utilisés ou des composés réalisés [3–5,7–9].

La majorité des OTCs fonctionnels et cités plus haut sont des semiconducteurs de type N. Néanmoins ils existent certains cas de semiconducteurs de type P [3]. H. Sato et al. furent les premiers à rapporter l'élaboration d'un OTC de conductivité de type P lorsqu'ils réalisèrent des couches d'oxyde de nickel NiO par sputtering [10]. Néanmoins se fut la découverte de l'oxyde à structure délafossite CuAlO_2 par H. Kawazoe et al. qui marqua la recherche des OTCs de type P [11]. Bien que cet oxyde présente une conductivité électrique beaucoup plus faible que celle des OTCs de type N, il se démarque par une bonne mobilité de charge et des propriétés optiques adéquates, proches de celle de l'ITO. Un intérêt marqué est depuis porté aux oxydes à structure délafossite, dits délafossites, type ABO_2 (où $A = \text{Cu, Ag, Pt, Pd, ...}$ et $B = \text{Al, Fe, Ga, In, Y, Co, Cr, La, ...}$) [4,12–18]. Outre les délafossites et l'oxyde de nickel, les autres composés à conductivité de type P rapportés dans la littérature sont l'oxyde de cuivre Cu_2O [12,19], les oxydes mixtes tel que SrCu_2O_2 [12,19,20], ou encore les oxydes spinelles tel que NiCo_2O_4 [21]. Les propriétés électriques des oxydes de type P peuvent être améliorées au moyen du dopage, comme pour les oxydes de type N [22–27].

La première application industrielle des OTCs fut celle de l'oxyde d'étain (SnO_2) en tant que couche conductrice transparente permettant de chauffer les pare-brises et fenêtres des avions durant la Seconde Guerre Mondiale [2]. L'essor industriel des OTCs se fit dans les années 60 avec le développement de l'oxyde d'indium dopé à l'étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), qui est le plus employé actuellement, et de l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) [28]. Les OTCs sont actuellement utilisés dans de nombreuses applications optoélectroniques pour des composants discrets, tel que les diodes électroluminescentes, ou en tant qu'électrode transparente pour les écrans plats, les écrans tactiles, les cellules solaires, les « Smart Windows ».

Tableau 1 : Oxydes métalliques employés en tant que OTC [3–5,7–9,29,30].

Matériau	Dopant ou composé
SnO_2	Sb, F, As, Nb, Ta
In_2O_3	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, As
CdO	In, Sn
Cr_2O_3	Mg
TiO_2	Nb, Ta, P
NiO	Li
$\text{ZnO} - \text{SnO}_2$	Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3
$\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3$	$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$	$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$
$\text{CdO} - \text{SnO}_2$	Cd_2SnO_4 , CdSnO_3
$\text{CdO} - \text{In}_2\text{O}_3$	CdInO_4
MgIn_2O_4	
MgZnO	In, Al
GaInO_3	Sn, Ge
CdSb_2O_6	Y
Cu_2O	Li
CuAlO_2	Fe
CuCrO_2	Mg, N, Co
$\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$	$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5 - \text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$
$\text{CdO} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$	$\text{CdIn}_2\text{O}_4 - \text{CdSnO}_4$
$\text{ZnO} - \text{CdO} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$	

1.2. Propriétés des oxydes transparents conducteurs

1.2.1. Propriétés intrinsèques

La théorie des bandes d'énergie montre que pour un matériau, un des trois états électriques suivants est possible : conducteur, isolant ou semi-conducteur. Les positions et états de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) déterminent la nature du matériau (Figure 1). Pour un conducteur, la BC et la BV se chevauchent, permettant la libre circulation des électrons. Pour un semi-conducteur, la BV et la BC sont séparées par une bande dite interdite, communément appelée gap dont la largeur est notée E_g . Les électrons présents sur la BV ne peuvent transiter vers la BC que s'ils acquièrent une énergie supérieure ou égale à E_g . Enfin, un matériau est dit isolant lorsque la largeur de la bande interdite est assez élevée (supérieure à 5 eV). Ainsi aucune transition entre la BV et la BC n'est possible.

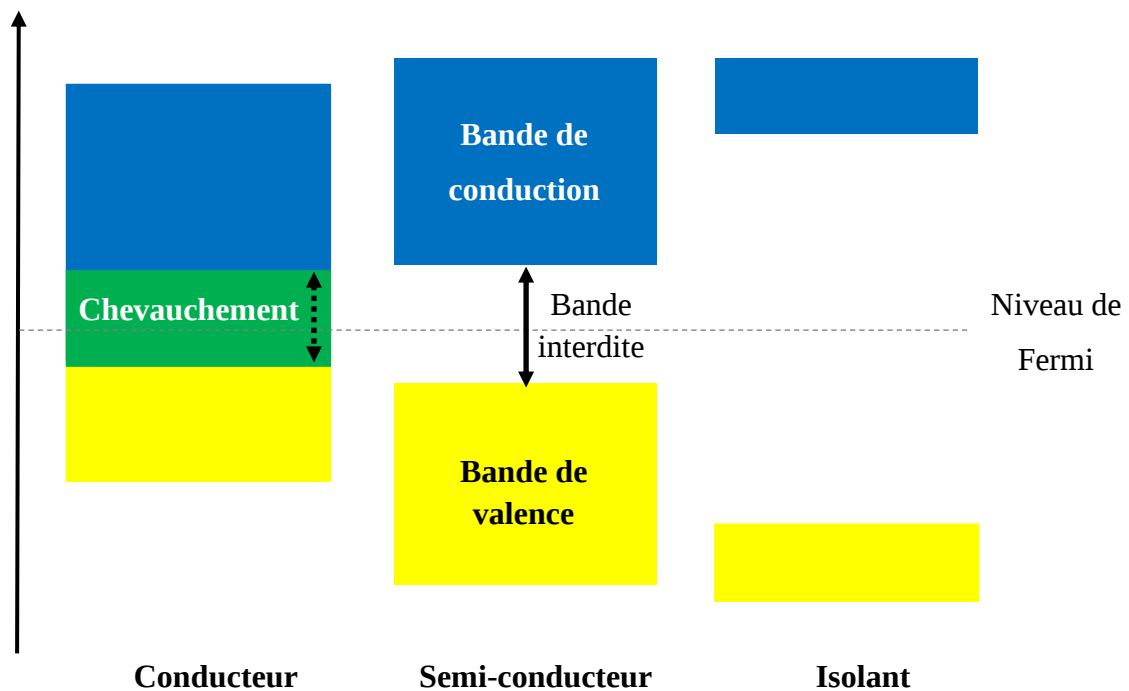


Figure 1 : Diagramme simplifié des bandes d'énergie d'un solide.

Peu de matériaux présentent simultanément une transparence dans le visible et des propriétés de conduction électrique. Les métaux réfléchissent la lumière visible. En revanche, les matériaux transparents courants (verre, certains plastiques, les céramiques transparentes, etc.) sont isolants. La dualité transparence et conductivité dans le visible est théoriquement possible pour les semi-conducteurs possédant un gap supérieur à 3.1 eV (énergie correspondant à une longueur d'onde de l'ordre de 400 nm) [3].

1.2.2. Propriétés optiques

Selon le modèle de Drude, les électrons libres sont assimilés à un plasma. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p correspondant à la longueur d'onde λ_p , définie selon la relation suivante :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (1.1)$$

Avec c la célérité de la lumière. La lumière étant assimilée à une onde électromagnétique, la mise en mouvement des électrons libres présents dans un matériau soumis à un éclairage est due à la composante électrique du champ électromagnétique incident. Ainsi tout rayonnement dont la fréquence ω est inférieure à la fréquence plasma ω_p est réfléchi par les électrons libres.

Le spectre de transmission idéal d'un matériau transparent conducteur en couche mince est représenté sur la Figure 2. Trois régions sont représentées :

- Pour $\lambda < \lambda_g$: les photons dont l'énergie est supérieure ou égale à celle du gap sont absorbés permettant alors les transitions bande à bande ;
- Pour $\lambda_g < \lambda < \lambda_p$: position de la fenêtre optique ou intervalle pour lequel le matériau transmet la lumière ;
- Pour $\lambda > \lambda_p$: réflexion importante due aux électrons libres.

La valeur de λ_p dépend de la concentration en porteurs de charges du matériau [31], celle-ci définissant la marge supérieure de la fenêtre optique. Un compromis transmission-conductivité doit être mis en place en fonction de l'utilisation de l'OTC.

Pour les applications solaires, la marge supérieure optimale de l'intervalle d'absorption λ_g est définie en fonction du spectre solaire. Le spectre solaire terrestre s'étend jusqu'à 4 eV. De ce fait, un OTC adéquat devrait présenter une largeur de bande interdite $E_g > 4$ eV, correspondant à une longueur d'onde λ_g de 310 nm.

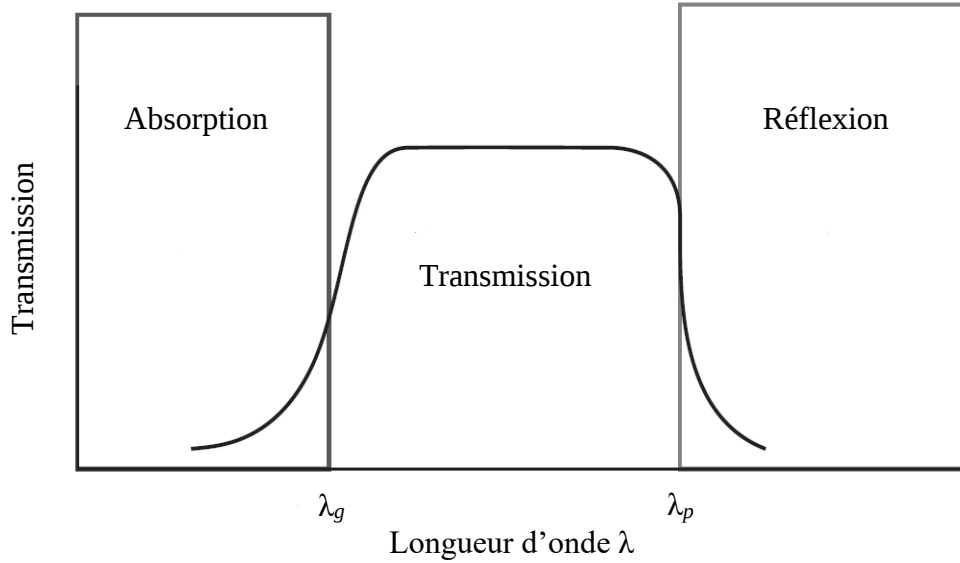


Figure 2 : Spectre de transmission idéale d'un matériau transparent conducteur en couche mince [31].

La transmission est définie comme suit :

$$T(\omega) = [1 - R(\omega)]e^{-\alpha(\omega)t} \quad (1.2)$$

Où t correspond à l'épaisseur de la couche, $R(\omega)$ le coefficient de réflexion et $\alpha(\omega)$ le coefficient d'absorption du matériau en fonction de la fréquence ω .

1.2.3. Propriétés électriques

Les OTCs sont des semiconducteurs à large bande interdite dont la conductivité électrique varie de 10^2 à 10^4 S.cm⁻¹. Dans le cas d'un semiconducteur de type N, la conductivité électrique σ est reliée à sa concentration en porteurs de charges n et sa mobilité μ des dites charges selon la relation suivante :

$$\sigma = en\mu \quad (1.3)$$

Où e la charge électrique élémentaire. Les propriétés intrinsèques de certains OTCs en font des conducteurs de type N ou des conducteurs de type P. Ainsi la concentration en porteurs de charges varient en fonction de la nature de l'OTC étudié.

La résistivité électrique ρ étant égale à l'inverse de la conductivité électrique σ , la résistance surfacique R_s est définie comme le rapport de la résistivité électrique par l'épaisseur t de la couche :

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (1.4)$$

De nos jours, la résistivité électrique des OTCs grandement employés est de l'ordre de 10^{-4} à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [2].

1.2.4. Dopage

La conductivité électrique d'un OTC peut être améliorée en augmentant le nombre de porteurs de charges par un dopage adéquat. Pour un semiconducteur intrinsèque, la concentration n est fixée par le nombre et la nature des défauts présents dans le cristal. Les lacunes, les interstitiels auto-induits et les positions anti-site (exemple d'un cation présent sur le site de l'anion) constituent les défauts intrinsèques généralement présents dans un semiconducteur. Le dopage correspond à des défauts extrinsèques, obtenus au moyen de substitutions ou d'implantations interstitielles. Le dopage induit une conductivité de type N ou de type P en fonction de la valence des dopants ou des sites d'implantations.

1.2.4.a. Dopage de type N

Le dopage par substitution peut se faire au niveau du cation ou de l'anion. Certains critères sont à respecter quant au choix du dopant tel que la taille du dopant, sa valence ou encore sa solubilité dans le réseau du semiconducteur. Les dopants extrinsèques couramment employés sont les halogènes et les éléments des groupes XIII et XV (Tableau 1). A titre d'exemple, le dopage de In_2O_3 avec l'étain Sn entraîne une forte amélioration de sa résistivité qui passe de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ [32]. En effet, la substitution des ions In^{3+} par des ions Sn^{4+} est à l'origine d'un apport de charges supplémentaires, sachant que chaque ion Sn^{4+} fournit un électron. Il en est de même dans le cas du dopage du ZnO à l'aide de l'aluminium Al (AZO) qui produit des couches présentant des résistivités de l'ordre de $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [2,33]. On peut citer d'autres exemples de dopage comme celui de ZnO au gallium Ga ou germanium Ge (GZO), ou encore le dopage du SnO_2 au fluor (FTO) ou à l'antimoine Sb (ATO) [33,34].

En plus de la concentration en porteurs de charges, le dopage de type N modifie également les différents niveaux des bandes d'énergie. En effet, lorsqu'un semiconducteur est dopé, des niveaux intermédiaires sont créés, près de la BC. Pour un taux de dopage élevé ces niveaux intermédiaires se combinent à la BC. Cette convergence de niveaux entraîne un déplacement du niveau de Fermi E_F dans la BC contribuant à la formation d'un semiconducteur de type N dégénéré et un élargissement du gap [34].

1.2.4.b. Dopage de type P

La majorité des OTCs sont intrinsèquement de type N, et présentent naturellement un nombre important de lacunes en oxygène (comme pour SnO_2 ou In_2O_3). Ces lacunes constituent des pièges pour les charges positives (trous) compliquant ainsi un dopage de type P [34]. La plupart des travaux relayant un dopage de type P successif, rapportés dans la littérature, sont relatifs au dopage du ZnO au moyen de Na, Cu, N, P, Sb, et As [35,36].

1.2.5. Facteur de mérite et critère de choix des OTCs

Pour la plupart des applications actuelles, les OTCs doivent présenter une très haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. Haacke G. a défini le facteur de mérite Φ_{TC} , outil de comparaison pour les OTCs, comme étant le rapport de la transmission T et la résistance surfacique R_s (Equation 1.5) et s'exprime en Ω^{-1} [37].

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (1.5)$$

Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs de mérite de certains OTCs reportés dans la littérature [38].

Tableau 2 : Facteur de mérite d'un ensemble d'OTCs [38].

Matériau	Résistance surfacique ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Facteur de mérite (Ω^{-1})
ZnO : F	5	7
Cd_2SnO_4	7.2	7
ZnO : Al	3.8	5
In_2O_3 : Sn	6	4
SnO_2 : F	8	3
ZnO : Ga	3	3
ZnO : B	8	2
SnO_2 : Sb	20	0.4
ZnO : In	20	0.2

Les matériaux présentant les facteurs de mérite les plus élevés sont l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO : F) et le stannate de cadmium (Cd_2SnO_4).

Néanmoins un facteur de mérite adéquat ne constitue pas l'unique critère influençant le choix de l'OTC et la méthode de sa déposition. Gordon R. G. avait mis en avant l'influence d'un ensemble de paramètres sur le choix des OTCs selon l'application envisagée [38]. Sont notamment cités, les propriétés physiques et chimiques des couches tel que la dureté, la tenue thermique et chimique des couches en plus de la conductivité, de la transparence, du travail de sortie ou encore de la fréquence plasma. La toxicité du matériau envisagé, la température de déposition, la reproductibilité et le coût de fabrication sont également à prendre en compte.

1.3. Alternatives aux films d'oxyde d'indium dopé à l'étain

1.3.1. Introduction

L'indium est un élément rare sur Terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et plomb [39]. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont :

- Indium : 250 µg/kg,
- Etain : 2300 µg/kg,
- Zinc : 70000 µg/kg.

Du point de vue industriel, l'ITO est l'OTC le plus employé. Du fait de sa rareté et de la grande demande du marché, le prix de l'indium varie actuellement entre 2 et 10 \$/g en fonction de sa pureté [40].

Bien que l'ITO présente des propriétés optiques et physiques avantageuses, il présente aussi des inconvénients qui limitent son utilisation. L'élaboration des couches minces d'ITO présentant à la fois une conductivité et une transparence élevées, a lieu à des températures supérieures ou égales à 250°C [41,42]. De plus la fragilité mécanique de l'ITO le rend peu compatible avec l'utilisation de substrats souples [28,41,42] et son instabilité chimique crée un soucis d'incompatibilité avec certaines technologies photovoltaïques [41–44].

Un effort a été entrepris pour obtenir un OTC pouvant égaler ou surpasser les performances de l'ITO. Une nouvelle tendance consiste en la réalisation d'électrodes transparentes par des techniques d'impression sur des dispositifs flexibles, tel que le roll to roll [45]. Plusieurs matériaux ont été proposés durant les deux dernières décennies, on retient notamment les oxydes non dopées et dopées, les couches minces de métaux, les nanofils

métalliques, les grilles métalliques, les matériaux à base de carbone et les polymères. Ces différents groupes présentant le meilleur compromis transmission/conductivité (Figure 3).

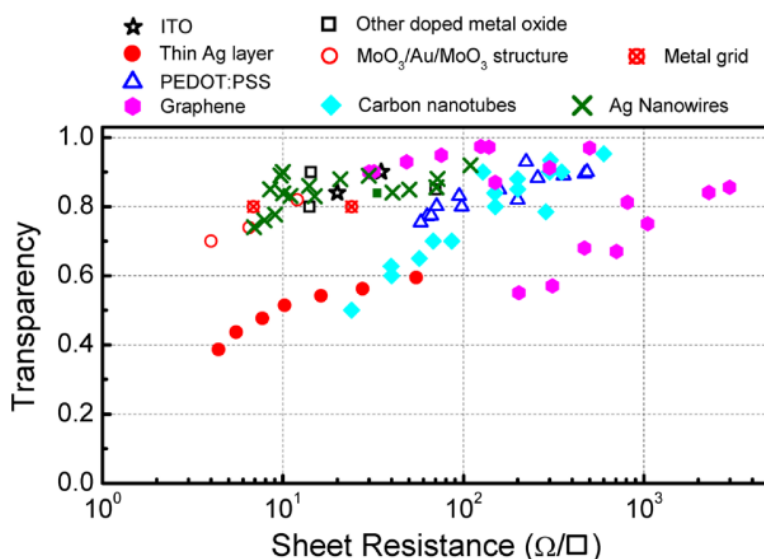


Figure 3 : Transparence dans le visible de matériaux conducteurs, comme reportés dans la littérature, en fonction de la résistance surfacique [42].

1.3.2. Oxydes

Les couches d'oxyde correspondant à des combinaisons de ZnO, In_2O_3 et SnO_2 contiennent une faible quantité d'indium. Ces multi-composés sont une des stratégies envisagées pour réduire la consommation en indium. Les combinaisons possibles sont représentées Figure 4. En employant des techniques d'élaboration tel que la pulvérisation cathodique ou la déposition sous vide par arc plasma (VACE), l'élaboration sous forme de couche mince avec des propriétés électriques et optiques semblables à celles de l'ITO est possible [3,46,47].

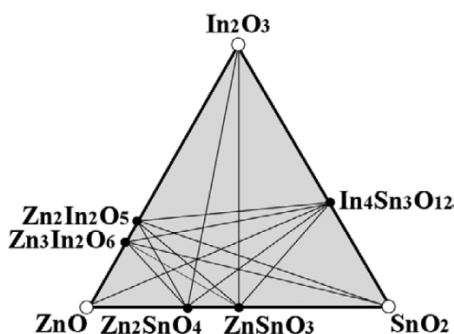


Figure 4 : Multi composés de ZnO, In_2O_3 et SnO_2 [3].

Parmi les OTCs précédemment définis il existe des alternatives ne contenant pas d'indium tel que le couches non dopées et dopées de ZnO, SnO₂ et les composés ZnO-SnO₂. Des écrans LCD et des diodes électroluminescentes ont été réalisés à base de AZO et ont des performances similaires à celles obtenues sur ITO [42]. L'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) est couramment employé pour un ensemble d'applications et plus spécifiquement les cellules solaire [48,49]. Quant au composé ZnO-SnO₂ il a été employé en tant qu'électrode pour les dispositifs flexibles tel que les OLEDs [50,51].

1.3.3. Polymères conducteurs

La compatibilité avec les substrats flexibles et la facilité de déposition par voie liquide explique l'intérêt porté aux polymères transparents conducteurs. De nombreux polymères ont été étudiés, notamment le poly aniline (PANI), le poly pyrrole (PPY), et poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène-sulfonate) (PEDOT:PSS) [28]. A l'heure actuelle, le PEDOT : PSS (Figure 5) constitue la meilleure alternative à l'ITO pour les dispositifs optoélectroniques à base organique, tel que les LEDS ou les cellules solaires organiques [42,52]. Découvert durant les années 1990, le PEDOT : PSS fut d'abord employé en tant que couche d'interface [42]. Déposé en couche mince, le PEDOT : PSS peut avoir une transparence autour de 80% dans le visible (Figure 3). Pour obtenir une conductivité électrique approchant celle de l'ITO, différents solvants et additifs, tel que le diméthyle sulfoxyde (DMSO), l'éthylène glycol (EG), le diéthyle glycol, et le sorbitol, sont ajoutés à la solution de PEDOT : PSS [42,52–55]. Cependant, la nature acide et hygroscopique du PEDOT : PSS a des effets néfastes sur la durée de vie des cellules solaires. L'ajout d'additifs ou d'agents réticulants, tel que le (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (GOPS) permet de contrôler l'acidité des couches de PEDOT : PSS [56,57]. La résistance des couches face à l'humidité a été amélioré grâce aux traitements post-élaboration aux moyens de solvants et acides [52,54,58–60]. Ces méthodes sont peu concluantes en raison de l'étape supplémentaire et la présence de résidus d'acide. Une nouvelle approche consiste en l'ajout d'une couche intermédiaire tel que le polyéthylèneimine éthoxylé (PEIE). Des dispositifs OLEDs ont été réalisés et présentent une meilleure efficacité due à la présence de la couche de PEIE [54]. Le PEDOT : PSS peut également être associé à d'autres matériaux pour pallier au problème de stabilité à long terme [61–63].

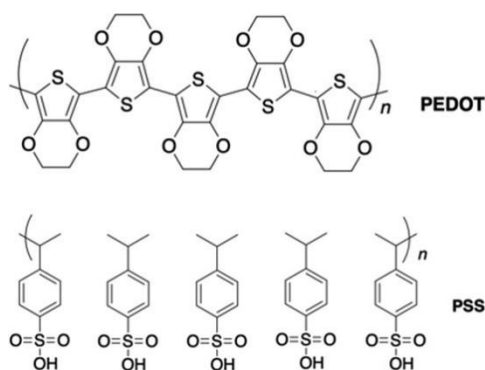


Figure 5 : Structure chimique du PEDOT : PSS [64].

1.3.4. Métaux

Les métaux déposés en couches minces (épaisseurs inférieures à 20 nm) sont optiquement semi-transparents. Une autre stratégie consiste à déposer des lignes métalliques sur une partie de l'électrode transparente pour augmenter la conductivité tout en maintenant une transmittance optimale. Enfin, des études récentes ont montré le fort potentiel des nanofils métalliques.

1.3.4.a. Films minces métalliques

Pour des épaisseurs de l'ordre du nanomètre, les films minces de métaux (Ag, Cu et Au) présentent une transmission comprise entre 50 et 70 %, entre 400 et 800 nm [65]. Ceux-ci sont employés pour des cellules rigides et flexibles [66–68]. O'Connor B. et Al ont réalisé des cellules organiques bicouches (CuPc/C₆₀) ayant pour anode une couche mince d'Ag de 9 nm [69]. Les performances de ces cellules sont comparables à celles des cellules avec l'ITO. Yambem S.D. et al ont réalisé des cellules solaires organiques sur substrat flexible (PET) avec la structure PET/Ag/PEDOT : PSS/P3HT : PC₆₀BM/Al [70]. Ces cellules présentent un rendement de 2.3 %, supérieure à celui obtenu pour l'électrode PET/ITO. Ces cellules présentent également une meilleure résistance au stress mécanique que celles employant les films PET/ITO.

Malgré la conductivité élevée des électrodes métalliques, elles ont également une réflectance élevée qui conduit à une perte de courant dans les dispositifs. En effet, une partie du rayonnement lumineux est réfléchi avant d'avoir traversé la couche active. De plus l'absence de gap limite la transparence de ces électrodes [34]. Afin de réduire la réflectance, les électrodes métalliques sont placées entre deux oxydes transparents ayant un fort indice de réfraction. Ce système est caractérisé par une amélioration de la transmission dans le visible grâce à la réduction du phénomène de réflectance de l'électrode métallique [71].

1.3.4.b. Grilles métalliques

Avant d'être suggéré comme alternative à l'ITO pour les cellules organiques, les grilles métalliques étaient déjà employées pour les cellules inorganiques, tel que les cellules à base de silicium et les cellules photovoltaïques $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) [72,73]. Un quadrillage est réalisé avec des lignes conductrices les plus fines possibles et avec des espacements entre lignes servant de fenêtre de transmission de la lumière [74]. Pour les dispositifs organiques les lignes conductrices doivent avoir des épaisseurs inférieures à 1 μm . L'inconvénient des grilles métalliques est la rugosité non négligeable qu'elles possèdent due à leur épaisseur qui compromet la planéité des films sur lesquels elles sont déposées. Pour pallier à ce problème, une couche de PEDOT : PSS est déposée sur les grilles améliorant ainsi le contact avec la couche active du dispositif [75]. Les grilles métalliques sont habituellement fabriquées par lithographie, procédé de fabrication compliqué, coûteux et incompatible avec les substrats flexibles. Plusieurs nouveaux procédés ont été suggérés dont la lithographie par nano impression (NIL), par sérigraphie, par jet d'encre, par thermo-pressage et l'impression directe à température contrôlée (TCDI) [74,76–80]. La Figure 6 montre les images MEB des grilles métalliques élaborées par différents procédés.

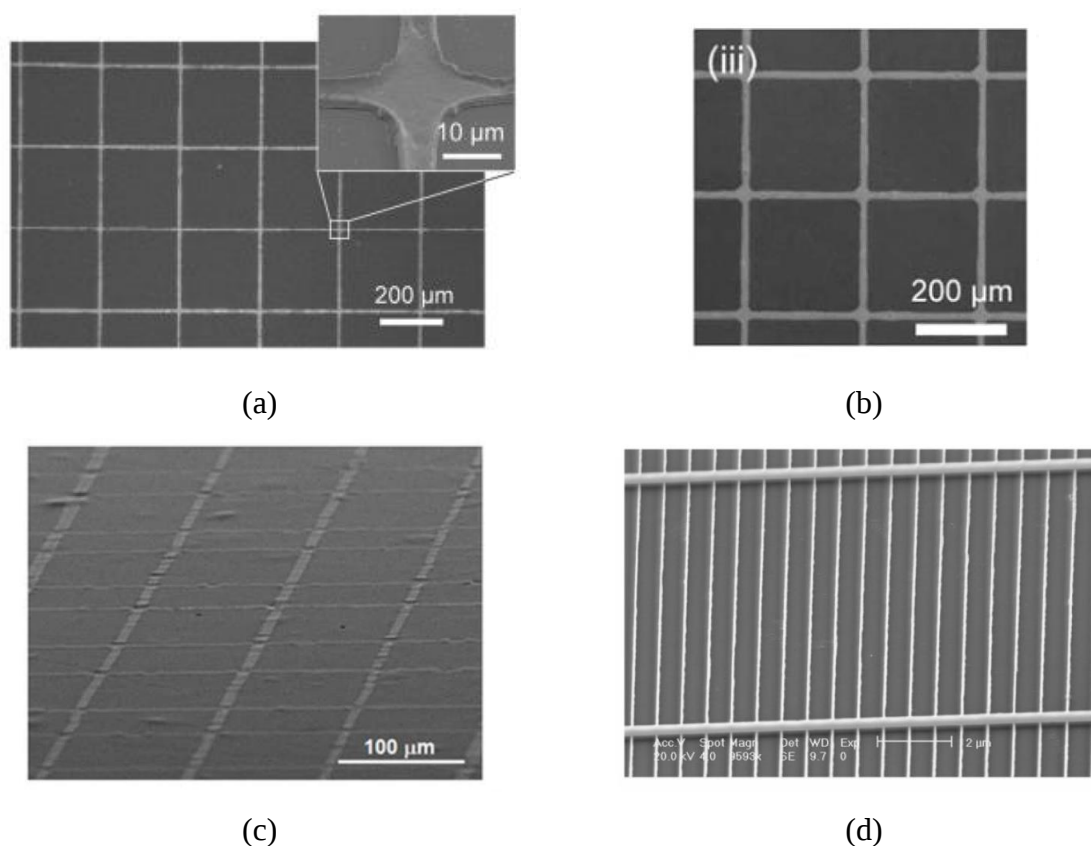


Figure 6 : Images MEB des grilles métalliques élaborées selon différents procédés a) par TCDI [78], b) par voie liquide [79], c) thermo-pressage [74], et d) par NIL [76].

1.3.4.c. Nanofils métalliques

L'utilisation des nanomatériaux 1D a connu un essor important ces dernières années en raison de leur conductivité élevée et la possibilité de les intégrer dans diverses applications [28,81]. Les nanofils métalliques les plus étudiés sont les nanofils d'argent (AgNWs) [28,80,82,83]. Des nanofils d'or Au, de cuivre Cu, de zinc Zn et de cupro-nickel Cu-Ni ont également été intégrés avec succès dans des dispositifs photovoltaïques [28,81,84–86]. Les propriétés optiques et électriques des nanofils sont très proches de celles de l'ITO, tout en nécessitant beaucoup moins de matière première, ce qui leur permet d'être de très bons candidats au remplacement de l'ITO [81]. Pour l'ensemble de ces possibilités, les valeurs de transmission obtenues sont supérieures à 80% et une résistance carrée variant de 23 Ω à 60 Ω [28]. Les nanofils se dispersent aisément dans l'eau et différents solvants facilitant donc l'élaboration par voie liquide. Une multitude de techniques de déposition ont été reportées les plus courantes étant le spin coating, spray coating, drop casting, Doctor Blade, dip-coating, sérigraphie et la déposition par jet d'encre [81]. Par ailleurs, de nombreuses études ont montré d'excellentes propriétés mécaniques pour des électrodes transparentes à base de AgNWs déposées en solution et sur des substrats souples [28,80–82].

Néanmoins, l'utilisation des AgNWs en tant qu'électrode transparente fait face à des limitations dues à la rugosité non négligeable des AgNWs, leur faible stabilité chimique et thermique et leur mauvaise adhérence sur certains substrats comme le verre [34,52,80]. La rugosité du réseau de nanofils est un paramètre critique à contrôler, car celle-ci peut engendrer des courts-circuits. L'association des nanofils à des diélectriques transparents, ou des polymères conducteurs, ou du graphène, ou des nanotubes de carbone ou encore des oxydes métalliques engendre une nette amélioration des propriétés surfaciques et de la stabilité du système [34,80,87,88]. Une seconde solution consiste en des traitements post-déposition [89–91].

1.3.5. Matériaux à base de carbone

1.3.5.a. Graphène

Découvert en 2004, le graphène est un matériau 2D correspondant à un feuillet de graphite. Il est constitué par des atomes de carbone arrangés selon un motif hexagonal (Figure 7). L'ensemble des atomes de carbone sont connectés selon une liaison sp^2 . Les électrons de valence étant présents sur l'ensemble du feuillet, le graphène possède une conductivité électrique intrinsèque élevée [28]. De plus, le graphène est également caractérisé par une

excellente transmission théorique de 97.7% par monofeuillet de graphène, une excellente résistance mécanique, une excellente conductivité thermique, une excellente stabilité thermique et chimique, d'excellentes propriétés physiques dont une bonne élasticité et flexibilité, ainsi qu'une bonne adhésion à la matière organique [28,34,42]. Les applications du graphène sont multiples : en tant qu'électrode transparente flexible ou non pour un certains de dispositifs optoélectroniques tel que les écrans tactiles, les cellules solaires et les transistors à effet de champ (OFET), en passant par les écrans LCD, les capteurs biologiques et sensorielles ainsi qu'un ensemble d'applications électroniques tel que les dispositifs de stockage [28,92,93].

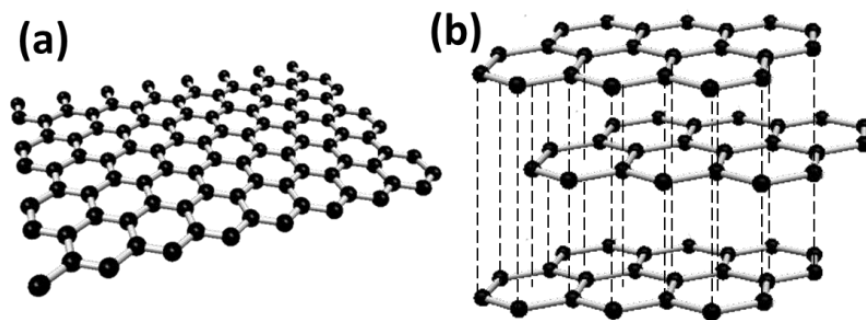


Figure 7 : Structure du a) graphène et du b) graphite [94].

Le graphène peut être produit au moyen de plusieurs procédés : par extraction mécanique ou exfoliation du graphite, par épitaxie à partir d'un cristal de carbure de silicium, par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la méthode de Hummer [92]. Chacun de ces procédés présente des avantages et des inconvénients. Ils sont résumés dans le Tableau 3. Il est à noter que la transmission et la résistance carrée d'une électrode de graphène est inversement linéaire au nombre de monofeuillets qu'elle contient [95].

Tableau 3 : Avantages et inconvénients des méthodes d'élaboration du graphène [92].

Technique de déposition	Avantages	Inconvénients
Méthode de Hummer	Méthode d'oxydation rapide et efficace	Consommation élevée d'oxydants et d'agents intercalants Coût élevé et application à grand échelle compliqué
Exfoliation du graphite	Simple et à faible coût	Application à grande échelle difficile
Dépôt chimique en phase vapeur	Qualité supérieure de graphène Production de larges quantités Production de monofeuillets	Coût élevé et chronophage
Epitaxie	Production de larges quantités	Température de déposition élevée Manque d'uniformité Problème d'adhésion au substrat employé pour la croissance

1.3.5.b. Nanotubes de carbone

Découverts aux débuts des années 1990 par Iijima S. et al, les nanotubes de carbone (NTCs) sont des allotropes de carbones sous formes de cylindres creux en leur milieu [96]. Ils sont aussi considérés comme des feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes et possèdent un diamètre de l'ordre du nanomètre et une longueur allant jusqu'à quelques micromètres. Leurs extrémités sont soit ouvertes soit fermées par des atomes de carbone (Figure 8). Trois types de nanotubes de carbone sont reportés dans la littérature : les nanotubes dits monofeuillet ou mono-parois (SWNTs : Single-Walled NanoTubes), les nanotubes dits à deux parois (DWNTs : Double-Walled NanoTubes, et les nanotubes dits multi-feuillets ou multi-parois (MWNTs : Multi-Walled NanoTubes). Pour les nanotubes multi-parois un espace de 3.44 Å est présent entre chaque tube. Ces types de structures de nanotube de carbones sont représentés sur la Figure 9 [97].



Figure 8 : Types de nanotubes de carbone en fonction du type d'extrémité a) ouvert et b) fermé [97]

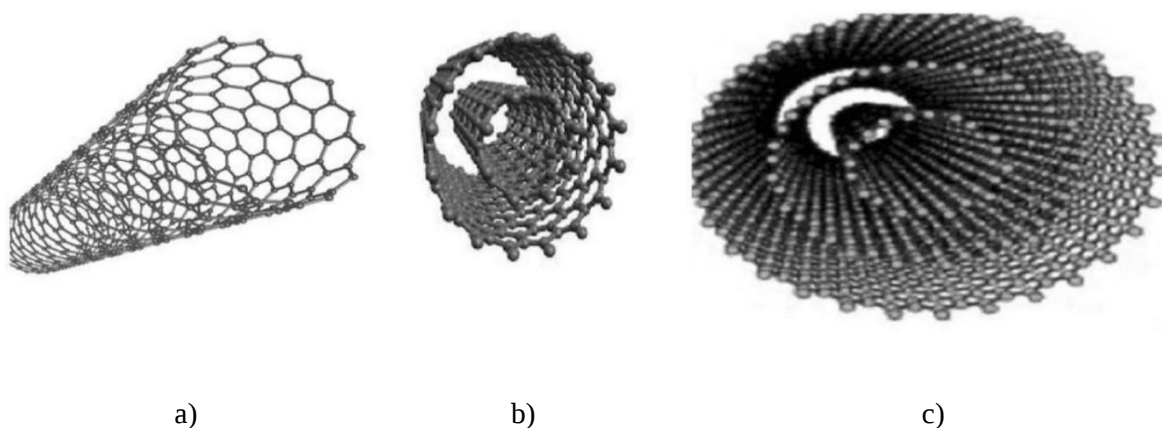


Figure 9 : Structure de nanotubes en fonction du nombre de parois a) SWNTs, b) DWNTs et c) MWNTs [97].

Les NTCs présentent d'excellentes propriétés tel qu'une bonne flexibilité, une bonne conductivité électrique, une importante densité en porteurs de charges et une excellente stabilité chimique et thermique [97]. De plus les NTCs sont transparents sur l'ensemble du domaine visible. Les films à base de NTCs ont deux grands désavantages qui sont une faible conductivité électrique due à la répartition aléatoire des NTCs sur l'ensemble du film, et une forte rugosité [64]. Cependant la conductivité des films peut être améliorée grâce au dopage [28]. Les applications des films de NTCs sont multiples. Généralement pour les cellules solaires organiques, les NTCs de type mono-parois sont les plus utilisés dans la réalisation des électrodes transparentes. Les NTCs peuvent être synthétisés par décharge d'arc électrique, par ablation laser du graphite, par dépôt chimique en phase vapeur entre autres. Une fois synthétisés, les NTCs sont dispersés dans des solvants et des surfactants pour les rendre hydrophile et former ainsi une encre. Le dépôt se fait alors par voie liquide par spin-coating, dip coating, spray ou lithographie [42,64,97]. Malheureusement, les NTCs sont très onéreux à réaliser, ce qui ralentit leur production à grande échelle [28].

1.3.6. Électrodes multicouches

La première instance d'électrode multicouche dans la littérature date de 1974, le groupe de Fan J. CC. et al. furent les premiers à considérer la structure matériau diélectrique/métal/matériau diélectrique (D/M/D) [71]. La conductivité électrique de ces électrodes correspond à celle du métal, quant à la transmission dans le visible elle est améliorée par la présence des deux couches de matériau diélectrique qui aide à la réduction du phénomène de réflectance du film métallique. Les métaux employés sont généralement l'or Au ou l'argent Ag, on retrouve tout de même certains cas où le cuivre Cu ou l'aluminium Al sont employés [42]. Le matériau diélectrique peut être soit un oxyde (ITO, ZnO, MoO_x, WO₃, AZO, TiO₂, TiO₂:Nb, NiO, Bi₂O₃), un sulfure métallique tel que ZnS, ou un matériau organique (bathocuproine) [42,98].

Les propriétés électriques et optiques de l'électrode multicouche sont dépendantes de l'épaisseur des couches composant l'électrode. L'épaisseur optimale du film métallique est de 7 à 8 nm et 20 à 40 nm pour le matériau diélectrique. Et selon l'application désirée pour l'électrode, une optimisation des épaisseurs au moyen de modélisation mathématiques est exécutée [98]. L'ensemble des couches de l'électrode peuvent être déposés à basse température soit par évaporation thermique soit par voie liquide (spin coating) permettant ainsi leur emploi en tant qu'électrode inférieure et supérieure. Les électrodes multicouches peuvent être également déposées sur des substrats flexibles du fait de la malléabilité de la fine couche métallique. Les applications rapportés dans la littérature des électrodes multicouches sont les OLEDs, les cellules photovoltaïques organiques et les cellules photovoltaïques à base de pérovskite [42,98].

2. Films minces d'oxyde d'étain

Le dioxyde d'étain (SnO₂), semi-conducteur de type N à large gap est l'un des oxydes métalliques les plus stables thermiquement et chimiquement. La valence multiple de l'étain permet l'emploi du SnO₂ au sein des détecteurs de gaz et en tant que catalyseur pour l'oxydation de gaz [99,100]. Le SnO₂ possède une bonne conductivité électrique et une transmission importante dans le visible. Ce qui en fait un élément intéressant pour les applications optoélectroniques tel que les LED, les écrans plats et plus particulièrement les cellules solaires [99].

2.1. Propriétés physiques du SnO₂

2.1.1. Structure cristalline

Due à la valence multiple de l'étain, celui-ci s'oxyde sous plusieurs formes. Pour la valence 2+, on obtient le monoxyde d'étain (SnO), et pour la valence 4+ on obtient le dioxyde d'étain (SnO₂). Le monoxyde d'étain SnO est un semi-conducteur de type P, qui peut être transformé en SnO₂ en augmentant son contenu en oxygène. Il existe également d'autres oxydes d'étain qui sont le Sn₂O₃ et le Sn₃O₄. Cependant SnO₂ est la forme la plus courante [101]. Le dioxyde d'étain cristallise dans le système tétragonal avec une structure de type rutil nommée cassitérite (Figure 10). Il appartient au groupe d'espace P4₂/mmn selon la notation Hermann-Mauguin et D_{4h}^{14} selon la notation Schönflies. Elle est caractérisée par les paramètres de maille $a = b = 4.7374 \text{ \AA}$, $c = 3.1864 \text{ \AA}$ et un paramètre interne $u = 0.307$. Les positions des atomes sont déterminées par le rapport c/a et par le paramètre interne u . Les atomes de Sn occupent les positions $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, et les atomes d'oxygène occupent les positions $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0)$, $(-u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(u + \frac{1}{2}, -u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Les atomes de Sn sont donc au centre des octaèdres formés par les atomes d'oxygène (Figure 10). Pour chaque octaèdre les atomes de Sn sont à une distance $d_1 = \sqrt{2}ua$ de deux atomes d'oxygène, et à une distance $d_2 = \sqrt{2\left(\frac{1}{2} - u\right)^2 a^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2}$ de quatre atomes d'oxygène. La coordination octaédrique est idéale lorsque les distances d_1 et d_2 sont égales, le paramètre interne u équivaut à $u_{idéal} = \frac{1}{2}(2 - \sqrt{2}) = 0.293$, et le rapport c/a équivaut à $c/a_{idéal} = 2 - \sqrt{2} = 0.586$. Pour un octaèdre idéal, le paramètre de distorsion $c/a - 2u$ est nul. En tenant compte des valeurs expérimentales des paramètres de mailles et du paramètre interne u , on obtient que le paramètre de distorsion $c/a - 2u$ vaut 0.058, preuve d'une distorsion de l'octaèdre formé par les atomes d'étain Sn et d'oxygène O [100,102,103]. Enfin, la première zone de Brillouin, qui représente la maille élémentaire du SnO₂ dans le réseau réciproque, correspond à un système tétragonal et est représentée sur la Figure 11. Les axes et points de symétrie de la zone de Brillouin sont également mis en avant sur la Figure 11.

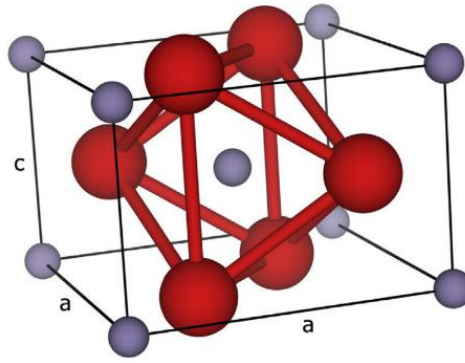


Figure 10 : Maille élémentaire du SnO_2 , avec en violet les atomes de Sn et en rouge les atomes de O [101].

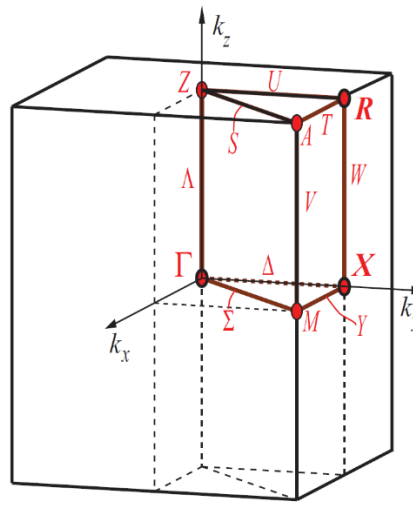


Figure 11 : Représentation de la première zone de Brillouin associé au SnO_2 [104].

En plus de la phase rutile, SnO_2 peut se présenter sous d'autres formes (Figure 12). Lorsqu'une pression mécanique élevée est appliquée à la phase rutile du SnO_2 , à température ambiante ou à haute température, des transitions de phase ont lieu selon le cheminement suivant: structure type rutile tétragonale ($P4_2/mnm$) $\rightarrow$ structure orthorhombique type CaCl_2 , $Pnnm$ (12 GPa) $\rightarrow$ structure orthorhombique type $\alpha\text{-PbO}_2$, $Pbcn$ (17 GPa) $\rightarrow$ structure type pyrite, $Pa\bar{3}$ (17 GPa) $\rightarrow$ structure type ZrO_2 orthorhombique phase I, $Pbca$ (18 GPa) $\rightarrow$ structure type fluorite, $Fm\bar{3}m$ (24 GPa) $\rightarrow$ structure type cotunnite orthorhombique phase II, $Pnam$ (33 GPa) [100,105].

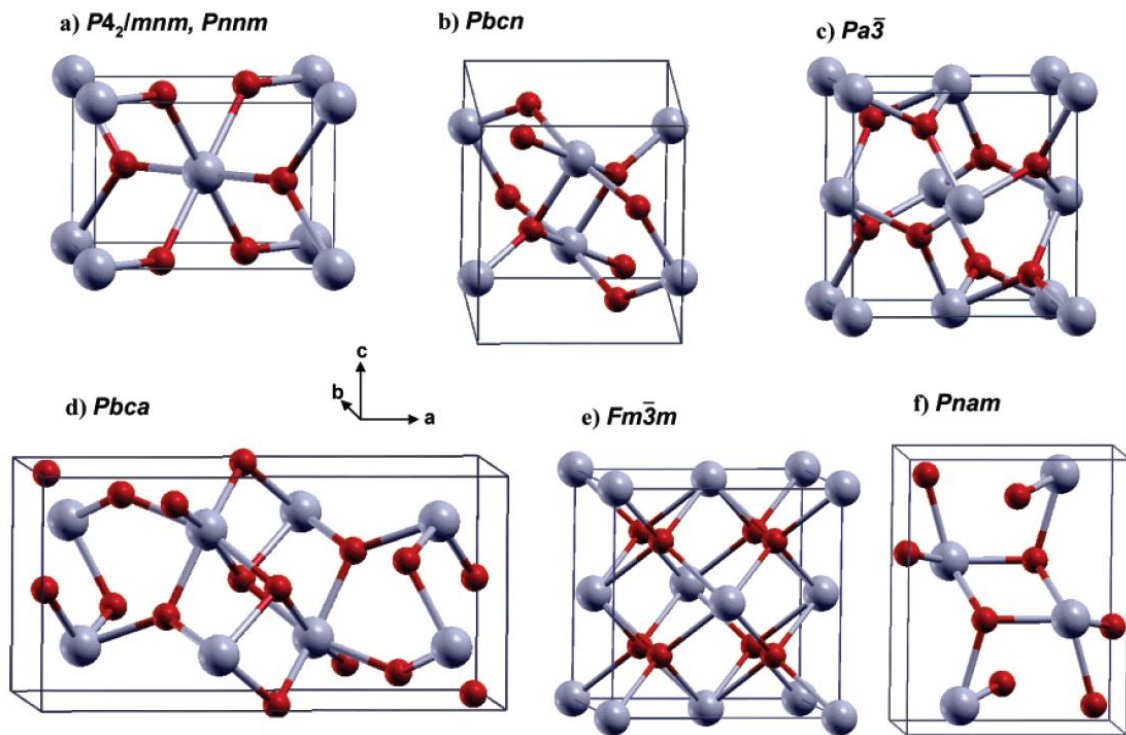


Figure 12 : Structures cristallographiques des différentes phases de SnO_2 (en gris les atomes Sn et rouge les atomes O). (a) Rutile ($P4_2/mnm$) et type CaCl_2 ($Pnnm$), (b) type $\alpha\text{-PbO}_2$ ($Pbcn$), (c) type pyrite ($Pa\bar{3}$), (d) type ZrO_2 ($Pbca$), (e) type fluorite ($Fm\bar{3}m$), and (f) type cotunnite ($Pnam$) [105].

2.1.2. Structure de bande et structure électronique

Le nombre important d'atomes dans la maille primitive du SnO_2 (deux atomes de Sn et quatre de O) rend la détermination de la structure de bande compliquée. J. Robertson fut le premier à donner une description correcte de la structure de bande du SnO_2 [106]. Elle est représentée à la Figure 13.

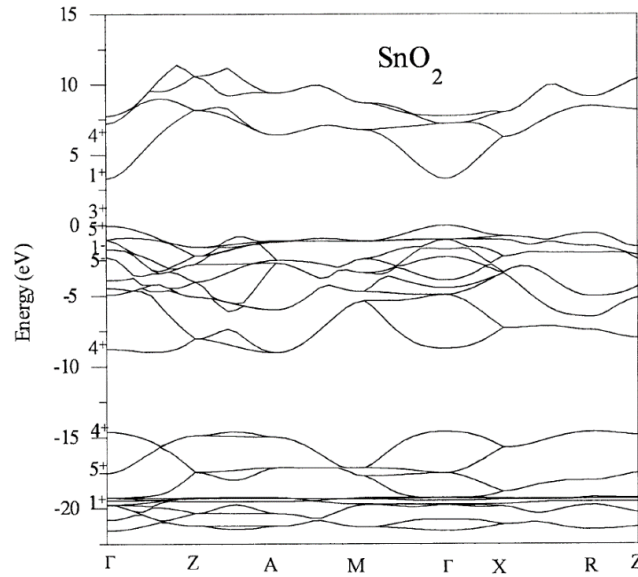


Figure 13 : Structure de bande du SnO₂ [107].

La configuration électronique de l'étain est $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$, et celle de l'oxygène correspond à $[\text{He}]2s^24p^4$. La BV est constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène. Le haut de la BV se situe entre 0 à -8.1 eV, et est relativement plat avec des bords de bande possédant de faibles courbures. Par conséquent les trous ont une masse effective importante ne facilitant pas une conduction de type P pour le SnO₂. Quant à la BC, elle est constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes de Sn. Le minimum de la BC se situe au point Γ de la zone de Brillouin à 3.6 eV. Aucun autre minima n'est constaté pouvant être à l'origine de transitions indirectes dans la BC. La bande interdite du SnO₂ est donc à transition directe et le gap vaut 3.6 eV. Le minimum de la BC est formé d'états électroniques 5s de Sn avec une dispersion dans la direction Δ (direction Γ -X) et la direction Λ (direction Γ -M) semblable à celle des électrons quasi-libres. La masse effective m^* d'un électron de la BC varie de 0.23 à $0.3 m_0$, en fonction de la direction considérée, avec m_0 la masse d'un électron libre [19,100,107,108].

D'après la représentation de la structure de bande pour le SnO₂, la BC est composée de deux états Γ_1^+ et Γ_4^+ , Γ_1^+ étant symétrique et d'énergie inférieure à Γ_4^+ . Quant à la BV elle est composée de neuf états (Γ_1^+ , Γ_2^+ , Γ_3^+ , Γ_4^+ , Γ_5^+ , Γ_2^- , Γ_3^- , et deux états Γ_5^-), Γ_5^+ et Γ_5^- étant doublement dégénérés. Le minimum de la BC et le maximum de la BV correspondent aux états symétriques Γ_1^+ et Γ_3^+ , respectivement (Figure 14). Les états correspondant au minimum de la

BC et au maximum de la BV étant de même parité, la transition de $\Gamma_3^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ est une transition directe interdite aux dipôles électriques.

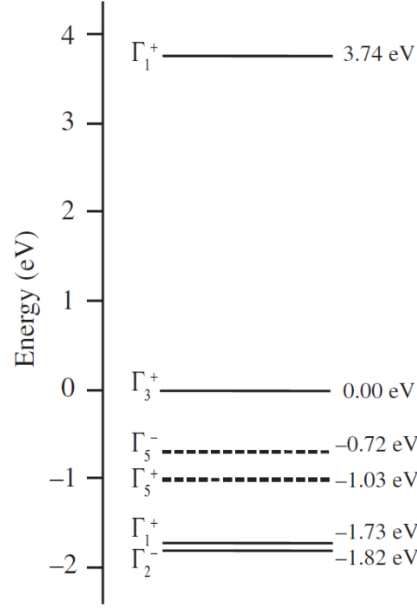


Figure 14 : Représentation des niveaux d'énergie des états de la BV pour le SnO₂ au point Γ de la zone de Brillouin. Sont représentés en pointillés les états doublement dégénérés [102].

2.1.3. Propriétés optiques

Le gap du SnO₂ étant de 3.6 eV, cela lui confère la propriété de transparence en plus de sa conductivité électrique (comme défini au paragraphe 1.2.1). Non dopé ou dopé, le SnO₂ est transparent dans le domaine du visible (400-800 nm), comme on peut le voir dans la Figure 15. Cette propriété de transparence s'explique par la présence en faible quantité de niveaux d'énergies intermédiaires dans le gap, responsables de l'absorption des photons dont l'énergie est inférieure à celle du gap optique. Pour les faibles longueurs d'onde ($\lambda < \lambda_{gap}$), les transitions bande à bande entraînent l'absence de transmission du rayonnement lumineux reçu et pour les longueurs d'onde supérieures à la longueur d'onde plasma λ_p le rayonnement est soit réfléchi, soit transmis. La détermination de λ_p permet d'estimer la masse effective m^* des porteurs de charges sachant que :

$$\omega_p = \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 m^*} \quad (1.6)$$

Avec n la concentration en porteurs de charge, e la charge élémentaire, ε la constante diélectrique relative du SnO₂, ε_0 la permittivité du vide [109].

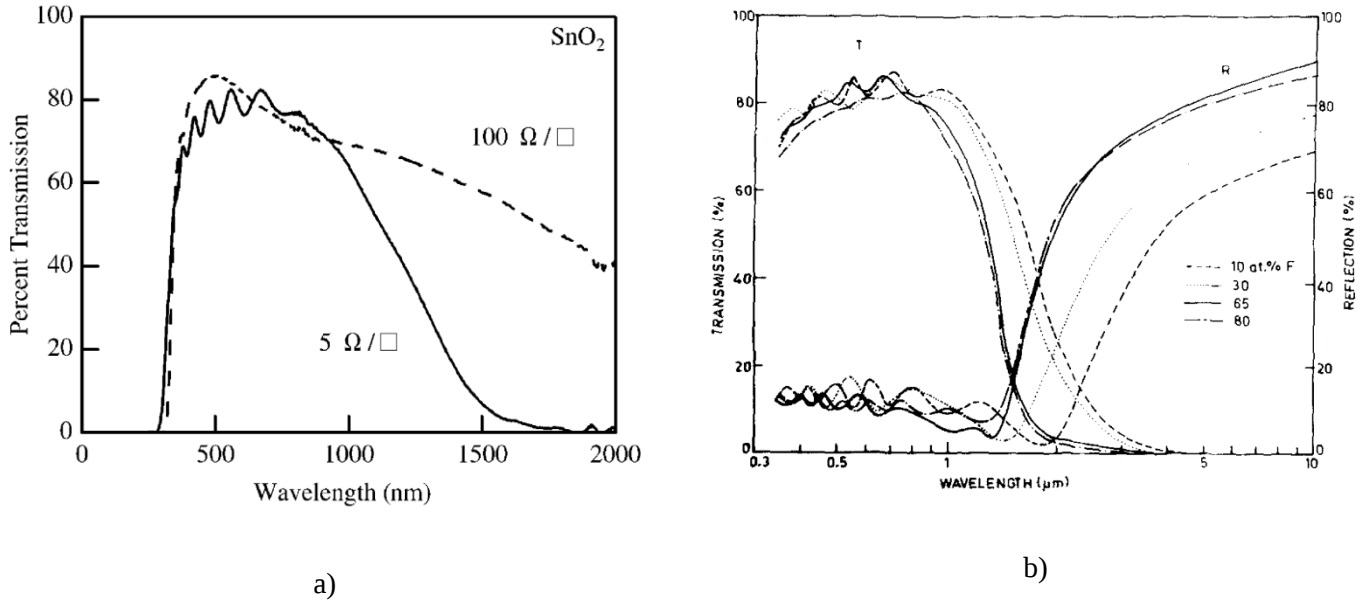


Figure 15 : a) Spectre de transmission pour des films de SnO₂ non dopé [110], b) Spectres de transmission et réflectance pour des films de SnO₂ dopé au fluor [111].

La notion de gap direct pour le SnO₂ est confirmée par la correspondance de la régression linéaire des courbes de Tauc, comme représentée dans la Figure 16.

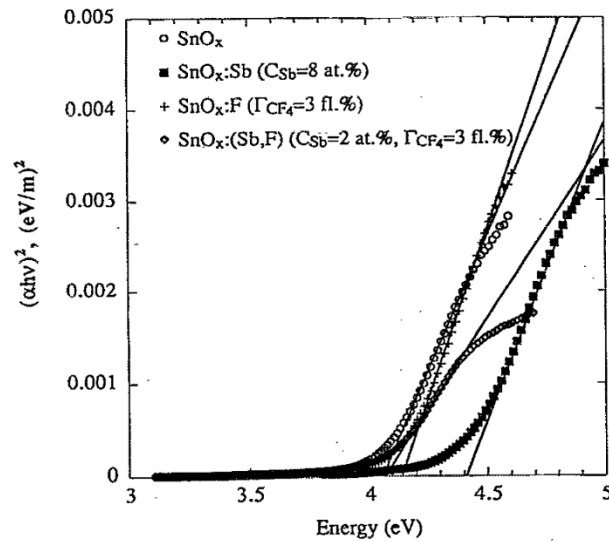


Figure 16 : Courbes de Tauc pour les films de SnO₂ non dopé et dopé à l'antimoine Sb et au fluor F élaborés par sputtering [112].

2.1.4. Propriétés électriques du SnO₂

2.1.4.a. Conductivité électrique du SnO₂

Sous sa forme stœchiométrique, le SnO₂ est un matériau isolant. Inversement, le SnO₂ non stœchiométrique est conducteur et se présente comme un semiconducteur de type N. Le SnO₂ non dopée possède une résistivité de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-2} $\Omega\cdot\text{cm}$. La concentration en porteurs de charges peut atteindre 10^{20} cm^{-3} [103]. La mobilité des porteurs de charges varie en fonction de la forme sous laquelle SnO₂ se trouve. Pour un cristal de SnO₂, la mobilité est de l'ordre de 240 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ contre 30 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (voire moins) pour un film mince. L'ensemble des propriétés électriques d'un film mince de SnO₂ dépendent de l'épaisseur de ce dernier et de la technique de déposition [100,108,113].

L'origine de la conductivité intrinsèque du SnO₂ non stœchiométrique est souvent attribuée soit aux lacunes en oxygène soit à un éventuel dopage non intentionnel par des atomes d'hydrogène. La présence de lacunes en oxygène est principalement reconnue comme étant à l'origine de la conductivité du SnO₂ non stœchiométrique. Cette théorie a été prouvée expérimentalement en étudiant la conductivité du SnO₂ en fonction de la pression partielle de l'oxygène. Cependant aucune preuve directe de la relation des lacunes en oxygène et la conductivité du SnO₂ n'a été mise en évidence, et ce concept n'a aucun fondement théorique [108,114]. Ç. Kiliç et A. Zinger ont démontré au moyen de simulations que la conductivité du SnO₂ non stœchiométrique est due aux lacunes en oxygène ainsi qu'aux déplacements des électrons des sites de Sn²⁺ vers les sites de Sn⁴⁺ (Figure 17). En effet, ils ont mis en évidence que les électrons générés proviennent notamment des interstitiels de Sn. Ils expliquent qu'en présence de lacune d'oxygène certains ions Sn⁴⁺ se réduisent en Sn²⁺ afin de compenser le déséquilibre de charge [103].

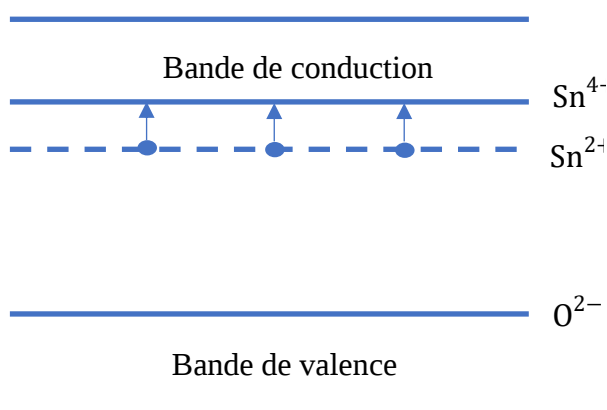


Figure 17 : Diagramme énergétique simplifié du SnO₂ [115].

2.1.4.b. Dopage du SnO₂

Le dopage est la stratégie couramment employée pour ajuster les propriétés électriques des films de SnO₂ à l'application souhaitée. Pour un dopage réussi, le premier critère à prendre en compte est le rayon ionique du dopant. En effet, le rayon ionique du dopant doit être inférieur ou égal au rayon atomique des ions Sn⁴⁺ qui seront substitués [114].

Pour obtenir une conductivité de type P, les ions Sn⁴⁺ peuvent être substitués par des éléments du groupe III-A, dont la valence est inférieure à celle des ions Sn⁴⁺ (0.71 Å) tel que l'aluminium Al (0.51 Å), l'indium In (0.81 Å), et le gallium Ga (0.62 Å). Ces dopants prennent le caractère d'accepteurs et réduisent ainsi la concentration en électrons [113,116]. La substitution des ions Sn⁴⁺ par du lithium Li [117], du cuivre Cu [118] et du magnésium Mg [119] a également été reporté dans la littérature. L'incorporation d'éléments du groupe V, tel que l'arsenic As, le phosphore P, l'azote N ou encore l'antimoine Sb, a été considérée comme dopant de type P. Les éléments utilisés possèdent un électron de valence en moins que l'oxygène et un électron de valence en plus que l'étain. En fonction de l'emplacement du dopant dans la structure de SnO₂, il prend la fonction de donneur (site Sn) ou d'accepteur (site O). Cependant, ces éléments se placent de préférence sur le site de l'étain, sauf pour l'azote et l'antimoine [99,113]. Plusieurs études sur le potentiel de l'azote en tant que dopant de type P ont été réalisées. Néanmoins, les films de SnO₂ : N sont instables. Une solution mise en place correspond au co-dopage du SnO₂ avec l'azote et le gallium [108,120]. Quant à l'antimoine Sb, comme l'étain Sn, il possède deux valences : Sb³⁺ et Sb⁵⁺. Lorsque l'antimoine est présent avec un degré d'oxydation +III, un dopage de type P a lieu [121–123]. En contrepartie lorsque l'antimoine est présent avec un degré d'oxydation +5, il se substitue aux ions Sn⁴⁺ en se plaçant sur les sites de Sn et un dopage de type N a lieu [99,124–127].

Le dopage de type N, comme pour le dopage de type P, doit être réalisé avec un dopant dont le rayon ionique est de préférence égal au rayon ionique de l'ion Sn⁴⁺ ou celui de O²⁻ qu'il substitue. Plusieurs dopants ont été rapportés dans la littérature, les plus communément utilisés sont l'antimoine Sb (SnO₂ : Sb), précédemment mentionné, et le fluor F (SnO₂ : F). Contrairement à l'antimoine, le fluor se substitue aux ions O²⁻. Les couches de SnO₂ : F (FTO) sont commercialisées et couramment employées dans l'industrie. Elles sont stables, ont une meilleure conductivité électrique et un coefficient d'absorption plus faible que les couches de SnO₂ : Sb, résultant en un meilleur facteur de mérite et de meilleures performances en tant que OTC [99,113]. Hormis ces deux éléments, le dopage de type N se fait également en employant

des ions pentavalents, autres que l'antimoine Sb, tel que le tantale Ta, le niobium Nb, le phosphore P ou encore l'iode I [99,128]. Le dopage du SnO₂ au moyen des métaux de transitions que sont le cobalt Co [129,130], le vanadium V [131], le chrome Cr [132], le manganèse Mn [130], le fer Fe [130,133,134] ou encore le nickel Ni [135], permet non seulement le contrôle des propriétés optoélectroniques des films mais leurs confèrent également des propriétés de ferromagnétisme. Les autres éléments adoptés pour obtenir un dopage de type N pour le SnO₂ sont le tungstène W, le titane Ti, le molybdène Mo, le lanthane La et le strontium Sr [99,136]. Plusieurs travaux de co-dopage ont également été reportés dans la littérature [137–142].

3. Les cellules photovoltaïques organiques

3.1. Contexte énergétique

L'Agence Internationale de l'Energie (AIE) prévoit une augmentation d'au moins 50% des besoins mondiaux en énergie primaire à l'horizon 2050 en raison de la croissance exponentielle de la population des pays émergents [143]. Les énergies fossiles sont actuellement les sources primaires majoritaires de production d'électricité dans le monde. Cependant la déplétion de ces ressources combinée à l'abandon progressif de l'énergie nucléaire fait du recours aux énergies renouvelables une priorité. Une énergie renouvelable, comme définie par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), est une source d'énergie produite selon un processus naturel, qui est inépuisable. L'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie marémotrice et la géothermie sont des énergies dites renouvelables. Le rayonnement solaire est considéré comme la source d'énergie la plus abondante (environ 10^{15} J soit 1.56×10^{18} kWh/an) et la plus prometteuse [1].

L'énergie solaire peut être exploitée selon trois modes de conversion : conversion thermodynamique, conversion thermique et conversion photovoltaïque. La conversion thermodynamique rentre en jeu dans le cadre du solaire à concentration. Des miroirs concentrent l'énergie solaire vers un tube contenant un fluide caloporteur dont la température peut aller jusqu'à 550°C. La chaleur obtenue est alors transférée à un circuit d'eau produisant de la vapeur qui actionne une turbine. Cette dernière est couplée à un alternateur qui produit de l'électricité. La chaleur pouvant être « aisément » stockée, ce qui permet la production d'électricité de nuit. Dans le cadre de la conversion thermique, l'énergie solaire est récupérée par des capteurs plans employant des liquides caloporteurs à la suite de la transformation du

rayonnement solaire en chaleur. Ces systèmes sont employés pour le chauffage des bâtiments et de l'eau. Enfin la conversion photovoltaïque, qui fait l'objet de notre étude, désigne la conversion du rayonnement solaire en électricité. Elle se base sur le principe de l'effet photovoltaïque ou effet photoélectrique.

L'effet photovoltaïque a été découvert par Antoine Becquerel en 1839, qui a mis en évidence l'existence d'un photocourant lorsqu'une électrode de platine recouverte de bromure ou de chlorure d'argent était illuminée en solution aqueuse. Les premières cellules photovoltaïques sont apparues en 1883 avec Charles Fritts qui fabriqua la première cellule en sélénium et or, et qui produisit un rendement de 1%. En 1912, Einstein expliqua et mit en équation les mécanismes à l'origine de l'effet photoélectrique, ce qui lui a valu le prix Nobel en 1921. En 1941, la jonction PN fut découverte par Russel Ohl. Mais ce n'est qu'en 1954 que Chapin, Pearson et Prince, trois chercheurs américains des laboratoires Bell, mirent au point une cellule photovoltaïque au silicium avec un rendement de 6%. Ce développement met en avant la possibilité de fournir de l'électricité grâce à ces cellules photovoltaïques [144].

Il existe actuellement différentes filières du photovoltaïque qui se différencient soit par le principe même de la cellule, soit par les matériaux qui la composent. Elles peuvent être regroupées en trois générations [145] :

- Les cellules de première génération réunissent les cellules plus commercialisées : les cellules à base de silicium. Cette filière rassemble plusieurs technologies distinctes dont le silicium monocristallin et le silicium polycristallin.
- Les cellules de deuxième génération dites en couches minces emploient différents matériaux. On retrouve le silicium sous forme amorphe, ainsi que le cuivre, le gallium, le sélénium, le cadmium, et le zinc. Ces derniers sont employés dans les cellules type CIGS et CdTe, appelées chalcogènes.
- Enfin les cellules de troisième génération regroupent les technologies sur couches minces dites émergentes, notamment les cellules tandem III-V multijonctions, les cellules solaires hybrides à base de pérovskite, les cellules solaires à concentration et les cellules organiques.

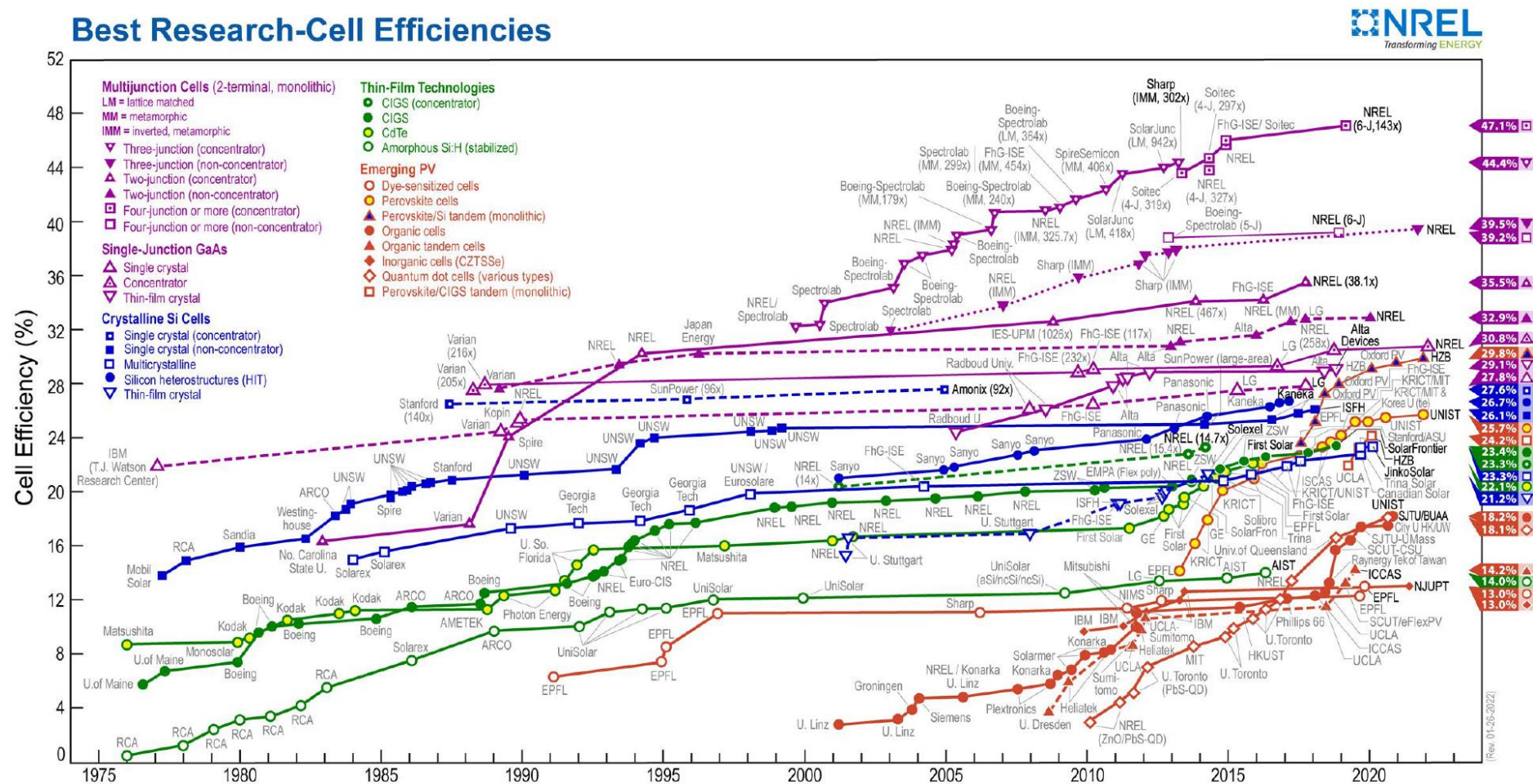


Figure 18 : Évolution du rendement des différentes cellules solaires de 1975 à aujourd'hui [146].

Le graphique représentée sur la Figure 18 montre l'évolution du rendement des différents types de cellules pour les cinq dernières décennies [146]. Grâce à la technologie des multijonctions des rendements supérieurs à 40% sont actuellement atteints. Un groupe de chercheurs du National Renewable Energy Laboratory (NREL) ont obtenu le plus haut record avec un rendement de 47.1% sous une concentration de 143 soleils et un rendement de 39.2% sous un éclairage solaire. Le système consiste en une cellule III-V à six jonctions, qui contient 140 couches de différents matériaux III-V [147].

3.2. Généralités sur les cellules solaires

3.2.1. Énergie solaire et conversion PV

Le rayonnement solaire correspond à des ondes électromagnétiques dont une partie parvient constamment à la limite supérieure de l'atmosphère terrestre. Ce rayonnement électromagnétique se situe dans la gamme de longueur d'onde de la lumière visible (entre 0.4 et 0.75 μm) et dans le proche infrarouge (au-delà de 0.75 et jusqu'à 4 μm environ). Le rayonnement solaire est atténué lors de la traversée de l'atmosphère par des phénomènes de diffusion due aux particules de poussière et molécules présentes dans l'atmosphère. Pour quantifier l'atténuation de l'énergie lumineuse on introduit la notion de masse d'air AM_x traversée par le rayonnement solaire et qui dépend de l'inclinaison dudit rayonnement par rapport à la Terre (Figure 19). X est défini par :

$$X = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (1.7)$$

θ représentant l'élévation du soleil sur l'horizon.

On définit ainsi les conditions AM1 quand le soleil est au Zénith (au niveau de la mer) et AM2 quand le soleil est à 30° au-dessus de l'horizon. La condition hors atmosphère est représentée par la notation AM0 [148].

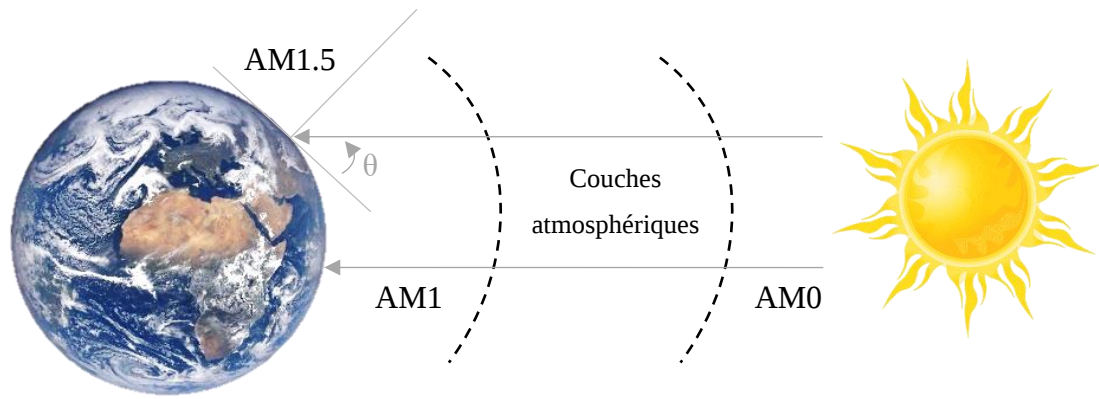


Figure 19 : Schéma indiquant le nombre d'air masse AMx en fonction de la position géographique.

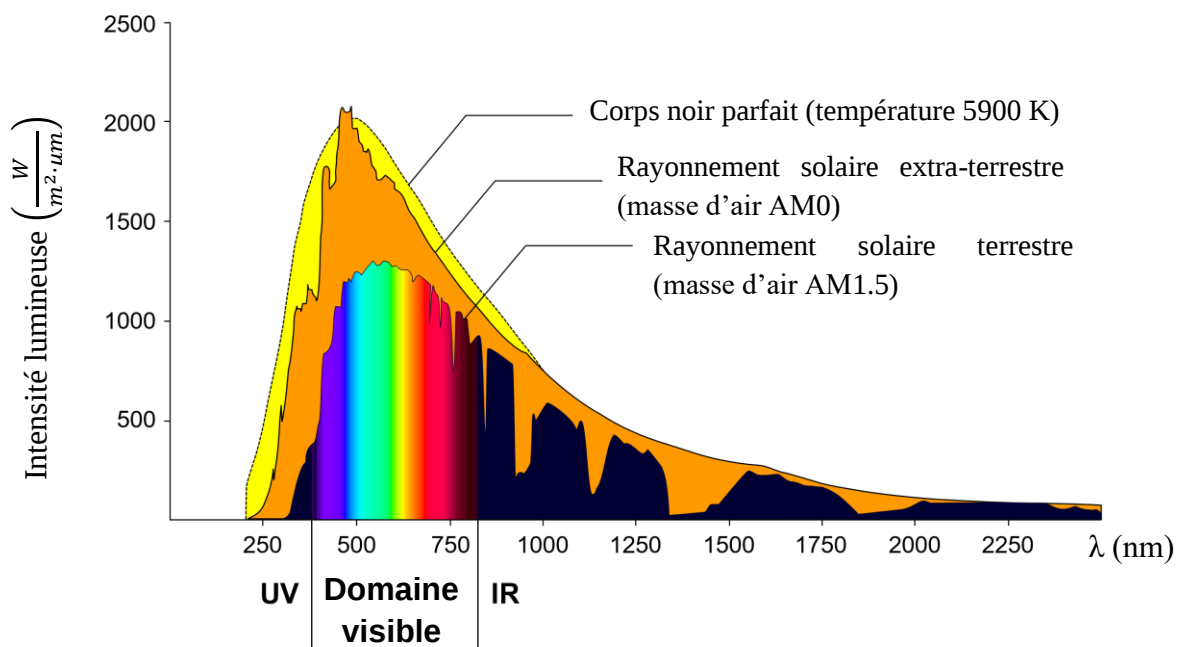


Figure 20 : Spectre d'émission AM1.5 du rayonnement solaire [149].

La condition AM1.5 est satisfaite lorsque le soleil est à 48.2° au-dessus de l'horizon. Elle est caractérisée par la distribution spectrale représentée sur la Figure 20. La norme internationale choisie correspond à un éclairement de 1000 W/m^2 pour une traversée d'atmosphère AM1.5 [144,148].

Une cellule solaire est un dispositif permettant de convertir l'énergie issue du rayonnement solaire en énergie électrique. Le mode de fonctionnement de la quasi-totalité des cellules solaires photovoltaïques est similaire à celui d'une diode. La production du courant aux

bornes de la cellule photovoltaïque ne se produit qu'à partir d'un certain seuil de longueur d'onde indépendamment de la puissance lumineuse du rayonnement. En effet, l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ par un matériau semi-conducteur conduit à la formation d'une paire électron/trou si et seulement si celui-ci présente une énergie supérieure à l'énergie de gap du matériau concerné. La partie du rayonnement solaire absorbé dépendra donc de l'énergie de gap des matériaux utilisés. Ainsi un gap de l'ordre de 1.1 eV permet d'avoir une absorption d'environ 77% du rayonnement solaire [150,151].

3.2.2. Caractéristiques électriques

Une cellule idéale soumise à un flux lumineux fonctionne comme un générateur de courant. Son schéma équivalent (Figure 21) est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant. I_{ph} définit le courant généré lors de l'exposition de la cellule à un rayonnement solaire. Les résistances ohmiques placées en parallèle et en série représentent les résistances parallèle (shunt) R_{Sh} et série R_s . R_s rend compte de la résistivité volumique et de l'impédance des électrodes et matériaux formant la cellule solaire. R_{Sh} traduit la présence de courants de fuite dans la diode dus à la recombinaison des porteurs de charges à proximité des sites de dissociation des charges [150].

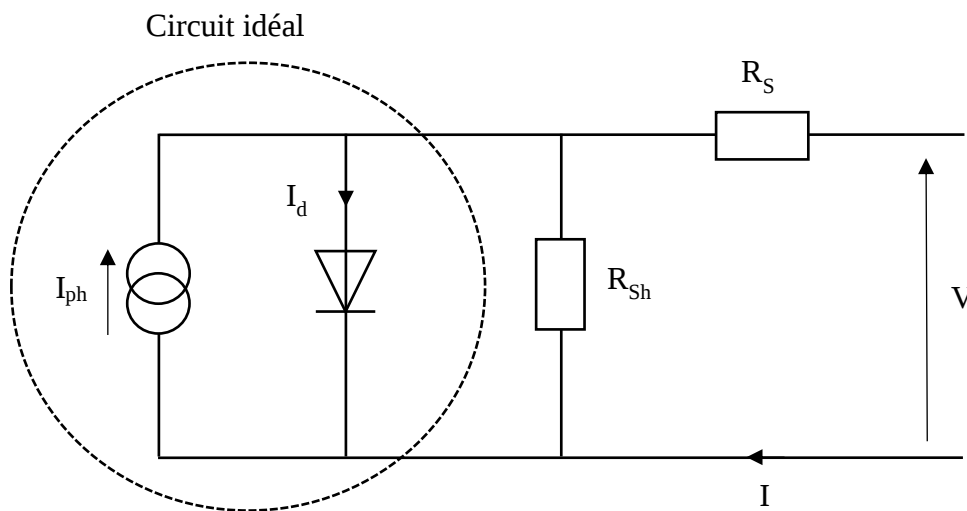


Figure 21 : Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire en fonctionnement.

La caractéristique courant-tension $I(V)$ d'une cellule photovoltaïque sous illumination (Figure 22) permet de déterminer les valeurs des paramètres suivants : le courant de court-circuit (I_{CC}), la tension à circuit ouvert (V_{CO}), la puissance maximale fournie par la cellule

(P_{Max}), le facteur de forme (FF) du dispositif et le rendement de conversion photovoltaïque η du dispositif [144,150].

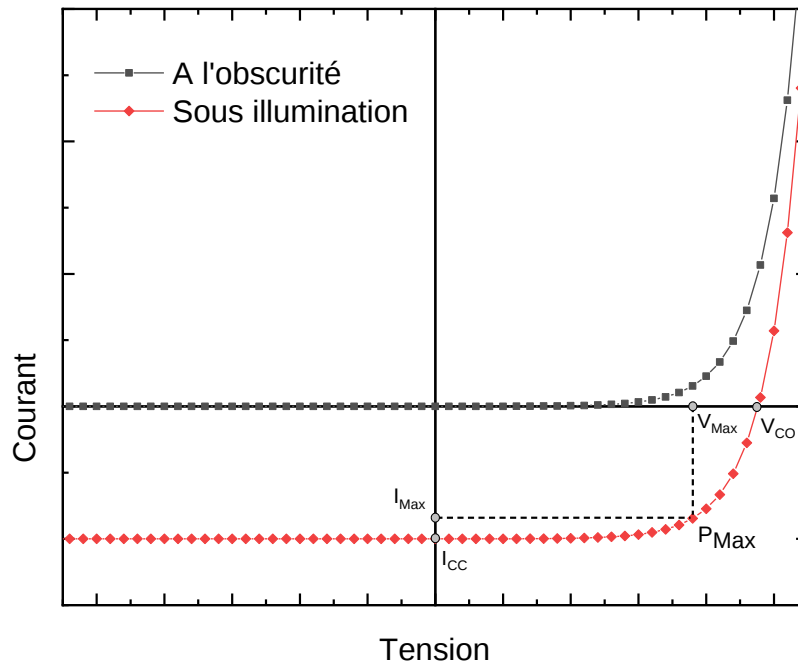


Figure 22 : Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.

I_{CC} équivaut au courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire, il est obtenu avec une différence de potentiels nulle aux bornes de la cellule. V_{CO} est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. FF est indicateur de la qualité de la diode et résulte des résistances séries et parallèles. Il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{Max}}{I_{CC} \times V_{CO}} = \frac{I_{Max} \times V_{Max}}{I_{CC} \times V_{CO}} \quad (1.8)$$

Où I_{Max} et V_{Max} représentent respectivement le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire P_{Max} (Figure 22). Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique $I(V)$ ressemble à celle d'une cellule photovoltaïque idéale. Le rendement de conversion photovoltaïque η se définit comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{In} :

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_{In}} = \frac{FF \times I_{CC} \times V_{CO}}{P_{In}} \quad (1.9)$$

En règle générale, pour permettre la comparaison entre les différentes cellules caractérisées, la valeur de P_{in} est fixée à 100 mW/cm² en spectre AM1.5 [144]. Quant aux résistances, R_s est déterminée par l'inverse de la pente de la caractéristique $I(V)$ pour une tension V égale à V_{CO} , et la valeur de R_{sh} est égale à l'inverse de la pente de la caractéristique au point de court-circuit [150].

3.3. Intégration des OTCs dans les cellules photovoltaïques organiques

3.3.1. Introduction

Pour que des cellules solaires soient compétitives du point de vue industriel, elles doivent présenter trois caractéristiques importantes : un coût de fabrication faible à modéré, un bon rendement et avoir une durée de vie assez importante (~ 20 ans). Les cellules photovoltaïques organiques (OPV) présentent certains de ces avantages leur donnant une certaine attractivité.

La première cellule photovoltaïque organique monocouche a vu le jour en 1982 avec Weinberger B.R. qui réalisa une cellule à base de polyacétylène [152]. Néanmoins, celle-ci présentait un très faible rendement (de l'ordre de 0.1%). Quant à la cellule bicouche ou à hétérojonction, elle vit le jour en 1986 : Tang C.W. publia ses travaux sur des cellules avec une couche active composée de phtalocyanine de cuivre et un dérivé du pérylène [153]. Elles présentaient un rendement prometteur de 1%. Ce qui a réellement marqué le développement des cellules organiques, fut la découverte en 1995 du protocole de solubilisation des fullerènes par Hummelen J.C. [154]. Ceci permit l'amélioration des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction grâce à l'augmentation de l'interface donneur-accepteur, et par conséquent, une plus grande dissociation des excitons. Depuis les recherches associées aux cellules organiques n'ont cessé d'augmenter comme le montre la Figure 23.

Cet engouement est dû au potentiel de fabrication à faible coût, à basse température et à grande échelle des cellules photovoltaïques organiques grâce à multiples méthodes d'élaboration tel que le spin coating ou au moyen de technologies d'impression (Roll to Roll, jet d'encre, le spray pyrolysis, ...). Les cellules photovoltaïques organiques présentent également d'autres avantages notamment la possibilité d'élaboration de dispositifs transparents et sur des substrats flexibles [144,145]. Le record actuellement atteint par les cellules photovoltaïques organiques à base de PB2F (qui est un polymère conjugué à base de thiadiazole) est de 18.2% [155].

Les applications des cellules photovoltaïques organiques sont diverses et variées : des façades des bâtiments, en passant par les objets de la vie quotidienne, elles peuvent être utilisées aussi bien en milieu urbain que sur des sites isolés [156].

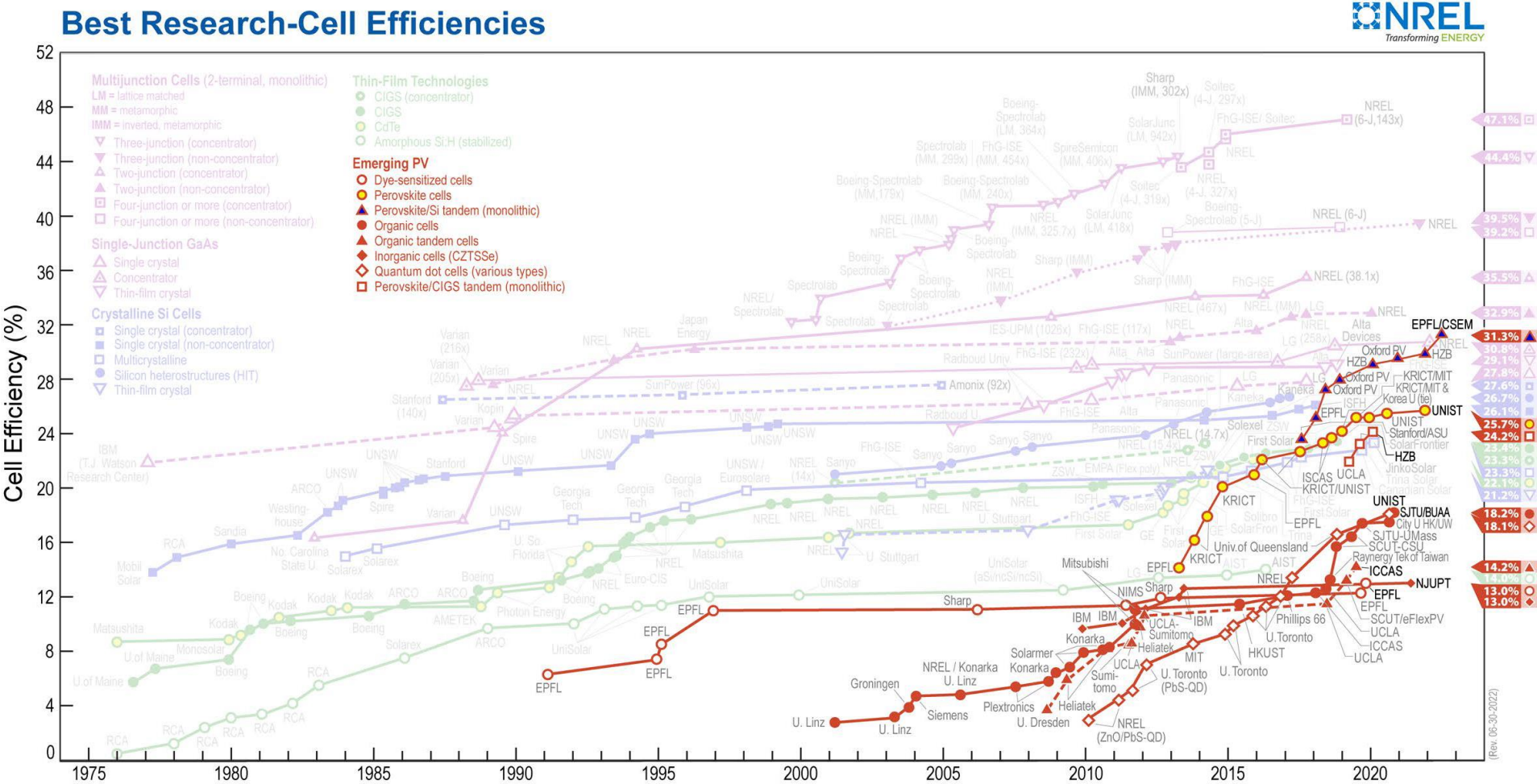


Figure 23 : Évolution du rendement des technologies dites émergentes de 1990 à aujourd’hui [146].

3.3.2. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

Comme leur nom l'indique, les cellules photovoltaïques organiques sont basées sur des semi-conducteurs organiques qui sont classés en deux types : les polymères π -conjugués (type P), donneur d'électrons, et les petites molécules π -conjugués (type N), accepteurs d'électrons. Au sein de ces molécules, les liaisons π sont conjuguées, c'est-à-dire une alternance des liaisons simples et doubles. Cela permet une délocalisation des électrons sur toute la chaîne conjuguée. Dans la théorie des orbitales frontières, l'orbitale moléculaire π liante la plus haute étant occupée est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Elle correspond à la bande de valence des semi-conducteurs organiques. L'orbitale moléculaire π anti-liante la plus basse étant vacante est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Elle correspond à la bande de conduction des semi-conducteurs organiques [144]. La bande interdite de la couche active des cellules organiques équivaut à la différence entre le niveau HOMO du donneur et le niveau LUMO de l'accepteur [151].

Les semi-conducteurs organiques possèdent généralement un coefficient d'atténuation linéaire important, de l'ordre de 10^{-5} cm^{-1} , permettant ainsi une collecte importante des photons incidents par la couche pour une faible épaisseur (100-200 nm) [150,151]. Comme précédemment mentionné, le principe de fonctionnement de toutes les cellules solaires repose sur la conversion des photons en courant électrique. Pour les cellules photovoltaïques organiques la conversion photovoltaïque se fait en quatre étapes [145], comme illustré sur la Figure 24:

- L'absorption des photons menant à la création des excitons,
- La diffusion des excitons,
- La dissociation des excitons,
- Le transport et la collecte des charges.

L'ensemble de ces étapes seront décrites en détails dans les paragraphes suivants.

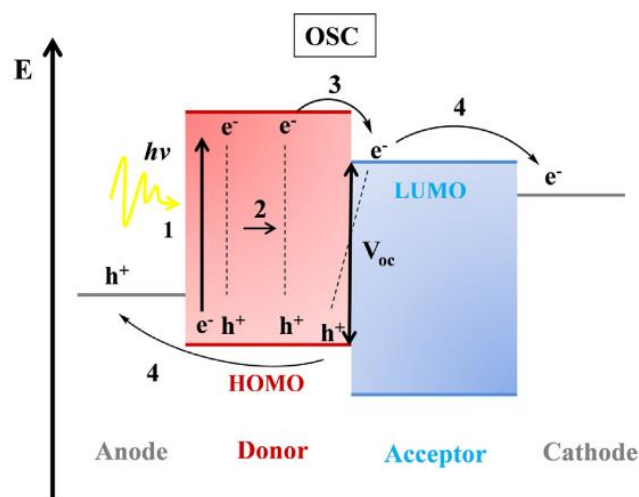


Figure 24 : Représentation du diagramme de bande et des étapes de la photo-conversion pour les cellules photovoltaïques organiques : 1. Absorption des photons menant à la création des excitons ; 2. Diffusion des excitons ; 3. Dissociation des excitons ; 4. Transport et la collecte des charges [157].

3.3.2.a. Absorption des photons et création des excitons

Pour rappel l'absorption des photons ne peut avoir lieu que si leur énergie $h\nu$ est supérieure à la largeur de la bande interdite E_g de la couche active. Lorsque cette condition est remplie l'absorption des photons se traduit par un transfert d'énergie à un électron. L'électron transite alors du niveau fondamental HOMO vers la LUMO. Ceci entraîne l'apparition d'un trou (dans l'HOMO) qui reste lié à l'électron (dans la LUMO) par une attraction coulombienne. La paire électron-trou générée, électriquement neutre, est appelé exciton [144]. Il existe deux types d'excitons :

- Les excitons de type Frenkel : ils consistent en une paire électron-trou confinée à un site atomique, qui sont fortement liés (avec une énergie de liaison $E_L > 0.1$ eV) [158].
- Les excitons de type Mott-Wannier : la paire électron-trou, faiblement liée ($E_L < 0.01$ eV), peut être séparée par une distance plus grande que la distance moléculaire [159].

Dans les matériaux organiques, les excitons sont le plus souvent considérés comme étant de type Frenkel et l'énergie de liaison E_L peut aller jusqu'à 1.4 eV [160]. Pour produire du courant dans les cellules solaires organiques, il faut dissocier les excitons créés par l'absorption de la lumière solaire. Cette séparation nécessite une énergie supérieure à l'énergie de liaison E_L permettant ainsi la dissociation des charges à l'interface donneur-accepteur [151].

3.3.2.b. Diffusion des excitons

Pour les polymères semi-conducteurs employés dans la couche active des cellules organiques, les excitons se propagent le long des chaînes de polymère sur le ou lesquelles ils se trouvent. La collecte de charge aux électrodes, et par conséquent la production du courant, ne peut se faire que si la dissociation des excitons a lieu avant qu'ils ne s'annihilent (recombinaison de la paire électron-trou). De ce fait, tous les excitons doivent atteindre un site de dissociation pendant leur durée de vie τ , qui est comprise entre 1 ps et 1 ns. Pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation, il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure ou égale à la longueur de diffusion L_D . Pour les matériaux organiques répertoriés dans la littérature, L_D varie de 5 à 20 nm, d'où la nécessité de travailler en couche mince [144,151].

3.3.2.c. Dissociation des excitons

Les excitons sont localisés soit dans le matériau donneur soit dans le matériau accepteur. Ils sont dissociés à l'interface donneur/accepteur (D/A) en charges positives et négatives. Si un exciton est créé dans le matériau donneur et atteint l'interface D/A, l'électron sera transféré à l'accepteur tandis que le trou restera dans le matériau donneur. A l'opposé, lorsque les excitons sont générés dans l'accepteur, c'est le trou qui passera de l'accepteur vers le donneur et l'électron demeurera dans le matériau accepteur. Ce processus de dissociation a lieu lorsque la force d'attraction de l'électron (ou du trou) dans le matériau accepteur (ou donneur) est suffisante. Cette force d'attraction est représentée par un champ électrique fourni par la différence entre la LUMO du donneur et la LUMO de l'accepteur dans le cas du transfert des électrons du matériau donneur vers le matériau accepteur. Dans le cas du transfert des trous, le champ électrique est fourni par la différence entre la HOMO de l'accepteur et la HOMO du donneur [151].

3.3.2.d. Transport et collecte des charges

Les porteurs de charges créés au voisinage de l'interface D/A doivent être transportés en traversant les matériaux organiques pour être collectés aux électrodes. La différence entre les travaux de sortie des électrodes fournit une force motrice sous forme de potentiel interne permettant le déplacement et l'extraction des charges. De plus, le travail de sortie des électrodes doit permettre la formation de contacts ohmiques pour collecter les électrons et les trous dans les matériaux accepteurs et donneurs respectivement. Ces contacts doivent également être bloquants pour les porteurs de charges de signe opposé afin de ne collecter que le type de charge

souhaité. Ainsi, des couches interfaciales permettent de sélectionner les porteurs libres extraits de la couche active sont ajoutées pour aider au transport et à la collecte des charges aux électrodes. Pour la collection des électrons, des métaux dont le travail de sortie est faible comme l'aluminium Al, le calcium Ca, l'argent Ag sont préférés. Quant aux métaux à fort travail de sortie, comme l'or Au ou le platine Pt, ils sont utilisés pour collecter les trous [151].

3.3.3. Structures des cellules organiques

Une cellule solaire organique comprend une couche photoactive sandwichée entre deux électrodes, dont au moins une transparente. La couche photoactive consista d'abord en une unique couche, puis elle fut remplacée par un système à deux couches pour enfin être remplacée par le système à hétérojonction volumique [145]. Chaque structure sera détaillée dans la partie suivante.

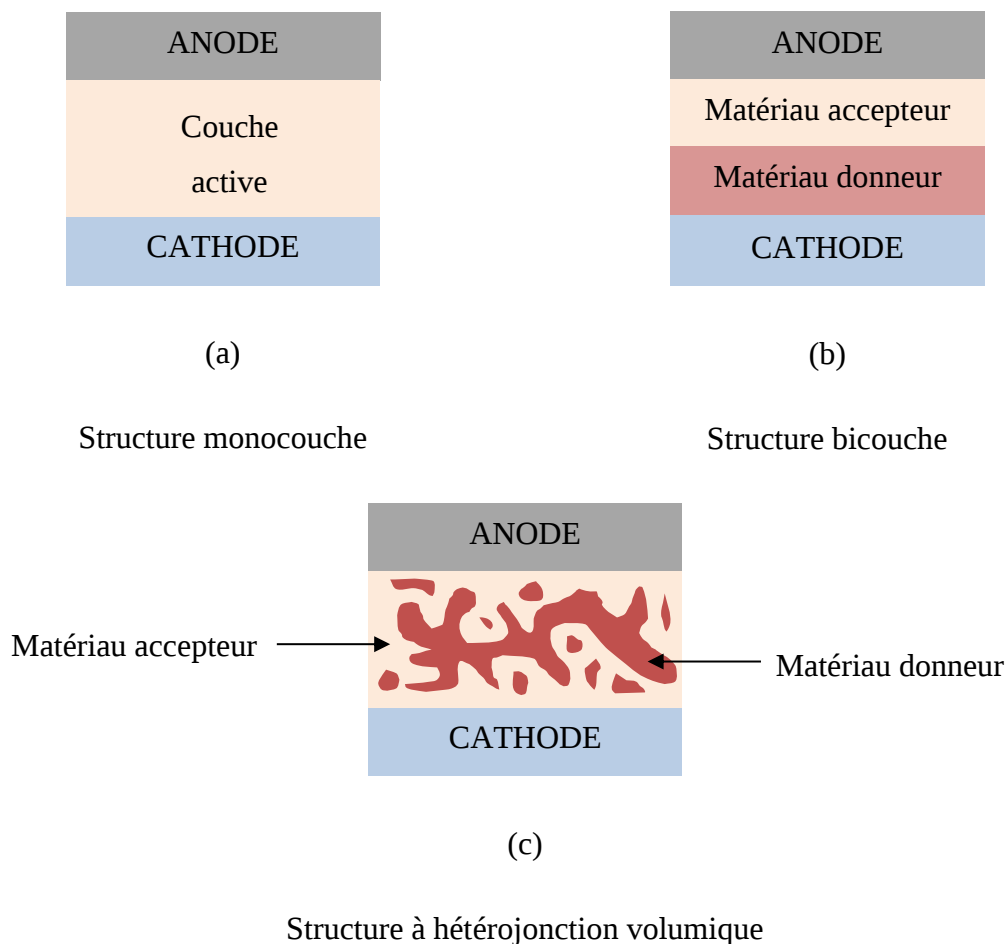


Figure 25 : Différentes structures pour les cellules solaires organiques.

3.3.3.a. Structure monocouche

La structure monocouche est la structure la plus simple. La cellule est élaborée en mettant une couche photoactive en sandwich entre deux électrodes (Figure 25) [144]. La première cellule monocouche fut élaboré en 1982 par Weinberger B.R. qui réalisa une cellule à base de polyacétylène qui présentait un très faible rendement (de l'ordre de 0.1%) [152]. L'avantage de ce type de structure réside dans la simplicité de fabrication. Néanmoins, les rendements de ces architectures monocouches demeurent faibles en raison de l'importante énergie de liaison des excitons et la longueur de diffusion des excitons qui est plus petite que l'épaisseur de la couche active. Le volume utile étant très faible, et les porteurs de charges se déplacent au sein du même matériau, la probabilité de recombinaison est donc très élevée [144,157].

3.3.3.b. Structure bicouche

La structure bicouche est obtenue en juxtaposant un matériau donneur et un matériau accepteur (Figure 25). La première cellule bicouche ou à hétérojonction vit le jour en 1986. Tang S. élaborait une série de cellules ayant la structure suivante : verre/ In_2O_3 /CuPc (25 nm)/pérylène (45 nm)/Ag [153]. Elles présentaient un rendement prometteur de 1%. Les excitons photo-générés diffusent vers l'interface D/A où ils se dissocient en électrons et trous. Les électrons sont transportés au sein de l'accepteur tandis que les trous se déplacent au travers du matériau donneur afin d'être collectés aux électrodes correspondantes. Les charges se déplacent donc dans des matériaux distincts ce qui limite la probabilité de recombinaison [160]. Le principal inconvénient de cette structure vient du fait que la zone de photo-génération se situe à l'interface D/A et ne s'étend que sur une dizaine de nanomètres à cause de la longueur de diffusion des excitons. Par conséquent, les excitons créés loin de l'interface ne participent pas à la génération du courant. Les rendements obtenus dépendent de l'épaisseur des couches, de leur morphologie et de la nature des matériaux utilisés [150,161].

Pour cette structure, des matériaux évaporés sous vide sont le plus souvent envisagés. En effet, le dépôt par voie liquide n'est possible que si le matériau donneur et le matériau accepteur ne sont pas solubles dans le même solvant. Dans le cas contraire, le dépôt de la deuxième couche entraînera la dégradation de la première. Une stratégie proposée consiste en la combinaison des deux méthodes : dépôt par voie liquide pour la couche inférieure et par évaporation sous vide pour la couche supérieure [161].

3.3.3.c. Structure à hétérojonction volumique

La longueur de diffusion dans les matériaux organiques étant de 5-20 nm, la séparation de phase doit se faire sur une échelle d'environ 10 à 15 nm. Dans le but de pallier le principal inconvénient de la structure bicouche, la structure à hétérojonction volumique comprend une couche active contenant un certain nombre de réseaux continus interpénétrés des matériaux donneurs et accepteurs d'électrons sur l'ensemble du volume de la couche active (Figure 25). En démultipliant la surface de contact D/A la collecte de charge aux électrodes est par conséquent améliorée [144,157]. Le concept a été introduit en 1991 par Hiramoto M. qui a co-sublimé de la phthalocyanine de type P (H_2Pc) et du pérylène de type N (perylene tetracarboxylic derivative) (Me-PTC) afin d'obtenir un mélange donneur : accepteur. L'auteur a démontré que le rendement photovoltaïque est amélioré grâce à la multiplication des contacts D/A. Avec cette structure, une efficacité de 0.7% sous illumination 100 mW/cm² a été obtenue [162]. Mais ce n'est qu'en 1995 que Yu G. et al ont reporté le concept de cellules solaires organiques à hétérojonction volumique. Des cellules stables à base d'un mélange du polymère conjugué (poly(2-méthoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) et de dérivés de C_{60} ont été réalisés. Elles présentaient un rendement de 2.9% [163].

Le réseau interpénétré donneur/accepteur est obtenu soit par le mélange de deux polymères, soit par le mélange de deux petites molécules, soit par le mélange d'un polymère et d'une petite molécule. Le mélange de deux petites molécules peut être réalisé par co-évaporation sous vide ou par voie liquide en fonction de la solubilité des matériaux choisis, et les mélanges polymère-polymère et polymère-petite molécule par voie liquide [156]. La combinaison donneur/accepteur la plus rapportée dans la littérature est celle du polymère poly(3-hexylthiophene) (P3HT), qui a le rôle de donneur, avec du (1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C_{61}) ($PC_{61}BM$), petite molécule ayant le rôle de matériau accepteur. La première cellule a été reportée en 2005 Wanli Ma et al, et elle présentait un rendement de 5%. L'ITO est généralement employé en tant qu'électrode transparente, et des métaux à faible travail de sortie, tel que l'aluminium Al et l'argent Ag sont préférés pour l'électrode métallique [164].

3.3.4. Architectures et composantes des cellules organiques

Les cellules organiques se présentent selon deux types d'architecture : conventionnelle ou inverse (Figure 26). Les cellules à architecture directe ou conventionnelle sont les premières cellules développées. Les trous sont collectés à l'anode qui correspond à l'électrode transparente. Les oxydes métalliques les plus employés pour remplir cette fonction sont l'ITO et le FTO. Les électrons sont collectés à la cathode par l'électrode métallique, qui est souvent un métal opaque tel que l'aluminium Al et de calcium Ca. 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. D'autres oxydes comme l'oxyde de molybdène (MoO_3), l'oxyde de vanadium (V_2O_5), l'oxyde de nickel (NiO), ou le trioxyde de tungstène (WO_3) se sont avérés très efficaces. La couche de transport des électrons dans une architecture directe est souvent constituée d'oxyde de titane (TiO_2), d'oxyde de zinc (ZnO) ou de fluorure de lithium (LiF) [145,157,165].

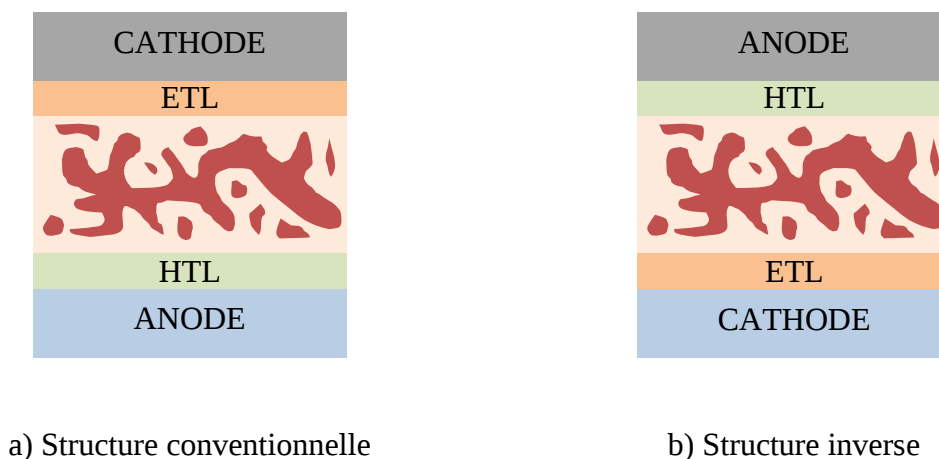


Figure 26 : Architectures des cellules solaires organiques.

L'architecture directe présente deux désavantages majeurs. Le premier est lié à l'oxydation rapide des électrodes métalliques spécifiquement le calcium. D'autre part la nature acide du PEDOT : PSS entraîne une attaque de l'électrode transparente situé en dessous de la couche de PEDOT : PSS. L'architecture inverse a été proposée comme une solution aux problèmes d'instabilité de l'architecture directe. Pour la configuration inverse, les trous sont collectés à l'électrode métallique (Ag ou Au) et les électrons à l'électrode transparente (ITO). En ce qui concerne les couches interfaciales, les oxydes tel que le ZnO et le TiO_2 , ou encore le carbonate de césium (Cs_2CO_3) et le pentaoxyde de niobium (Nb_2O_5), sont employés comme

couche de transport des électrons, et les oxydes tel que le MoO_3 , le V_2O_5 , et le NiO , pour le transport des trous. Cette structure est devenue incontournable [165].

4. Conclusion

L'ITO présente de très bonnes propriétés optiques et électrique qui font de lui la première option pour remplir la fonction de OTC pour un ensemble d'applications courantes. Cependant, le coût élevé de l'indium, ainsi que sa rareté, en plus de l'incompatibilité de l'ITO avec certains substrats reste encore relativement élevé. Dans ce premier chapitre nous avons présenté les différentes alternatives à l'ITO. Nous nous sommes ensuite intéressés au SnO_2 , candidat sélectionné dans cette étude pour remplacer l'ITO au sein des cellules photovoltaïques organiques. Ce chapitre a également permis d'appréhender les bases de l'OPV tout en incluant des notions nécessaires à la compréhension des résultats et de l'enjeu de la thèse.

Notre étude se focalise sur le développement du SnO_2 selon deux méthodes : par pulvérisation cathodique et par la voie sol-gel. Dans le deuxième chapitre, nous allons donc voir les différents systèmes utilisés pour la synthèse du SnO_2 . Nous détaillerons les techniques de caractérisation employées pour déterminer les propriétés physico-chimiques du SnO_2 , ainsi que celles utilisées pour analyser les propriétés des cellules photovoltaïques élaborées.

5. Références

1. Abbott, D. Keeping the Energy Debate Clean: How Do We Supply the World's Energy Needs? *Proc. IEEE* **2010**, *98*, 42–66, doi:10.1109/JPROC.2009.2035162.
2. Ellmer, K. Past Achievements and Future Challenges in the Development of Optically Transparent Electrodes. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 809–817, doi:10.1038/nphoton.2012.282.
3. Minami, T. Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, S35–S44, doi:10.1088/0268-1242/20/4/004.
4. Stadler, A. Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. *Materials* **2012**, *5*, 661–683, doi:10.3390/ma5040661.
5. Zhang, K.H.L.; Du, Y.; Papadogianni, A.; Bierwagen, O.; Sallis, S.; Piper, L.F.J.; Bowden, M.E.; Shutthanandan, V.; Sushko, P.V.; Chambers, S.A. Perovskite Sr-Doped LaCrO₃ as a New p-Type Transparent Conducting Oxide. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5191–5195, doi:10.1002/adma.201501959.
6. Dixon, S.C.; Scanlon, D.O.; Carmalt, C.J.; Parkin, I.P. N-Type Doped Transparent Conducting Binary Oxides: An Overview. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6946–6961, doi:10.1039/C6TC01881E.
7. Lee, S.; Noh, J.H.; Han, H.S.; Yim, D.K.; Kim, D.H.; Lee, J.-K.; Kim, J.Y.; Jung, H.S.; Hong, K.S. Nb-Doped TiO₂: A New Compact Layer Material for TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6878–6882, doi:10.1021/jp9002017.
8. Hitosugi, T.; Furubayashi, Y.; Ueda, A.; Itabashi, K.; Inaba, K.; Hirose, Y.; Kinoda, G.; Yamamoto, Y.; Shimada, T.; Hasegawa, T. Ta-Doped Anatase TiO₂ Epitaxial Film as Transparent Conducting Oxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, L1063, doi:10.1143/JJAP.44.L1063.
9. Sotelo-Vazquez, C.; Noor, N.; Kafizas, A.; Quesada-Cabrera, R.; Scanlon, D.O.; Taylor, A.; Durrant, J.R.; Parkin, I.P. Multifunctional P-Doped TiO₂ Films: A New Approach to Self-Cleaning, Transparent Conducting Oxide Materials. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3234–3242, doi:10.1021/cm504734a.
10. Sato, H.; Minami, T.; Takata, S.; Yamada, T. Transparent Conducting P-Type NiO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **1993**, *236*, 27–31, doi:10.1016/0040-6090(93)90636-4.
11. Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. P-Type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of CuAlO₂. *Nature* **1997**, *389*, 939–942, doi:10.1038/40087.

12. Kawazoe, H.; Yanagi, H.; Ueda, K.; Hosono, H. Transparent P-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions. *MRS Bull.* **2000**, 25, 28–36, doi:10.1557/mrs2000.148.
13. Jayalakshmi, V.; Murugan, R.; Palanivel, B. Electronic and Structural Properties of CuMO₂ (M = Al, Ga, In). *J. Alloys Compd.* **2005**, 388, 19–22, doi:10.1016/j.jallcom.2004.07.009.
14. Ong, K.P.; Bai, K.; Blaha, P.; Wu, P. Electronic Structure and Optical Properties of AFeO₂ (A = Ag, Cu) within GGA Calculations. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 634–640, doi:10.1021/cm062481c.
15. Sheets, W.C.; Mugnier, E.; Barnabé, A.; Marks, T.J.; Poeppelmeier, K.R. Hydrothermal Synthesis of Delafossite-Type Oxides. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 7–20, doi:10.1021/cm051791c.
16. Sheets, W.C.; Stamper, E.S.; Bertoni, M.I.; Sasaki, M.; Marks, T.J.; Mason, T.O.; Poeppelmeier, K.R. Silver Delafossite Oxides. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2696–2705, doi:10.1021/ic702197h.
17. Marquardt, M.A.; Ashmore, N.A.; Cann, D.P. Crystal Chemistry and Electrical Properties of the Delafossite Structure. *Thin Solid Films* **2006**, 496, 146–156, doi:10.1016/j.tsf.2005.08.316.
18. Harada, T. Thin-Film Growth and Application Prospects of Metallic Delafossites. *Mater. Today Adv.* **2021**, 11, 100146, doi:10.1016/j.mtadv.2021.100146.
19. Robertson, J.; Falabretti, B. Electronic Structure of Transparent Conducting Oxides. In *Handbook of Transparent Conductors*; Ginley, D.S., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2011; pp. 27–50 ISBN 978-1-4419-1638-9.
20. Modreanu, M.; Nolan, M.; Elliott, S.D.; Durand, O.; Servet, B.; Garry, G.; Gehan, H.; Huyberechts, G.; Papadopoulou, E.L.; Androulidaki, M.; et al. Optical and Microstructural Properties of P-Type SrCu₂O₂: First Principles Modeling and Experimental Studies. *Thin Solid Films* **2007**, 515, 8624–8631, doi:10.1016/j.tsf.2007.03.103.
21. Cui, B.; Lin, H.; Liu, Y.; Li, J.; Sun, P.; Zhao, X.; Liu, C. Photophysical and Photocatalytic Properties of Core-Ring Structured NiCo₂O₄ Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 14083–14087, doi:10.1021/jp900028t.
22. Esthan, C.; Nair, B.G.; Surya Mary, A.; Joseph, J.A.; Joseph, L.M.; Jacob, R.; Shinoj, V.K.; Philip, R.R. Transparent Heterojunctions of Cu-Based Delafossites n-CuInO₂/p-CuGaO₂ by Reactive Evaporation Method for Transparent Electronic Applications. *Vacuum* **2022**, 197, 110808, doi:10.1016/j.vacuum.2021.110808.

23. Roy, B.; Perkins, J.D.; Kaydanova, T.; Young, D.L.; Taylor, M.; Miedaner, A.; Curtis, C.; Kleebe, H.-J.; Readey, D.W.; Ginley, D.S. Preparation and Characterization of Sol–Gel Derived Copper–Strontium–Oxide Thin Films. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4093–4101, doi:10.1016/j.tsf.2007.10.002.
24. Godinho, K.G.; Watson, G.W.; Walsh, A.; Green, A.J.H.; Payne, D.J.; Harmer, J.; Egde, R.G. A Comparative Study of the Electronic Structures of SrCu₂O₂ and PbCu₂O₂ by Density Functional Theory, High Resolution X-Ray Photoemission and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2798–2806, doi:10.1039/B719364E.
25. Daniel, U.; Anamaria, D.; Sebarchievicia, I.; Miclau, M. Photovoltaic Performance of Co-Doped CuCrO₂ for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells Application. *Energy Procedia* **2017**, *112*, 497–503, doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1129.
26. Nagarajan, R.; Duan, N.; Jayaraj, M.K.; Li, J.; Vanaja, K.A.; Yokochi, A.; Draeseke, A.; Tate, J.; Sleight, A.W. P-Type Conductivity in the Delafossite Structure. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 265–270.
27. Aziziha, M.; Byard, S.A.; Beesely, R.; Lewis, J.P.; Seehra, M.S.; Johnson, M.B. Magnetic Properties of Fe-Doped CuAlO₂ and Role of Impurities. *AIP Adv.* **2019**, *9*, 035030, doi:10.1063/1.5080099.
28. Sharma, S.; Shriwastava, S.; Kumar, S.; Bhatt, K.; Tripathi, C.C. Alternative Transparent Conducting Electrode Materials for Flexible Optoelectronic Devices. *Opto-Electron. Rev.* **2018**, *26*, 223–235, doi:10.1016/j.opelre.2018.06.004.
29. Arca, E.; Fleischer, K.; Shvets, I.V. Magnesium, Nitrogen Codoped Cr₂O₃: A p-Type Transparent Conducting Oxide. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 111910, doi:10.1063/1.3638461.
30. Nyborg, M.; Azarov, A.; Bergum, K.; Monakhov, E. Deposition and Characterization of Lithium Doped Direct Current Magnetron Sputtered Cu₂O Films. *Thin Solid Films* **2021**, *722*, 138573, doi:10.1016/j.tsf.2021.138573.
31. Simonis, F.; van der Leij, M.; Hoogendoorn, C.J. Physics of Doped Tin Dioxide Films for Spectral-Selective Surfaces. *Sol. Energy Mater.* **1979**, *1*, 221–231, doi:10.1016/0165-1633(79)90040-6.
32. Chopra, K.L.; Major, S.; Pandya, D.K. Transparent Conductors—A Status Review. *Thin Solid Films* **1983**, *102*, 1–46, doi:10.1016/0040-6090(83)90256-0.
33. Jia, J.; Yoshimura, A.; Kagoya, Y.; Oka, N.; Shigesato, Y. Transparent Conductive Al and Ga Doped ZnO Films Deposited Using Off-Axis Sputtering. *Thin Solid Films* **2014**, *559*, 69–77, doi:10.1016/j.tsf.2014.02.005.

34. Morales-Masis, M.; De Wolf, S.; Woods-Robinson, R.; Ager, J.W.; Ballif, C. Transparent Electrodes for Efficient Optoelectronics. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1600529, doi:10.1002/aelm.201600529.
35. Ryu, Y.R.; Zhu, S.; Look, D.C.; Wrobel, J.M.; Jeong, H.M.; White, H.W. Synthesis of P-Type ZnO Films. *J. Cryst. Growth* **2000**, *216*, 330–334, doi:10.1016/S0022-0248(00)00437-1.
36. Look, D.C. Electrical and Optical Properties of P-Type ZnO. *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, S55, doi:10.1088/0268-1242/20/4/007.
37. Haacke, G. New Figure of Merit for Transparent Conductors. *J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 4086, doi:10.1063/1.323240.
38. Gordon, R.G. Criteria for Choosing Transparent Conductors. *MRS Bull.* **2000**, *25*, 52–57, doi:10.1557/mrs2000.151.
39. Schwarz-Schampera, U.; Herzig, P.M. *Indium: Geology, Mineralogy, and Economics*; Springer Science & Business Media, 2002; ISBN 978-3-540-43135-0.
40. CRC Handbook of Chemistry and Physics Available online: <https://www.routledge.com/CRC-Handbook-of-Chemistry-and-Physics/Rumble/p/book/9780367712600> (accessed on 11 January 2022).
41. Hau, S.K.; Yip, H.-L.; Zou, J.; Jen, A.K.-Y. Indium Tin Oxide-Free Semi-Transparent Inverted Polymer Solar Cells Using Conducting Polymer as Both Bottom and Top Electrodes. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1401–1407, doi:10.1016/j.orgel.2009.06.019.
42. Cao, W.; Li, J.; Chen, H.; Xue, J. Transparent Electrodes for Organic Optoelectronic Devices: A Review. *J. Photonics Energy* **2014**, *4*, 040990, doi:10.1117/1.JPE.4.040990.
43. Rakhshani, A.E.; Makdisi, Y.; Ramazaniyan, H.A. Electronic and Optical Properties of Fluorine-Doped Tin Oxide Films. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 1049–1057, doi:10.1063/1.366796.
44. Arvidsson, R.; Kushnir, D.; Molander, S.; Sandén, B.A. Energy and Resource Use Assessment of Graphene as a Substitute for Indium Tin Oxide in Transparent Electrodes. *J. Clean. Prod.* **2016**, *132*, 289–297, doi:10.1016/j.jclepro.2015.04.076.
45. Larsen-Olsen, T.T.; Søndergaard, R.R.; Norrman, K.; Jørgensen, M.; Krebs, F.C. All Printed Transparent Electrodes through an Electrical Switching Mechanism: A Convincing Alternative to Indium-Tin-Oxide, Silver and Vacuum. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9467–9471, doi:10.1039/C2EE23244H.

46. Putri, M.; Koo, C.Y.; Lee, J.-A.; Kim, J.-J.; Lee, H.Y. Transparent Conducting Indium Zinc Tin Oxide Thin Films with Low Indium Content Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **2014**, *559*, 44–48, doi:10.1016/j.tsf.2014.02.016.
47. Minami, T.; Miyata, T.; Nomoto, J. Impurity-Doped ZnO Thin Films Prepared by Physical Deposition Methods Appropriate for Transparent Electrode Applications in Thin-Film Solar Cells. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2012**, *34*, 012001, doi:10.1088/1757-899X/34/1/012001.
48. Andersson, A.; Johansson, N.; Bröms, P.; Yu, N.; Lupo, D.; Salaneck, W.R. Fluorine Tin Oxide as an Alternative to Indium Tin Oxide in Polymer LEDs. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 859–863, doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199808)10:11<859::AID-ADMA859>3.0.CO;2-1.
49. Way, A.; Luke, J.; Evans, A.D.; Li, Z.; Kim, J.-S.; Durrant, J.R.; Hin Lee, H.K.; Tsoi, W.C. Fluorine Doped Tin Oxide as an Alternative of Indium Tin Oxide for Bottom Electrode of Semi-Transparent Organic Photovoltaic Devices. *AIP Adv.* **2019**, *9*, 085220, doi:10.1063/1.5104333.
50. Morales-Masis, M.; Dazou, F.; Jeangros, Q.; Dabirian, A.; Lifka, H.; Gierth, R.; Ruske, M.; Moet, D.; Hessler-Wyser, A.; Ballif, C. An Indium-Free Anode for Large-Area Flexible OLEDs: Defect-Free Transparent Conductive Zinc Tin Oxide. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 384–392, doi:10.1002/adfm.201503753.
51. Fernandes, C.; Santa, A.; Santos, Â.; Bahubalindrani, P.; Deuermeier, J.; Martins, R.; Fortunato, E.; Barquinha, P. A Sustainable Approach to Flexible Electronics with Zinc-Tin Oxide Thin-Film Transistors. *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4*, 1800032, doi:10.1002/aelm.201800032.
52. Lee, J.; Kim, Y.H. High Performance ITO-Free White Organic Light-Emitting Diodes Using Highly Conductive PEDOT:PSS Transparent Electrodes. *Synth. Met.* **2018**, *242*, 99–102, doi:10.1016/j.synthmet.2018.05.009.
53. Comparison of Dimethyl Sulfoxide Treated Highly Conductive Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrenesulfonate) Electrodes for Use in Indium Tin Oxide-Free Organic Electronic Photovoltaic Devices. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 2624–2631, doi:10.1016/j.orgel.2014.07.015.
54. Liu, L.; Li, S.; Wu, L.; Chen, D.; Cao, K.; Duan, Y.; Chen, S. Enhanced Flexibility and Stability of PEDOT:PSS Electrodes through Interfacial Crosslinking for Flexible Organic Light-Emitting Diodes. *Org. Electron.* **2021**, *89*, 106047, doi:10.1016/j.orgel.2020.106047.

55. Kim, J.H.; Joo, C.W.; Lee, J.; Seo, Y.K.; Han, J.W.; Oh, J.Y.; Kim, J.S.; Yu, S.; Lee, J.H.; Lee, J.-I.; et al. Highly Conductive PEDOT:PSS Films with 1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone as Transparent Electrodes for Organic Light-Emitting Diodes. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1427–1433, doi:10.1002/marc.201600144.
56. Bihar, E.; Corzo, D.; Hidalgo, T.C.; Rosas-Villalva, D.; Salama, K.N.; Inal, S.; Baran, D. Fully Inkjet-Printed, Ultrathin and Conformable Organic Photovoltaics as Power Source Based on Cross-Linked PEDOT:PSS Electrodes. *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5*, 2000226, doi:10.1002/admt.202000226.
57. Colucci, R.; Quadros, M.H.; Feres, F.H.; Maia, F.B.; de Vicente, F.S.; Faria, G.C.; Santos, L.F.; Gozzi, G. Cross-Linked PEDOT: PSS as an Alternative for Low-Cost Solution-Processed Electronic Devices. *Synth. Met.* **2018**, *241*, 47–53, doi:10.1016/j.synthmet.2018.04.002.
58. Kim, Y.H.; Sachse, C.; Machala, M.L.; May, C.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1076–1081, doi:10.1002/adfm.201002290.
59. Park, M.U.; Lee, S.M.; Chung, D. Model System of Cross-Linked PEDOT:PSS Adaptable to an Application for an Electrode with Enhanced Water Stability. *Synth. Met.* **2019**, *258*, 116195, doi:10.1016/j.synthmet.2019.116195.
60. Shi, H.; Liu, C.; Jiang, Q.; Xu, J. Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review. *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *1*, 1500017, doi:10.1002/aelm.201500017.
61. Zhu, Z.; Mankowski, T.; Balakrishnan, K.; Shikoh, A.S.; Touati, F.; Benammar, M.A.; Mansuripur, M.; Falco, C.M. Ultrahigh Aspect Ratio Copper-Nanowire-Based Hybrid Transparent Conductive Electrodes with PEDOT:PSS and Reduced Graphene Oxide Exhibiting Reduced Surface Roughness and Improved Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 16223–16230, doi:10.1021/acsami.5b01379.
62. Kim, Y.H.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K. Ultratransparent Polymer/Semitransparent Silver Grid Hybrid Electrodes for Small-Molecule Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401822, doi:10.1002/aenm.201401822.
63. Kianpisheh, M.; Rezaei, B.; Babaei, Z.; Asadi, K.; Afshar-Taromi, F.; Sharifi Dehsari, H. Mechanically Stable Solution-Processed Transparent Conductive Electrodes for

Optoelectronic Applications. *Synth. Met.* **2021**, 278, 116805, doi:10.1016/j.synthmet.2021.116805.

64. Shen, J.-J. Recently-Explored Top Electrode Materials for Transparent Organic Solar Cells. *Synth. Met.* **2021**, 271, 116582, doi:10.1016/j.synthmet.2020.116582.

65. Valkonen, E.; Karlsson, B.; Ribbing, C.-G. Solar Optical Properties of Thin Films of Cu, Ag, Au, Cr, Fe, Co, Ni and Al. *Sol. Energy* **1984**, 32, 211–222, doi:10.1016/S0038-092X(84)80038-9.

66. Halder, A.; Yambem, S.D.; Liao, K.-S.; Alley, N.J.; Dillon, E.P.; Barron, A.R.; Curran, S.A. Organic Photovoltaics Using Thin Gold Film as an Alternative Anode to Indium Tin Oxide. *Thin Solid Films* **2011**, 519, 6169–6173, doi:10.1016/j.tsf.2011.04.071.

67. Ji, C.; Liu, D.; Zhang, C.; Jay Guo, L. Ultrathin-Metal-Film-Based Transparent Electrodes with Relative Transmittance Surpassing 100%. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 3367, doi:10.1038/s41467-020-17107-6.

68. Bi, Y.-G.; Liu, Y.-F.; Zhang, X.-L.; Yin, D.; Wang, W.-Q.; Feng, J.; Sun, H.-B. Ultrathin Metal Films as the Transparent Electrode in ITO-Free Organic Optoelectronic Devices. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, 7, 1800778, doi:10.1002/adom.201800778.

69. O'Connor, B.; Haughn, C.; An, K.-H.; Pipe, K.P.; Shtein, M. Transparent and Conductive Electrodes Based on Unpatterned, Thin Metal Films. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 223304, doi:10.1063/1.3028046.

70. Yambem, S.D.; Liao, K.-S.; Curran, S.A. Flexible Ag Electrode for Use in Organic Photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95, 3060–3064, doi:10.1016/j.solmat.2011.06.033.

71. Fan, J.C.C.; Bachner, F.J.; Foley, G.H.; Zavracky, P.M. Transparent Heat-mirror Films of TiO₂/Ag/TiO₂ for Solar Energy Collection and Radiation Insulation. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 25, 693–695, doi:10.1063/1.1655364.

72. Roca, F.; Sinno, G.; Di Francia, G.; Prosini, P.; Fameli, G.; Grillo, P.; Citarella, A.; Pascarella, F.; della Sala, D. Process Development of Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1997**, 48, 15–24, doi:10.1016/S0927-0248(97)00063-9.

73. Singh, U.P.; Patra, S.P. Progress in Polycrystalline Thin-Film Cu(In,Ga) Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* **2010**, 2010, e468147, doi:10.1155/2010/468147.

74. Lee, Y.; Jin, W.-Y.; Cho, K.Y.; Kang, J.-W.; Kim, J. Thermal Pressing of a Metal-Grid Transparent Electrode into a Plastic Substrate for Flexible Electronic Devices. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 7577–7583, doi:10.1039/C6TC01234E.
75. Zou, J.; Yip, H.-L.; Hau, S.K.; Jen, A.K.-Y. Metal Grid/Conducting Polymer Hybrid Transparent Electrode for Inverted Polymer Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 203301, doi:10.1063/1.3394679.
76. Kang, M.-G.; Kim, M.-S.; Kim, J.; Guo, L.J. Organic Solar Cells Using Nanoimprinted Transparent Metal Electrodes. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4408–4413, doi:10.1002/adma.200800750.
77. Ning, H.; Tao, R.; Fang, Z.; Cai, W.; Chen, J.; Zhou, Y.; Zhu, Z.; Zheng, Z.; Yao, R.; Xu, M.; et al. Direct Patterning of Silver Electrodes with 2.4µm Channel Length by Piezoelectric Inkjet Printing. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *487*, 68–72, doi:10.1016/j.jcis.2016.10.016.
78. Oh, Y.S.; Choi, H.; Lee, J.; Lee, H.; Choi, D.Y.; Lee, S.-U.; Yun, K.-S.; Yoo, S.; Kim, T.-S.; Park, I.; et al. Temperature-Controlled Direct Imprinting of Ag Ionic Ink: Flexible Metal Grid Transparent Conductors with Enhanced Electromechanical Durability. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 11220, doi:10.1038/s41598-017-11475-8.
79. Oh, Y.S.; Lee, J.; Choi, D.Y.; Lee, H.; Kang, K.; Yoo, S.; Park, I.; Sung, H.J. Selective Multi-Nanosoldering for Fabrication of Advanced Solution-Processed Micro/Nanoscale Metal Grid Structures. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 6782, doi:10.1038/s41598-020-63695-0.
80. Azani, M.-R.; Hassanpour, A.; Torres, T. Benefits, Problems, and Solutions of Silver Nanowire Transparent Conductive Electrodes in Indium Tin Oxide (ITO)-Free Flexible Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2002536, doi:10.1002/aenm.202002536.
81. Sannicolo, T.; Lagrange, M.; Cabos, A.; Celle, C.; Simonato, J.-P.; Bellet, D. Metallic Nanowire-Based Transparent Electrodes for Next Generation Flexible Devices: A Review. *Small* **2016**, *12*, 6052–6075, doi:10.1002/sml.201602581.
82. Jung, J.; Cho, H.; Yuksel, R.; Kim, D.; Lee, H.; Kwon, J.; Lee, P.; Yeo, J.; Hong, S.; Unalan, H.E.; et al. Stretchable/Flexible Silver Nanowire Electrodes for Energy Device Applications. *Nanoscale* **2019**, *11*, 20356–20378, doi:10.1039/C9NR04193A.
83. Jon, S.; Sin, G.; Kim, G.; Jong, G.; Ri, J. Flexible Perovskite Solar Cells Based on AgNW/ATO Composite Transparent Electrodes. *Synth. Met.* **2020**, *262*, 116286, doi:10.1016/j.synthmet.2019.116286.

84. Fabrication of Copper Nanowire and Hydroxylated Graphene Hybrid with High Conductivity and Excellent Stability. *Appl. Mater. Today* **2020**, *19*, 100619, doi:10.1016/j.apmt.2020.100619.
85. Stewart, I.E.; Rathmell, A.R.; Yan, L.; Ye, S.; Flowers, P.F.; You, W.; Wiley, B.J. Solution-Processed Copper–Nickel Nanowire Anodes for Organic Solar Cells. *Nanoscale* **2014**, *6*, 5980–5988, doi:10.1039/C4NR01024H.
86. Wasiak, T.; Hannula, P.-M.; Lundström, M.; Janas, D. Transformation of Industrial Wastewater into Copper–Nickel Nanowire Composites: Straightforward Recycling of Heavy Metals to Obtain Products of High Added Value. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 19190, doi:10.1038/s41598-020-76374-x.
87. Chao, J.F.; Meng, Y.Q.; Liu, J.B.; Zhang, Q.Q.; Wang, H. Review on the Synthesis and Antioxidation of Cu Nanowires for Transparent Conductive Electrodes. *Nano* **2019**, *14*, 1930005, doi:10.1142/S1793292019300056.
88. Kim, K.; Kwon, H.-C.; Ma, S.; Lee, E.; Yun, S.-C.; Jang, G.; Yang, H.; Moon, J. All-Solution-Processed Thermally and Chemically Stable Copper–Nickel Core–Shell Nanowire-Based Composite Window Electrodes for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 30337–30347, doi:10.1021/acsami.8b09266.
89. Ma, C.; Liu, Y.-F.; Bi, Y.-G.; Zhang, X.-L.; Yin, D.; Feng, J.; Sun, H.-B. Recent Progress in Post Treatment of Silver Nanowire Electrodes for Optoelectronic Device Applications. *Nanoscale* **2021**, *13*, 12423–12437, doi:10.1039/D1NR02917G.
90. Duan, S.; Zhang, L.; Wang, Z.; Li, C. One-Step Rod Coating of High-Performance Silver Nanowire–PEDOT:PSS Flexible Electrodes with Enhanced Adhesion after Sulfuric Acid Post-Treatment. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 95280–95286, doi:10.1039/C5RA19148C.
91. Zhai, H.; Li, Y.; Chen, L.; Wang, X.; Shi, L.; Wang, R.; Sun, J. Semi-Transparent Polymer Solar Cells with All-Copper Nanowire Electrodes. *Nano Res.* **2018**, *11*, 1956–1966, doi:10.1007/s12274-017-1812-z.
92. Tan, R.K.L.; Reeves, S.P.; Hashemi, N.; Thomas, D.G.; Kavak, E.; Montazami, R.; Hashemi, N.N. Graphene as a Flexible Electrode: Review of Fabrication Approaches. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 17777–17803, doi:10.1039/C7TA05759H.
93. Jo, G.; Choe, M.; Lee, S.; Park, W.; Kahng, Y.H.; Lee, T. The Application of Graphene as Electrodes in Electrical and Optical Devices. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 112001, doi:10.1088/0957-4484/23/11/112001.

94. Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends | IntechOpen Available online: <https://www.intechopen.com/chapters/44628> (accessed on 18 January 2022).
95. Nanostructured Transparent Conductive Films: Fabrication, Characterization and Applications - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927796X1630081X?via%3Dihub> (accessed on 18 January 2022).
96. Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, 354, 56–58, doi:10.1038/354056a0.
97. Gupta, N.; Gupta, S.M.; Sharma, S.K. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Engineering Applications. *Carbon Lett.* **2019**, 29, 419–447, doi:10.1007/s42823-019-00068-2.
98. Girtan, M.; Negulescu, B. A Review on Oxide/Metal/Oxide Thin Films on Flexible Substrates as Electrodes for Organic and Perovskite Solar Cells. *Opt. Mater. X* **2022**, 13, 100122, doi:10.1016/j.omx.2021.100122.
99. Dalapati, G.K.; Sharma, H.; Guchhait, A.; Chakrabarty, N.; Bamola, P.; Liu, Q.; Saianand, G.; Krishna, A.M.S.; Mukhopadhyay, S.; Dey, A.; et al. Tin Oxide for Optoelectronic, Photovoltaic and Energy Storage Devices: A Review. *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9, 16621–16684, doi:10.1039/D1TA01291F.
100. Das, S.; Jayaraman, V. SnO₂: A Comprehensive Review on Structures and Gas Sensors. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, 66, 112–255, doi:10.1016/j.pmatsci.2014.06.003.
101. Orlandi, M.O. 1 - Tin Oxide Materials. In *Tin Oxide Materials*; Orlandi, M.O., Ed.; Metal Oxides; Elsevier, 2020; pp. 1–9 ISBN 978-0-12-815924-8.
102. Savioli, J.; Gavin, A.L.; Lucid, A.K.; Watson, G.W. 2 - The Structure and Electronic Structure of Tin Oxides. In *Tin Oxide Materials*; Orlandi, M.O., Ed.; Metal Oxides; Elsevier, 2020; pp. 11–39 ISBN 978-0-12-815924-8.
103. Kılıç, Ç.; Zunger, A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO_2 . *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 095501, doi:10.1103/PhysRevLett.88.095501.
104. Schleife, A.; Varley, J.B.; Fuchs, F.; Rödl, C.; Bechstedt, F.; Rinke, P.; Janotti, A.; Van de Walle, C.G. Tin Dioxide from First Principles: Quasiparticle Electronic States and Optical Properties. *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 035116, doi:10.1103/PhysRevB.83.035116.

105. Gracia, L.; Beltrán, A.; Andrés, J. Characterization of the High-Pressure Structures and Phase Transformations in SnO₂. A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6479–6485, doi:10.1021/jp067443v.
106. Robertson, J. Electronic Structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1979**, *12*, 4767–4776, doi:10.1088/0022-3719/12/22/018.
107. Nabi, Z.; Kellou, A.; Méçabih, S.; Khalfi, A.; Benosman, N. Opto-Electronic Properties of Rutile SnO₂ and Orthorhombic SnS and SnSe Compounds. *Mater. Sci. Eng. B* **2003**, *98*, 104–115, doi:10.1016/S0921-5107(02)00386-0.
108. Henkel, K.; Haeberle, J.; Müller, K.; Janowitz, C.; Schmeißer, D. 16 - Preparation, Properties and Electronic Structure of SnO₂. In *Single Crystals of Electronic Materials*; Fornari, R., Ed.; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2019; pp. 547–572 ISBN 978-0-08-102096-8.
109. Kykyneshi, R.; Zeng, J.; Cann, D.P. Transparent Conducting Oxides Based on Tin Oxide. In *Handbook of Transparent Conductors*; Ginley, D.S., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2011; pp. 171–191 ISBN 978-1-4419-1638-9.
110. Ginley, D.S.; Bright, C. Transparent Conducting Oxides. *MRS Bull.* **2000**, *25*, 15–18, doi:10.1557/mrs2000.256.
111. Shanthi, E.; Banerjee, A.; Dutta, V.; Chopra, K.L. Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films Doped with F and (Sb+F). *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 1615–1621, doi:10.1063/1.330619.
112. Stjerna, B.; Olsson, E.; Granqvist, C.G. Optical and Electrical Properties of Radio Frequency Sputtered Tin Oxide Films Doped with Oxygen Vacancies, F, Sb, or Mo. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 3797–3817, doi:10.1063/1.357383.
113. He, H. 2 - Metal Oxide Semiconductors and Conductors. In *Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications*; Cui, Z., Korotcenkov, G., Eds.; Metal Oxides; Elsevier, 2020; pp. 7–30 ISBN 978-0-12-814930-0.
114. Suman, P.H. 3 - Electrical Properties of Tin Oxide Materials. In *Tin Oxide Materials*; Orlandi, M.O., Ed.; Metal Oxides; Elsevier, 2020; pp. 41–60 ISBN 978-0-12-815924-8.
115. Pijolat, C. Étude des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection sélective des gaz. phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1986.
116. Tsay, C.-Y.; Liang, S.-C. Fabrication of P-Type Conductivity in SnO₂ Thin Films through Ga Doping. *J. Alloys Compd.* **2015**, *622*, 644–650, doi:10.1016/j.jallcom.2014.10.003.

117. Park, M.; Kim, J.-Y.; Son, H.J.; Lee, C.-H.; Jang, S.S.; Ko, M.J. Low-Temperature Solution-Processed Li-Doped SnO₂ as an Effective Electron Transporting Layer for High-Performance Flexible and Wearable Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2016**, *26*, 208–215, doi:10.1016/j.nanoen.2016.04.060.
118. Zhou, X.; Zhang, W.; Wang, X.; Lin, P.; Zhou, S.; Hu, T.; Tian, L.; Wen, F.; Duan, G.; Yu, L.; et al. Solution-Processed Cu-Doped SnO₂ as an Effective Electron Transporting Layer for High-Performance Planar Perovskite Solar Cells. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *584*, 152651, doi:10.1016/j.apsusc.2022.152651.
119. He, H.; Xie, Z.; Li, Q.; Li, J.; Zhang, Q. Novel P-Type Conductivity in SnO₂ Thin Films by Mg Doping. *J. Alloys Compd.* **2017**, *714*, 258–262, doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.222.
120. Zhou, Y.; Xu, W.; Lv, S.; Yin, C.; Li, J.; Zhu, B.; Liu, Y.; He, C. GaN Codoping and Annealing on the Optoelectronic Properties of SnO₂ Thin Films. *J. Alloys Compd.* **2018**, *732*, 555–560, doi:10.1016/j.jallcom.2017.10.234.
121. Dang, H.P.; Luc, Q.H.; Le, T.; Le, V.H. The Optimum Fabrication Condition of P-Type Antimony Tin Oxide Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering. *J. Nanomater.* **2016**, *2016*, e7825456, doi:10.1155/2016/7825456.
122. Ni, J.; Zhao, X.; Zheng, X.; Zhao, J.; Liu, B. Electrical, Structural, Photoluminescence and Optical Properties of p-Type Conducting, Antimony-Doped SnO₂ Thin Films. *Acta Mater.* **2009**, *57*, 278–285, doi:10.1016/j.actamat.2008.09.013.
123. Yu, S.; Zhang, W.; Li, L.; Xu, D.; Dong, H.; Jin, Y. Fabrication of P-Type SnO₂ Films via Pulsed Laser Deposition Method by Using Sb as Dopant. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *286*, 417–420, doi:10.1016/j.apsusc.2013.09.107.
124. Alsac, A.A.; Yildiz, A.; Serin, T.; Serin, N. Improved Conductivity of Sb-Doped SnO₂ Thin Films. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 063701, doi:10.1063/1.4790879.
125. Esro, M.; Georgakopoulos, S.; Lu, H.; Vourlias, G.; Krier, A.; Milne, W.I.; Gillin, W.P.; Adamopoulos, G. Solution Processed SnO₂:Sb Transparent Conductive Oxide as an Alternative to Indium Tin Oxide for Applications in Organic Light Emitting Diodes. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3563–3570, doi:10.1039/C5TC04117A.
126. Bouznit, Y.; Henni, A. Characterization of Sb Doped SnO₂ Films Prepared by Spray Technique and Their Application to Photocurrent Generation. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *233*, 242–248, doi:10.1016/j.matchemphys.2019.05.072.

127. Haireche, S.; Boumeddiene, A.; Guittoum, A.; El Hdiy, A.; Boufelfel, A. Structural, Morphological and Electronic Study of CVD SnO₂:Sb Films. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 871–876, doi:10.1016/j.matchemphys.2013.02.046.
128. Behtash, M.; Joo, P.H.; Nazir, S.; Yang, K. Electronic Structures and Formation Energies of Pentavalent-Ion-Doped SnO₂: First-Principles Hybrid Functional Calculations. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 175101, doi:10.1063/1.4919422.
129. Wang, H.; Yan, Y.; Mohammed, Y.Sh.; Du, X.; Li, K.; Jin, H. First-Principle Study of Magnetism in Co-Doped SnO₂. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 337–342, doi:10.1016/j.jmmm.2008.09.020.
130. Fitzgerald, C.B.; Venkatesan, M.; Douvalis, A.P.; Huber, S.; Coey, J.M.D.; Bakas, T. SnO₂ Doped with Mn, Fe or Co: Room Temperature Dilute Magnetic Semiconductors. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 7390–7392, doi:10.1063/1.1676026.
131. Zhang, J.; Skomski, R.; Yue, L.P.; Lu, Y.F.; Sellmyer, D.J. Structure and Magnetism of V-Doped SnO₂ thin Films: Effect of the Substrate. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 256204, doi:10.1088/0953-8984/19/25/256204.
132. Hong, N.H.; Sakai, J.; Prellier, W.; Hassini, A. Transparent Cr-Doped SnO₂ thin Films: Ferromagnetism beyond Room Temperature with a Giant Magnetic Moment. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, 1697–1702, doi:10.1088/0953-8984/17/10/023.
133. Liu, J.F.; Lu, M.F.; Chai, P.; Fu, L.; Wang, Z.L.; Cao, X.Q.; Meng, J. The Magnetic and Structural Properties of Hydrothermal-Synthesized Single-Crystal Sn_{1-x}Fe_xO₂ Nanograins. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *317*, 1–7, doi:10.1016/j.jmmm.2007.02.206.
134. Punnoose, A.; Hays, J.; Thurber, A.; Engelhard, M.H.; Kukkadapu, R.K.; Wang, C.; Shutthanandan, V.; Thevuthasan, S. Development of High-Temperature Ferromagnetism in $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ and Paramagnetism in SnO by Fe Doping. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 054402, doi:10.1103/PhysRevB.72.054402.
135. Hong, N.H.; Ruyter, A.; Prellier, W.; Sakai, J.; Huong, N.T. Magnetism in Ni-Doped SnO₂ thin Films. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, 6533–6538, doi:10.1088/0953-8984/17/41/022.
136. Liu, X.M.; Wu, S.L.; Chu, P.K.; Zheng, J.; Li, S.L. Characteristics of Nano Ti-Doped SnO₂ Powders Prepared by Sol–Gel Method. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *426*, 274–277, doi:10.1016/j.msea.2006.04.032.

137. Jasim, K.E.; Dakhel, A.A. Role of (Cu, Al) Codoping in Tuning the Optical, Structural and Magnetic Properties of Co-Doped SnO₂ Nanostructures: A Comparative Study. *Phys. B Condens. Matter* **2021**, *614*, 413040, doi:10.1016/j.physb.2021.413040.
138. Amutha, T.; Rameshbabu, M.; Sasi Florence, S.; Senthilkumar, N.; Vetha Potheher, I.; Prabha, K. Studies on Structural and Optical Properties of Pure and Transition Metals (Ni, Fe and Co-Doped Ni–Fe) Doped Tin Oxide (SnO₂) Nanoparticles for Anti-Microbial Activity. *Res. Chem. Intermed.* **2019**, *45*, 1929–1941, doi:10.1007/s11164-018-03713-z.
139. Houaidji, N.; Ajili, M.; Chouial, B.; Kamoun, N.T.; Kamli, K.; Khadraoui, A.; Zaidi, B.; Hadjoudja, B.; Chibani, A.; Hadeif, Z. Optoelectronic Properties of Fluorine and Cobalt Co-Doped Tin Oxide Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis. *J. Nano Res.* **2019**, *60*, 63–75, doi:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.60.63.
140. Sivakumar, S.; Manikandan, E.; Mahalakshmi, B.; Ahmad mala, N.; Nelson prabu, L. Synthesis and Characterization of Optical, Magnetic and Electrochemical Behavior of Manganese–Zinc Co-Doped Tin Oxide Nanoparticles. *Vacuum* **2020**, *173*, 109116, doi:10.1016/j.vacuum.2019.109116.
141. Mokaripoor, E.; Bagheri-Mohagheghi, M.-M. Study of Structural, Electrical and Photoconductive Properties of F and P Co-Doped SnO₂ Transparent Semiconducting Thin Film Deposited by Spray Pyrolysis. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *30*, 400–405, doi:10.1016/j.mssp.2014.10.049.
142. Turgut, G.; Sonmez, E.; Aydın, S.; Dilber, R.; Turgut, U. The Effect of Mo and F Double Doping on Structural, Morphological, Electrical and Optical Properties of Spray Deposited SnO₂ Thin Films. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 12891–12898, doi:10.1016/j.ceramint.2014.04.148.
143. Energy Consumers of Tomorrow – World Energy Outlook 2021 – Analysis Available online: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021/energy-consumers-of-tomorrow> (accessed on 21 January 2022).
144. Kumavat, P.P.; Sonar, P.; Dalal, D.S. An Overview on Basics of Organic and Dye Sensitized Solar Cells, Their Mechanism and Recent Improvements. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *78*, 1262–1287, doi:10.1016/j.rser.2017.05.011.
145. Hösel, M.; Angmo, D.; Krebs, F.C. 17 - Organic Solar Cells (OSCs). In *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)electronic Devices*; Ostroverkhova, O., Ed.; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2013; pp. 473–507 ISBN 978-0-85709-265-6.

146. Best Research-Cell Efficiency Chart Available online: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed on 28 April 2020).
147. Geisz, J.F.; France, R.M.; Schulte, K.L.; Steiner, M.A.; Norman, A.G.; Guthrey, H.L.; Young, M.R.; Song, T.; Moriarty, T. Six-Junction III–V Solar Cells with 47.1% Conversion Efficiency under 143 Suns Concentration. *Nat. Energy* **2020**, *5*, 326–335, doi:10.1038/s41560-020-0598-5.
148. Riordan, C.; Hulstron, R. What Is an Air Mass 1.5 Spectrum? (Solar Cell Performance Calculations). In Proceedings of the IEEE Conference on Photovoltaic Specialists; May 1990; pp. 1085–1088 vol.2.
149. Rayonnement solaire. *Wikipédia* 2021.
150. Nunzi, J.-M. Organic Photovoltaic Materials and Devices. *Comptes Rendus Phys.* **2002**, *3*, 523–542, doi:10.1016/S1631-0705(02)01335-X.
151. Rafique, S.; Abdullah, S.M.; Sulaiman, K.; Iwamoto, M. Fundamentals of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: An Overview of Stability/Degradation Issues and Strategies for Improvement. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *84*, 43–53, doi:10.1016/j.rser.2017.12.008.
152. Weinberger, B.R.; Akhtar, M.; Gau, S.C. Polyacetylene Photovoltaic Devices. *Synth. Met.* **1982**, *4*, 187–197, doi:10.1016/0379-6779(82)90012-1.
153. Tang, C.W. Two-layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185, doi:10.1063/1.96937.
154. Hummelen, J.C.; Knight, B.W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C.L. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532–538, doi:10.1021/jo00108a012.
155. Zhang, T.; An, C.; Bi, P.; Lv, Q.; Qin, J.; Hong, L.; Cui, Y.; Zhang, S.; Hou, J. A Thiadiazole-Based Conjugated Polymer with Ultradeep HOMO Level and Strong Electroluminescence Enables 18.6% Efficiency in Organic Solar Cell. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2101705, doi:10.1002/aenm.202101705.
156. Riede, M.; Spoltore, D.; Leo, K. Organic Solar Cells—The Path to Commercial Success. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2002653, doi:10.1002/aenm.202002653.
157. Marinova, N.; Valero, S.; Delgado, J.L. Organic and Perovskite Solar Cells: Working Principles, Materials and Interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *488*, 373–389, doi:10.1016/j.jcis.2016.11.021.

158. Frenkel, J. Some Remarks on the Theory of the Photoelectric Effect. *Phys. Rev.* **1931**, 38, 309–320, doi:10.1103/PhysRev.38.309.
159. Wannier, G.H. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Phys. Rev.* **1937**, 52, 191–197, doi:10.1103/PhysRev.52.191.
160. Cusumano, P.; Arnone, C.; Giambra, M.A.; Parisi, A. Donor/Acceptor Heterojunction Organic Solar Cells. *Electronics* **2020**, 9, 70, doi:10.3390/electronics9010070.
161. Hoppe, H.; Sariciftci, N.S. Organic Solar Cells: An Overview. *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1924–1945, doi:10.1557/JMR.2004.0252.
162. Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. Three-layered Organic Solar Cell with a Photoactive Interlayer of Codeposited Pigments. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1062–1064, doi:10.1063/1.104423.
163. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.C.; Wudl, F.; Heeger, A.J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, doi:10.1126/science.270.5243.1789.
164. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A.J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617–1622, doi:10.1002/adfm.200500211.
165. Lattante, S. Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Electronics* **2014**, 3, 132–164, doi:10.3390/electronics3010132.

Chapitre 2. Synthèse des échantillons et élaboration de cellules solaires organiques

1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les conditions de préparation des dispositifs étudiés lors de ce travail de thèse. Sont d'abord décrites les techniques d'élaboration employées pour la réalisation des films minces de SnO_2 non dopé et dopé, ensuite la procédure de préparation des substrats utilisés pour cette étude, ainsi que les procédés d'élaboration des cellules solaires organiques.

2. Synthèse des échantillons

Pour la synthèse de nos oxydes transparents conducteurs, notre choix s'est porté sur deux techniques totalement différentes : une méthode physique à savoir la pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive et une méthode chimique le sol-gel. Dans ce paragraphe nous allons présenter les principes de ces deux techniques de synthèse ainsi que les conditions de préparation de nos échantillons.

2.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est connue pour être la technique la plus utilisée pour l'élaboration de films minces tel que l'ITO et le SnO_2 . Elle permet la formation de films très homogènes et facilement reproductibles, comparée à d'autres méthodes de déposition tel que le spray pyrolysis, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou la pyrolyse [166,167]. Elle présente l'avantage de permettre un meilleur contrôle, à la fois des produits de départ et des conditions de dépôt. Le phénomène de pulvérisation cathodique a été observé pour la première fois en 1852 par Grove [168] puis en 1858 par Plücker [169]. La première réalisation industrielle de films par pulvérisation cathodique a eu lieu en 1975. L'essor de la pulvérisation cathodique en tant que technique d'élaboration de films minces fut possible grâce à l'invention de la cathode magnétron qui améliora la qualité des matériaux synthétisés [170].

2.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique permet l'élaboration de matériaux aussi bien conducteurs qu'isolants. Le montage de la pulvérisation cathodique est présenté sur la Figure 27. Il est composé d'une cible, source solide constitué du matériau à déposer jouant le rôle de cathode, et du substrat sur lequel le dépôt est effectué, jouant le rôle de d'anode. Un gaz neutre, généralement l'argon Ar, est injecté dans la chambre de déposition. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre la cible et les parois de l'enceinte il y a création d'une décharge

électrique. Des électrons sont émis par la surface de la cible, accélérés dans le champ électrique et ils entrent en collision avec des atomes de Ar provoquant ainsi l'ionisation d'une partie des atomes présents dans l'enceinte et la génération d'un plasma. Les ions Ar^+ créés dans la décharge vont alors être accélérés vers la surface de la cible polarisée négativement en acquérant de l'énergie. Lorsque ces ions entrent en contact avec la cible, ils libèrent leur énergie au moment de l'impact résultant en la pulvérisation d'atomes composant la cible. Ces particules pulvérisées sont la plupart du temps électriquement neutre et vont former « une vapeur métallique ». Des électrons secondaires sont également émis durant le processus de pulvérisation à la suite de la transmission de la quantité de mouvement des ions Ar^+ . Sous l'effet du champ électrique, ces électrons sont accélérés et peuvent, à leur tour, ioniser par collision des atomes de Ar et entretenir le plasma. Les particules éjectées se déposent par condensation sur l'ensemble des surfaces solides qu'elles rencontrent telles que les parois de la chambre de déposition et les substrats mis en place dans l'enceinte. Une pression constante et une atmosphère riche en gaz neutre sont maintenues tout au long du processus, grâce au système de pompage [171]. Les propriétés des films obtenus par pulvérisation dépendent des paramètres de la décharge, à savoir la distance cible – substrat, la température du substrat et la qualité ainsi que la pureté de la cible [167].

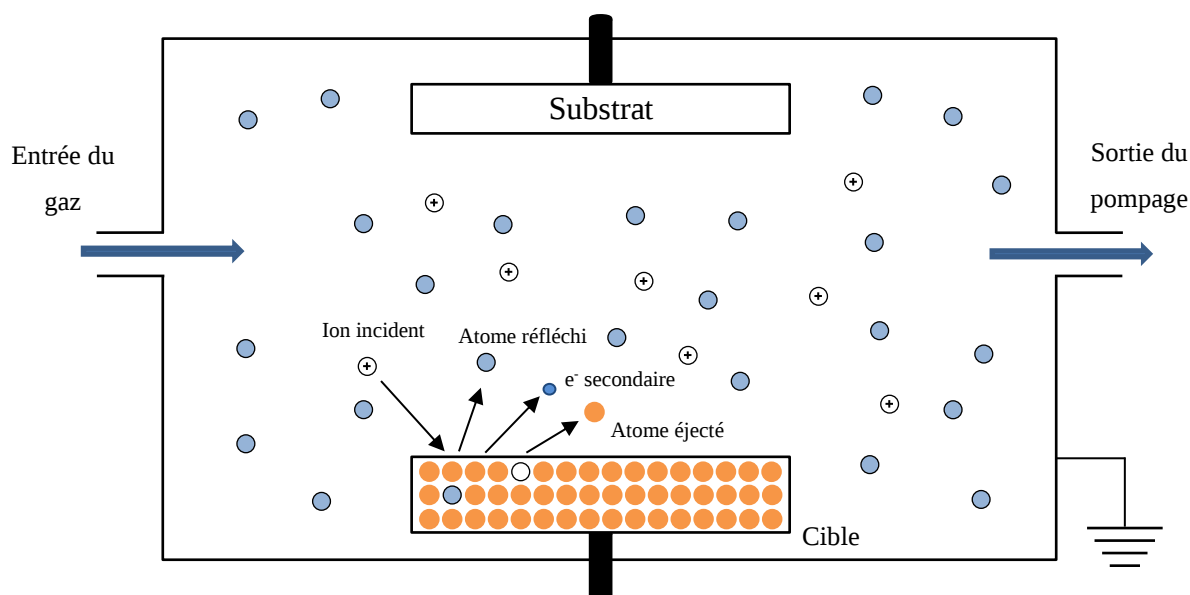


Figure 27 : Schéma simplifié d'une enceinte de pulvérisation et des interactions produites par le bombardement d'un ion d'argon sur la surface de la cible.

Il existe deux modes de pulvérisation cathodique : continu (DC) ou radio fréquence (RF). Ces deux modes se distinguent par le type de décharge à l'origine de l'ionisation du gaz introduit. Pour la pulvérisation en courant continu DC, une tension continue est appliquée entre la cible et les parois de l'enceinte. Cette technique permet la pulvérisation des matériaux conducteurs et des alliages métalliques mais pas les matériaux isolants. La pulvérisation radio fréquence (RF) a été mise en place pour réaliser des dépôts sur des matériaux isolants. Le champ électrique est dans ce cas-ci un champ électrique alternatif à haute fréquence. La fréquence nécessaire à ce mode de pulvérisation se situe entre 1 et 30 Mhz [171,172].

2.1.2. Effet magnétron

Le procédé de pulvérisation cathodique peut être amélioré en ajoutant un dispositif magnétron (Figure 28).

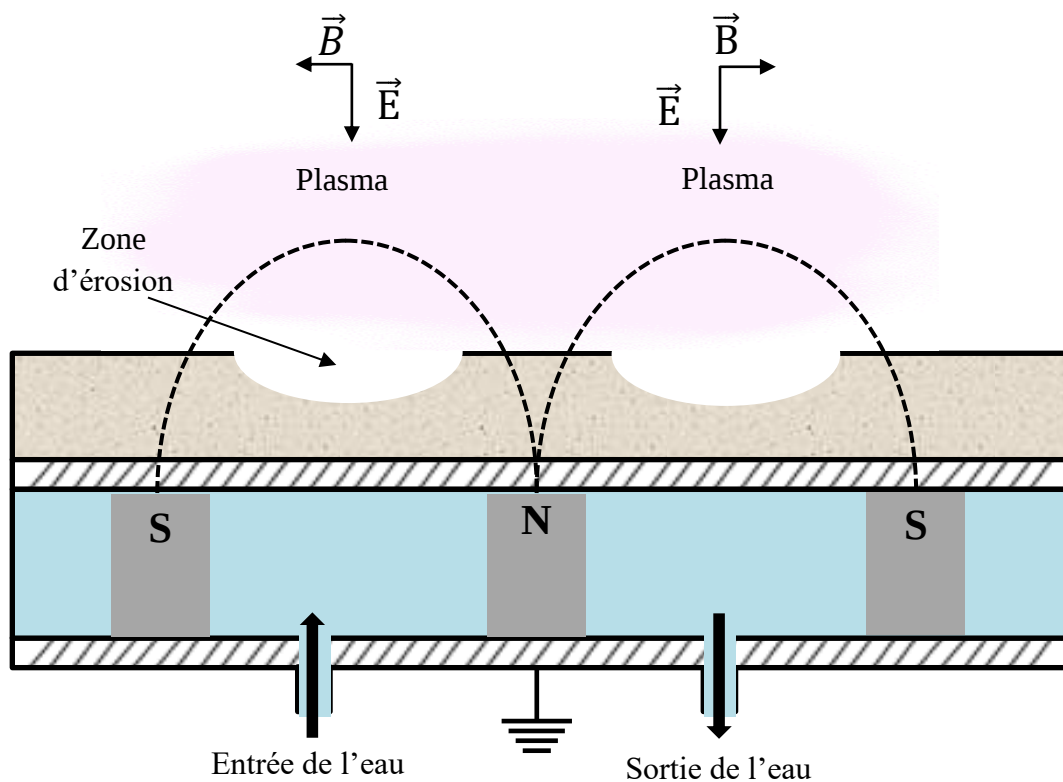


Figure 28 : Principe de fonctionnement du dispositif magnétron

Ce dispositif est constitué de deux aimants concentriques de polarités opposées. Un champ magnétique, perpendiculaire au champ électrique, est généré au-dessus de la cible. Les électrons présents dans le plasma et les électrons secondaires vont être piégés dans le tore formé

par les lignes de champ magnétique, en raison de la présence de la force de Lorentz. Ils décrivent alors un mouvement cyclotronique hélicoïdal. L'ensemble des électrons parcourent donc des distances plus importantes que dans le cas d'une pulvérisation cathodique diode, résultant en une augmentation de la probabilité de collisions entre les ions Ar^+ et ces électrons et par conséquent une augmentation de la vitesse de pulvérisation du matériau. L'ensemble du magnétron est étanche et doit être continuellement refroidi par un circuit d'eau afin de limiter un échauffement de la cible provoqué par le bombardement ionique qu'elle subit. Il est également intéressant de remarquer qu'une zone d'érosion, caractéristique de l'effet magnétron, se crée à la surface de la cible due à l'usure. Cette érosion inhomogène, et souvent prématurée, est due à une densité de plasma plus importante et donc à une pulvérisation plus intense dans la zone du mouvement cyclotronique hélicoïdal des électrons.

2.1.3. Paramètres de dépôt et croissance de couches minces

Le procédé employé pour la croissance des films de SnO_2 est dit pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive. Ce mode de pulvérisation est obtenu lorsqu'un gaz chimiquement réactif est introduit dans l'enceinte en addition au gaz neutre. Dans notre cas le gaz neutre est l'argon Ar et le gaz réactif est le dioxygène O_2 . Les molécules de O_2 réagissent avec la surface de la cible, les parois du réacteur et le film en croissance pour former l'oxyde souhaité.

L'élaboration de couches minces a été réalisée en utilisant un système AJA – ORION en configuration confocale (Figure 29). La pression minimale atteinte à la fin de l'étape de pompage est de l'ordre de 3.4×10^{-3} mbar à l'aide d'une pompe mécanique à vide primaire et d'une pompe turbo moléculaire. Les débits de Ar et de O_2 ont été modifiés pour chaque expérience. Le porte-substrats est à une distance de 25 cm des cibles et mis en rotation lors des dépôts. Les cibles sont excentrées par rapport à l'axe de rotation du porte-substrats. La vitesse de déposition a été adaptée aux conditions de dépôt. Le porte-substrats a été chauffé et la température du substrat a été variée en fonction de chaque expérience. La Figure 30 représente schématiquement la chambre de dépôt d'un procédé de synthèse par pulvérisation cathodique magnétron en fonction de chaque expérience d'un film de SnO_2 , à partir de cibles d'étain Sn (99.95%) de AJA Int. et d'un générateur en mode RF, montrant un substrat et la position excentrée des cibles par rapport à l'axe de rotation du porte-substrats. Pour l'ensemble des conditions étudiées les dépôts ont été effectués sur des substrats de verre, de SiO_2 et de quartz.



Figure 29 : Photographie du montage de pulvérisation cathodique magnétron réactive du laboratoire ICube.

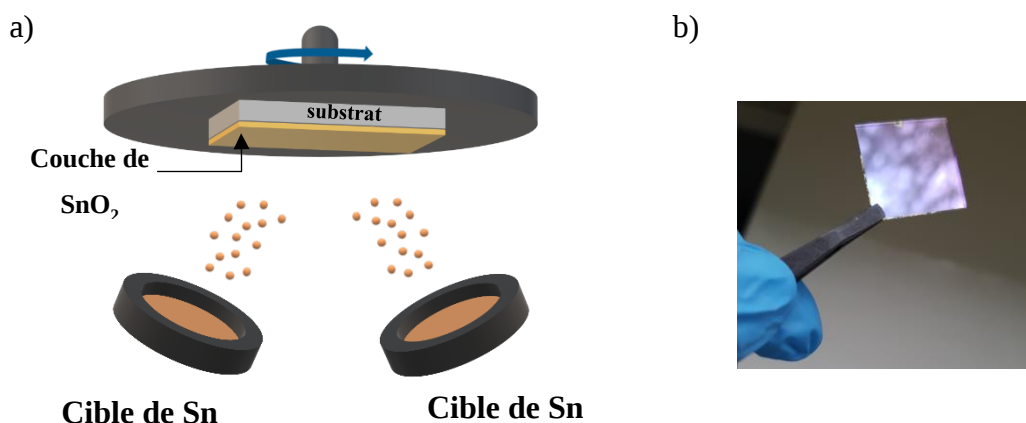


Figure 30 : a) Représentation du principe de pulvérisation cathodique et b) d'un film de SnO_2 déposé sur verre.

2.1.4. Gravure des substrats

Pour être employé en tant que OTC pour les films minces de SnO_2 élaborée par pulvérisation cathodique magnétron réactive, les films doivent se présenter selon un motif précis (Figure 32), motif qui permettra d'obtenir quatre cellules par substrat. Les films de SnO_2 déposés sur des substrats de verre sont donc gravés chimiquement (Figure 31).

Dans un premier temps les zones que l'on souhaite éliminer lors du processus de grave chimique sont obtenues par photolithographie. La résine photosensible AZ 4533, fournie par Clariant, est déposée par spin coating sur l'ensemble de la surface des films de SnO_2 à une vitesse de 2000 tours/min pendant 45 secondes. Les films sont alors recuits à 105°C pendant une minute. Une fois la résine appliquée le motif de gravure est obtenu en utilisant un masque et en insolant les films au moyen d'une source d'irradiation UV pendant 45 secondes. Enfin pour développer le motif de gravure, les films sont placés dans un bain de développeur AZ 726 MIF pendant 1 à 2 minutes. Après rinçage des substrats à l'eau désionisée la polymérisation finale de la résine est obtenue par recuit des substrats à 150°C pendant 15 minutes.

La solution pour la gravure est composée de 75 ml d'eau désionisée, 75 ml d'acide chloridrique (HCl) et de 1 g de chrome. La solution est alors chauffée à 90°C sous constante agitation jusqu'à dissolution du chrome. Les substrats sont alors placés dans le bain de gravure et 1 g de zinc est ajouté au bain. Les substrats sont maintenus dans le bain pour une durée de 4 minutes. La couche de résine restante est éliminée à l'acétone. Les substrats sont alors nettoyés au moyen d'une série de bains ultrasoniques.

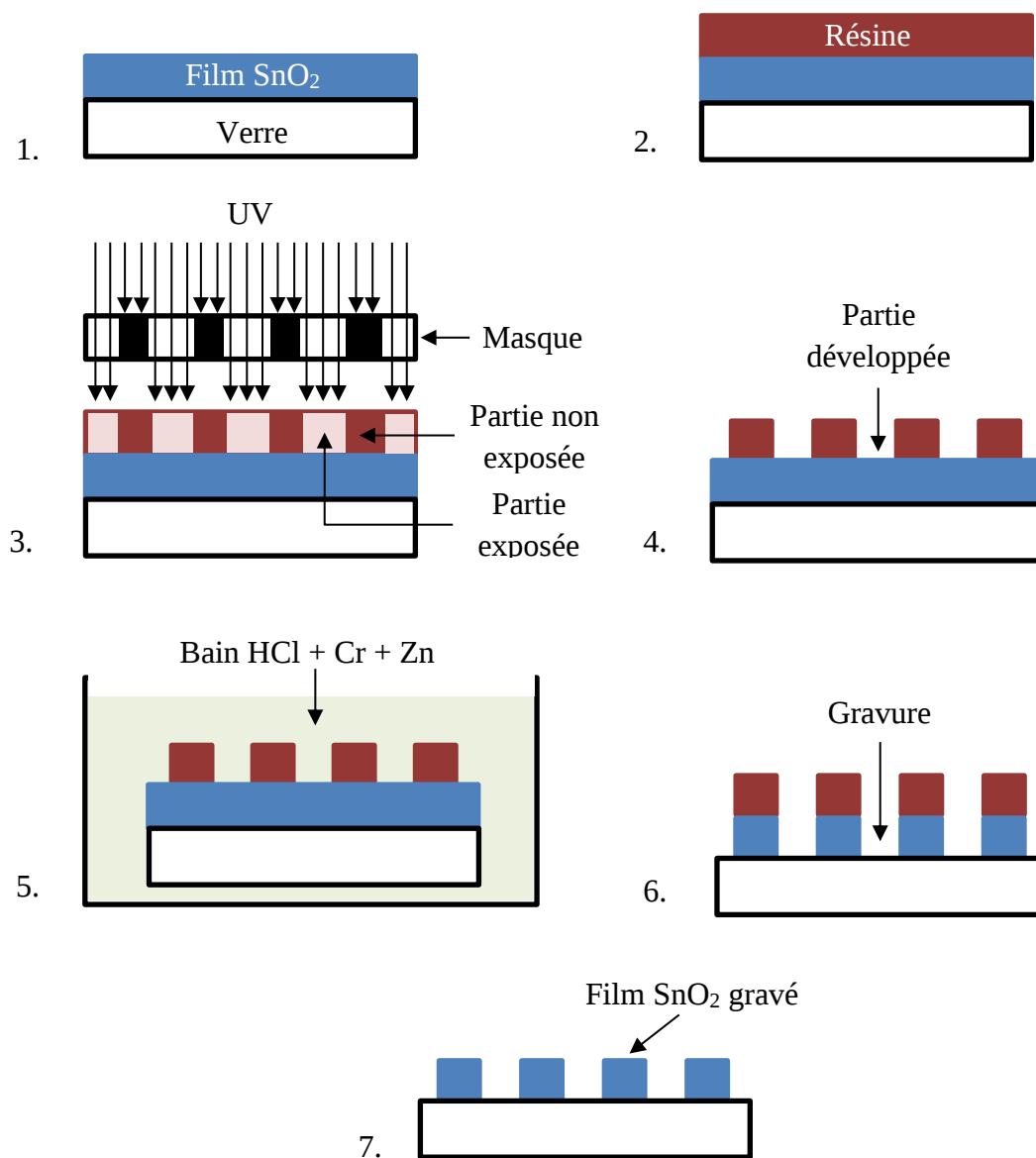


Figure 31 : Représentation schématique du procédé de gravure.

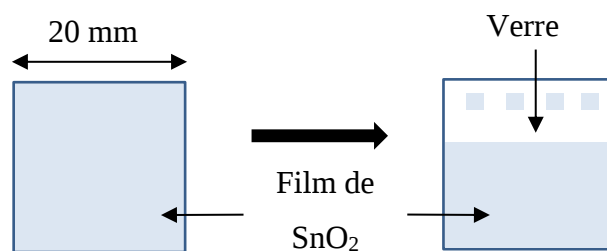


Figure 32 : Représentation des films de SnO_2 déposés par sputtering avant et après gravure.

2.2. Dépôt par voie sol gel.

Le procédé sol-gel permet de fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. Le procédé consiste en l'hydrolyse de précurseurs dans des solutions alcooliques. Les précurseurs sont convertis en oxydes par hydrolyse puis par polycondensation durant et après contact avec le substrat. Ce procédé dit de chimie douce conduit à des produits de haute pureté. Ce procédé est employé pour la réalisation des films minces de SnO_2 non dopé et dopé. Trois cas de dopage sont étudiés : le dopage à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$), le dopage à l'indium ($\text{SnO}_2 : \text{In}$) et le dopage au germanium ($\text{SnO}_2 : \text{Ge}$). Les films de SnO_2 sont élaborés par spin coating à partir de solutions sol-gel fournis par la société RbNano. Les solutions utilisées possèdent :

- une concentration de 0.5 mol/L pour le dopage au Sb et les pourcentages de dopage sont de 0, 1 et 2 en pourcentage molaire dans les solutions ;
- une concentration de 0.75 mol/L pour le dopage au Sb et les pourcentages de dopage sont de 0, 1 et 2 en pourcentage molaire dans les solutions ;
- une concentration de 0.65 mol/L pour le dopage au In et les pourcentages de dopage sont de 0, 5 et 10 en pourcentage molaire dans les solutions ;
- une concentration de 0.5 mol/L pour le dopage au Ge et le pourcentage de dopage est de 5 en pourcentage molaire dans les solutions.

Deux types de films sont étudiés : des films monocouches et des films multicouches. Les films destinés à la caractérisation sont déposés sur des substrats de verre, de SiO_2 orientée (100) et de quartz. Pour assurer une bonne densification et cristallisation des films de SnO_2 différents essais ont été menés conduisant aux protocoles suivants :

❖ Pour les films monocouche un volume de 100 μL est déposé à une vitesse de 4000 tours/min, avec une accélération de 1000 tours/s² pour une durée de 60 secondes (Figure 35 : Représentation du procédé de réalisation par voie sol-gel des films de SnO_2 non dopé et dopé sur des substrats d'ITO gravés pour l'élaboration de cellules organiques. Figure 35). Les films sont alors recuits dans un four tubulaire. La température du four est amenée à 600°C avec une pente de 0.5°C/min et maintenue à cette température pour une durée de 60 minutes (Figure 33). La température de recuit a été fixée à la suite de différents tests.

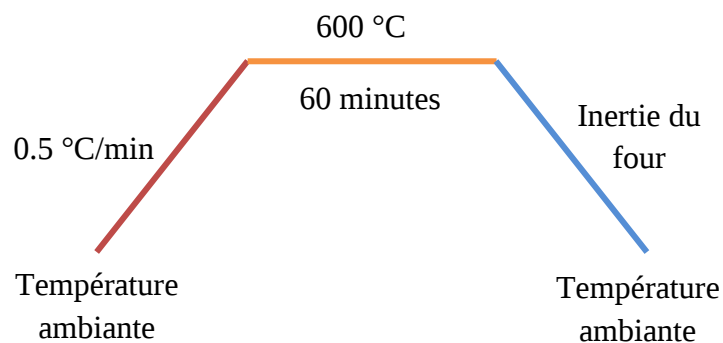


Figure 33 : Rampe de traitement thermique des couches de SnO₂ non dopé et dopé pour une température de recuit de 600 °C.

❖ Pour les films multicouches le protocole suivant est adopté :

1. Pour la première couche un volume de 100 μ L est déposé à une vitesse de 4000 tours/min pour une durée de 60 secondes.
2. Les films sont recuits dans un four tubulaire. La température du four est amenée à 300°C avec une pente de 0.5°C/min et maintenue à cette température pour une durée de 60 minutes (Figure 34).
3. Pour la seconde couche un volume de 100 μ L est déposé à une vitesse de 6000 tours/min pour une durée de 60 secondes.
4. Les films sont recuits dans un four tubulaire. La température du four est amenée à 600 °C avec une pente de 0.5 °C/min et maintenue à cette température pour une durée de 60 minutes (Figure 33).

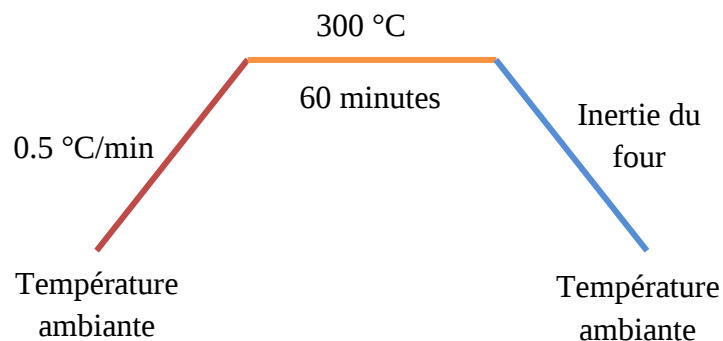


Figure 34 : Rampe de traitement thermique des couches de SnO₂ non dopées et dopées pour une température de recuit de 300 °C.

Les films employés en tant qu'ETL pour les cellules solaires organiques sont déposés sur des substrats d'ITO. L'élaboration des films monocouche ou multicouche suit le protocole décrit plus haut. La zone de dépôt est délimitée au moyen de ruban adhésif Kapton (Figure 35).

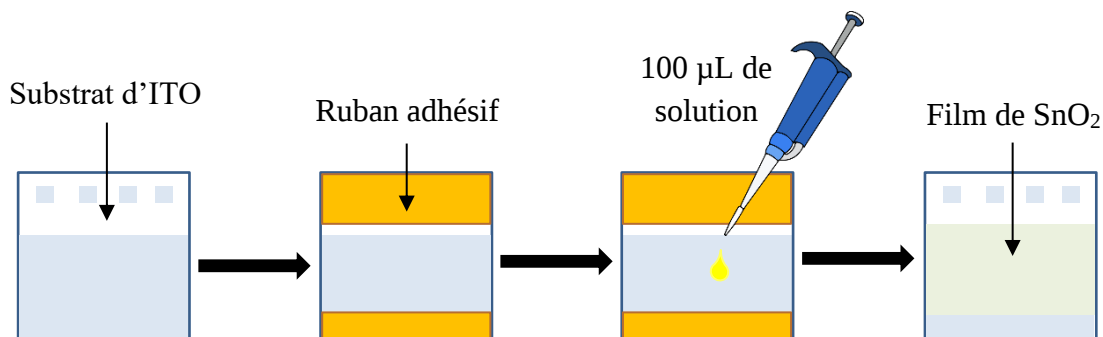


Figure 35 : Représentation du procédé de réalisation par voie sol-gel des films de SnO_2 non dopé et dopé sur des substrats d'ITO gravés pour l'élaboration de cellules organiques.

3. Préparation des substrats

La qualité d'adhérence des couches déposées sur les différents substrats est conditionnée par la qualité de surface. Le nettoyage des substrats permet d'éliminer tout résidu organique, impureté et poussière pouvant être présents sur la surface des substrats. Les substrats choisis pour notre étude sont des substrats d'ITO Lumtec de dimensions $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, des substrats de verre Lumtec de mêmes dimensions, des substrats de quartz de dimensions $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, et des substrats de SiO_2 de dimensions $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$.

Le processus de nettoyage est le suivant :

1. Bain ultrason de 15 min à 45°C dans un mélange eau désionisée et détergent Hellmanex™ III ;
2. Bain ultrason de 15 min à 45°C dans de l'eau désionisée ;
3. Bain ultrason de 15 min à 45°C dans de l'acétone ;
4. Bain ultrason de 15 min à 45°C dans de l'isopropanol ;
5. Séchage avec un flux d'azote ;
6. Traitement de 30 minutes à l'UV Ozone.

Les substrats sont constamment conservés à l'abri de toute pollution (ou contamination) extérieure.

4. Élaboration des cellules solaires organiques

Les cellules solaires organiques réalisées sont des cellules à géométrie inverse, géométrie précédemment introduite au paragraphe I.3.3.4. Chaque dispositif réalisé contient 4 cellules solaires organiques. Il est schématisé sur la Figure 36 et une photographie du dispositif final non scellé est représentée sur la Figure 37. Une vue schématique en coupe de la structure de chaque cellule est représentée sur la Figure 37. L'ensemble des dispositifs sont élaborés sous atmosphère inerte, dans une première boîte à gants (BAG) et caractérisés dans une seconde boîte à gants dont les concentrations en O_2 et H_2O sont inférieures à 0.1 ppm.

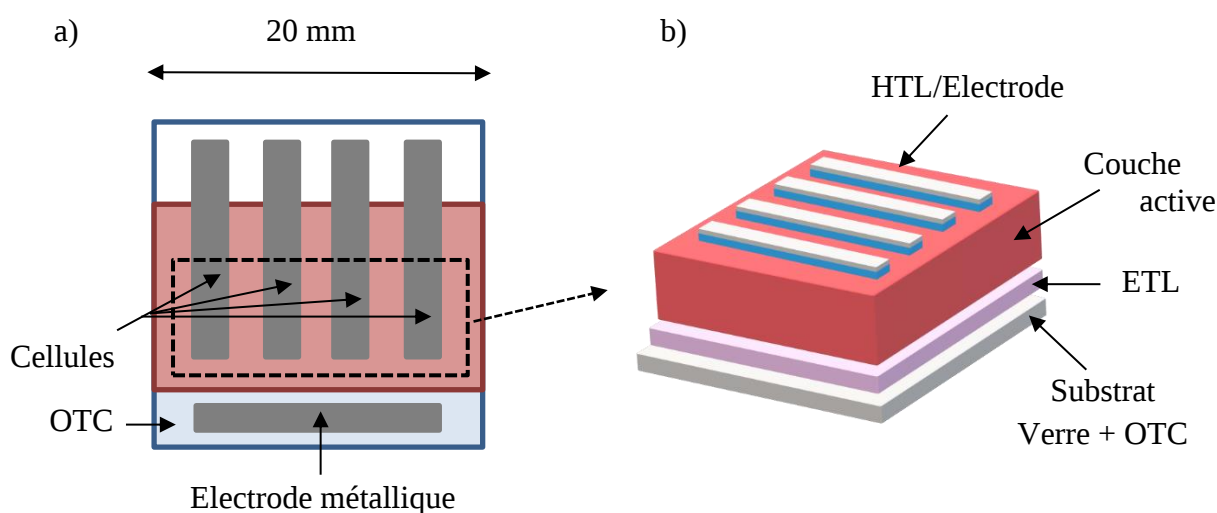


Figure 36 : a) Disposition des cellules organiques élaborées et b) description des différentes couches.

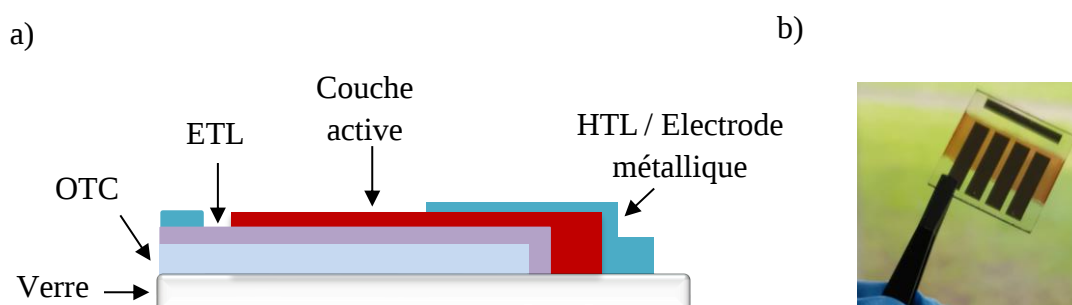


Figure 37 : a) Vue schématique en coupe de la structure d'une cellule solaire organique, et b) photographie d'un dispositif non scellé.

4.1. Cellules solaires organiques employant des films de SnO₂ comme OTC

Les films minces de SnO₂ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive sont employés en tant que OTC pour des cellules solaires organique à structure à hétérojonction volumique. Le polyéthylèneimine (PEIE) joue le rôle d'ETL, l'oxyde de molybdène (MoO₃) le rôle d'HTL et l'électrode métallique employé est l'argent Ag. Deux couches actives différentes seront utilisées, à savoir le mélange du polymère poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de la petite molécule [6,6]-phényl-C60-butanoate de méthyle (PC₆₀BM), et le mélange du polymère P3HT et du polymère indène-C60 bis-adduct (ICBA). Pour chaque cas de figure étudié une cellule de référence employant l'ITO comme OTC est réalisée.

La solution de PEIE correspond à un mélange à 0.4% en masse dans l'isopropanol (IPA). Les solutions pour les couches actives sont obtenues en mélangeant le donneur et l'accepteur avec du 1,2-Dichlorobenzène (ODCB) avec un ratio de 1 : 0.6 pour le mélange P3HT : PC₆₀BM et 1 : 0.7 pour le mélange P3HT : ICBA. Les solutions sont maintenues sous agitation à 60 °C pendant 24 heures au minimum avant utilisation.

Pour la couche active P3HT : PC₆₀BM le protocole expérimental pour l'élaboration des cellules solaire organiques est le suivant :

1. Dépôt de la couche de PEIE :

- Déposer en dynamique sur toute la surface du substrat 100 µL de la solution de PEIE avec les paramètres suivants : $v = 5000$ tours/min, $a = 1000$ tours/s², $t = 60$ s ;
- Enlever une partie du PEIE avec un coton tige imbibé d'IPA.

2. Recuit de la couche de PEIE en BAG pendant 10 minutes à 100 °C.

3. Dépôt et gravure de la couche active P3HT : PC₆₀BM :

- Filtrer la solution avec un filtre 0.45 µm en PTFE.
- Déposer en dynamique 120 µL de la solution de P3HT : PC₆₀BM avec les paramètres suivants :

- Étape n°1 : $v = 500$ tours/min, $a = 500$ tours/s², $t = 20$ s ;
 - Étape n°2 : $v = 1200$ tours/min, $a = 1000$ tours/s², $t = 90$ s.
 - Enlever une partie la couche active avec un coton tige imbibé d'ODCB.
4. Recuit de 15 minutes à 150 °C en BAG.
 5. Évaporation d'une couche MoO₃ d'épaisseur 7 nm et une couche de Ag d'épaisseur 120 nm d'argent.

Pour la couche active P3HT : ICBA le protocole expérimental pour l'élaboration des cellules solaires organiques est le suivant :

1. Dépôt de la couche de PEIE :
 - Déposer en dynamique sur toute la surface du substrat 100 μ L de la solution de PEIE avec les paramètres suivants : $v = 5000$ tours/min, $a = 1000$ tours/s², $t = 60$ s ;
 - Enlever une partie du PEIE avec un coton tige imbibé d'IPA.
2. Recuit de la couche de PEIE en BAG pendant 10 minutes à 100 °C.
3. Dépôt et gravure de la couche active P3HT : ICBA :
 - Déposer en dynamique 120 μ L de la solution de P3HT : ICBA avec les paramètres suivants : $v = 3000$ tours/min, $a = 1000$ tours/s², $t = 60$ s.
 - Enlever une partie la couche active avec un coton tige imbibé d'ODCB.
4. Recuit de 15 minutes à 150 °C en BAG.
5. Évaporation d'une couche MoO₃ d'épaisseur 7 nm et une couche de Ag d'épaisseur 120 nm d'argent.

Les protocoles sont représentés schématiquement sur la Figure 38.

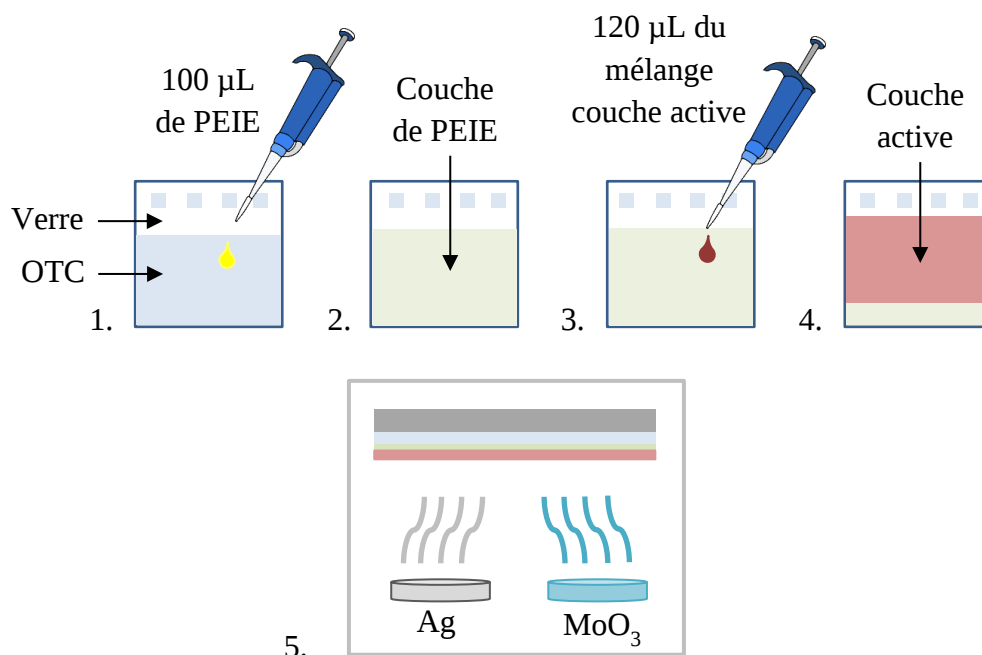


Figure 38 : Procédé d'élaboration d'une cellule organique avec ITO ou SnO₂ en tant que OTC.

4.2. Cellules solaires organiques employant des films de SnO₂ comme ETL

Les films minces de SnO₂ élaborés par voie sol-gel sont employés en tant que ETL pour des cellules solaires organiques à structure à hétérojonction volumique. L'oxyde de molybdène (MoO₃) joue le rôle d'HTL et l'électrode métallique employé est l'argent Ag. La couche active utilisée correspond au mélange du polymère poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de la petite molécule [6,6]-phényl-C60-butanoate de méthyle (PC₆₀BM). La solution pour la couche active est obtenue en mélangeant le donneur et l'accepteur avec du 1,2-Dichlorobenzène (ODCB) avec un ratio de 1 : 0.6. La solution est mise sous agitation à 60 °C pendant 24 heures au minimum avant utilisation. Le protocole expérimental pour l'élaboration des cellules solaire organiques est le suivant :

1. Dépôt et gravure de la couche active P3HT : PC₆₀BM :

- Filtrer la solution avec un filtre 0.45 µm en PTFE.
- Déposer en dynamique 120 µL de la solution de P3HT : PC₆₀BM avec les paramètres suivants :
 - Étape n°1 : $v = 500$ tours/min, $a = 500$ tours/s², $t = 20$ s ;

- Étape n°2 : $v = 1200$ tours/min, $a = 1000$ tours/s², $t = 90$ s.
 - Enlever une partie la couche active avec un coton tige imbibé d'ODCB.
2. Recuit de 15 minutes à 150 °C en BAG.
 3. Évaporation d'une couche MoO₃ d'épaisseur 7 nm et une couche de Ag d'épaisseur 120 nm d'argent.

Le protocole est représenté schématiquement sur la Figure 39.

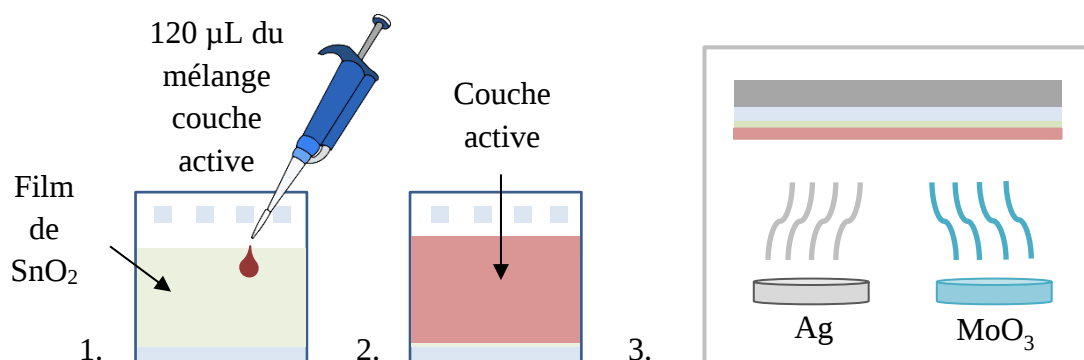


Figure 39 : Procédé d'élaboration d'une cellule organique ayant pour ETL un film de SnO₂ non dopé ou dopé.

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les conditions de synthèses des couches minces de SnO₂ dopé et non dopé par les deux techniques de synthèses choisies lors de cette étude à savoir la pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive et le sol-gel. Toutefois, il faut signaler que de nombreux essais étaient nécessaires afin d'aboutir aux conditions optimales de dépôt des couches minces de SnO₂. Par ailleurs, nous avons détaillé les différentes étapes permettant de fabriquer les cellules solaires organiques utilisant nos couches de SnO₂ comme oxyde transparent conducteur ou comme couche de transport des électrons.

6. Références

166. Chapter 1 Introduction. In *Thin Films*; Powell, R.A., Rossnagel, S.M., Eds.; PVD for Microelectronics; Elsevier, 1999; Vol. 26, pp. 1–21.
167. La Pulvérisation Cathodique Industrielle - - Christian Manasterski (EAN13 : 9782880746247) Available online: <https://www.epflpress.org/produit/393/9782880746247/la-pulverisation-cathodique-industrielle> (accessed on 24 March 2022).
168. Grove, W.R. VII. On the Electro-Chemical Polarity of Gases. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1852**, 142, 87–101, doi:10.1098/rstl.1852.0008.
169. Plücker, M. XIV. On the Action of the Magnet upon the Electrical Discharge in Rarefied Gases. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1858**, 16, 119–135, doi:10.1080/14786445808642543.
170. Tudose, I.V.; Comanescu, F.; Pascariu, P.; Bucur, S.; Rusen, L.; Iacomì, F.; Koudoumas, E.; Sucheà, M.P. Chapter 2 - Chemical and Physical Methods for Multifunctional Nanostructured Interface Fabrication. In *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications*; Dinca, V., Sucheà, M.P., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2019; pp. 15–26 ISBN 978-0-12-814401-5.
171. Pulvérisation cathodique magnétron Available online: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-de-surface-des-metaux-par-voie-seche-et-en-milieu-fondu-42360210/pulverisation-cathodique-magnetron-m1654/> (accessed on 23 March 2022).
172. Review Article: Tracing the Recorded History of Thin-Film Sputter Deposition: From the 1800s to 2017: *Journal of Vacuum Science & Technology A*: Vol 35, No 5 Available online: <https://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.4998940> (accessed on 24 March 2022).

Chapitre 3. Films minces d'oxyde d'étain non dopé élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive

1. Introduction

L'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO_2 élaborées par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive font l'objet de ce chapitre. Afin de déterminer les conditions idéales pour l'élaboration des films de SnO_2 employés en tant qu'électrode transparente pour des cellules photovoltaïques organiques, l'influence de certains paramètres d'élaboration sur les propriétés des films est étudiée. Les paramètres examinés sont le débit en dioxygène, la température du substrat, la puissance RF et l'épaisseur des films élaborés. Une fois les conditions de dépôt optimales établies, les films de SnO_2 sont intégrés dans les cellules solaires organiques et les performances photovoltaïques des cellules évaluées.

Le choix des paramètres étudiés est basé sur une précédente étude réalisée par K. Bouras [173] et d'essais réalisés au laboratoire ICube. Par suite des conclusions obtenues par K. Bouras, tout au long de l'étude le débit d'argon est fixé à $8 \text{ cm}^3/\text{min}$. Les propriétés optiques qui conditionnent l'utilisation d'un OTC pour des applications dans le domaine du photovoltaïque sont la transmission et la conductivité électrique. Par conséquent, les intervalles explorés du débit en dioxygène et de la température du substrat sont déterminés à partir des résultats présentés dans le travail de K. Bouras. Quant à l'épaisseur visée, celle-ci a été décidée par suite d'essais préliminaires, qui ont montré qu'une épaisseur inférieure à 100 nm résulte en des couches inhomogènes et les films dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 250 nm sont opaques. Le choix s'est donc porté sur une épaisseur de 150 nm. Enfin, la puissance RF employée au départ est la puissance recommandée par le fournisseur pour les dépôts de SnO_2 .

Dans l'objectif de déterminer si les couches de SnO_2 élaborées sont des alternatives viables à l'ITO, un substrat commercial d'ITO est analysé et utilisé comme point de comparaison.

2. Étude des propriétés des films en fonction du débit en dioxygène

Pour cette étude, l'intervalle explorée du débit en dioxygène se situe entre $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ à et $4 \text{ cm}^3/\text{min}$, avec un pas de $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Les autres paramètres d'élaboration ont été maintenus constants. Les films sont élaborés pour une puissance RF de 50 W, la température du substrat est fixée à 100°C , et le débit en argon est fixé à $8 \text{ cm}^3/\text{min}$. L'épaisseur visée est de 150 nm.

2.1. Propriétés structurales et morphologiques

2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des films de SnO_2 déposés sur verre par pulvérisation cathodique pour différents débits de O_2 sont présentés sur les Figure 40 et Figure 41. Le diffractogramme du film de SnO_2 élaboré avec un débit de dioxygène de $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ n'est pas cristallin. Pour les autres films l'ensemble des pics de diffractions observées correspondent au SnO_2 cassitérite à structure tétragonale (fiche JCPDS n° 01-071-5323). Un pic caractéristique de la phase SnO_x est observé pour $2\theta = 24.4^\circ$. L'introduction d'une quantité plus importante en oxygène favorise la croissance de la phase stœchiométrique SnO_2 . Un débit en O_2 supérieur à $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ résulte en des films cristallins, comme observé par S.EK Kim and M. Oliver [174]. D'autres études sont arrivées à la même conclusion [175–178]

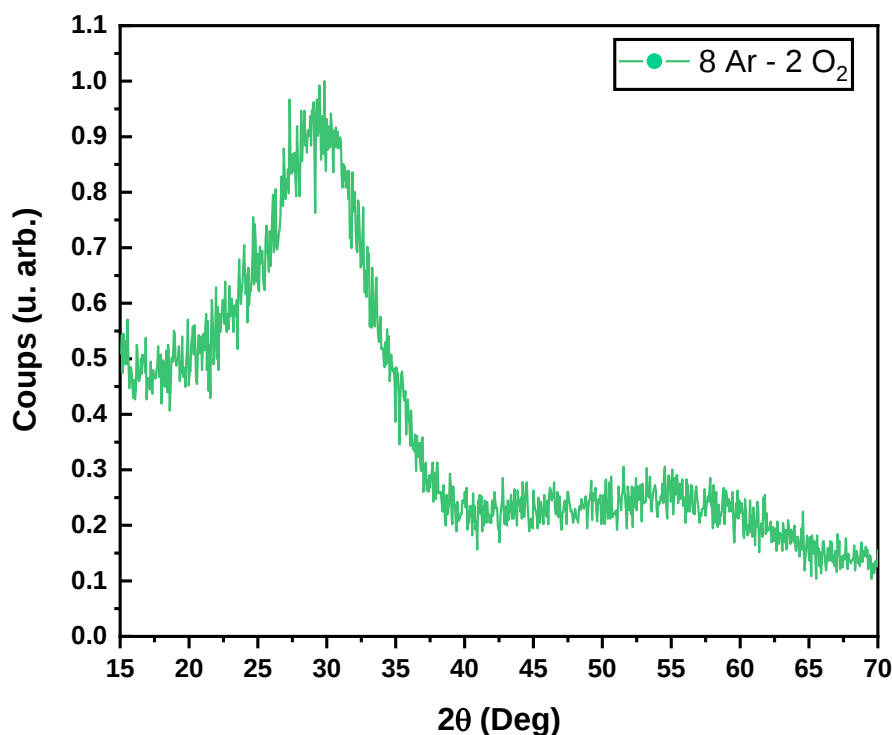
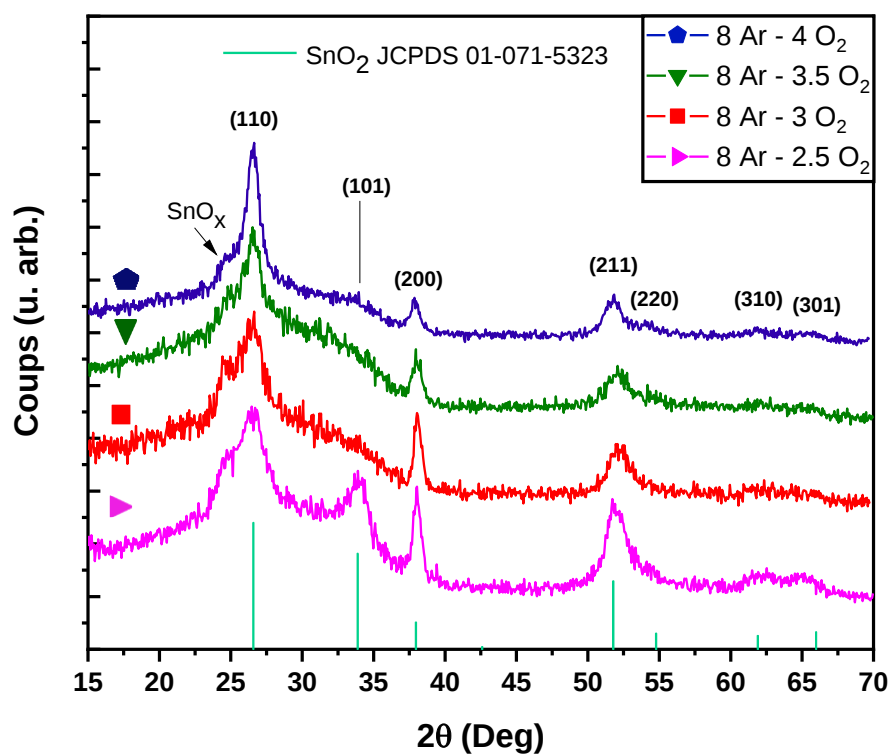
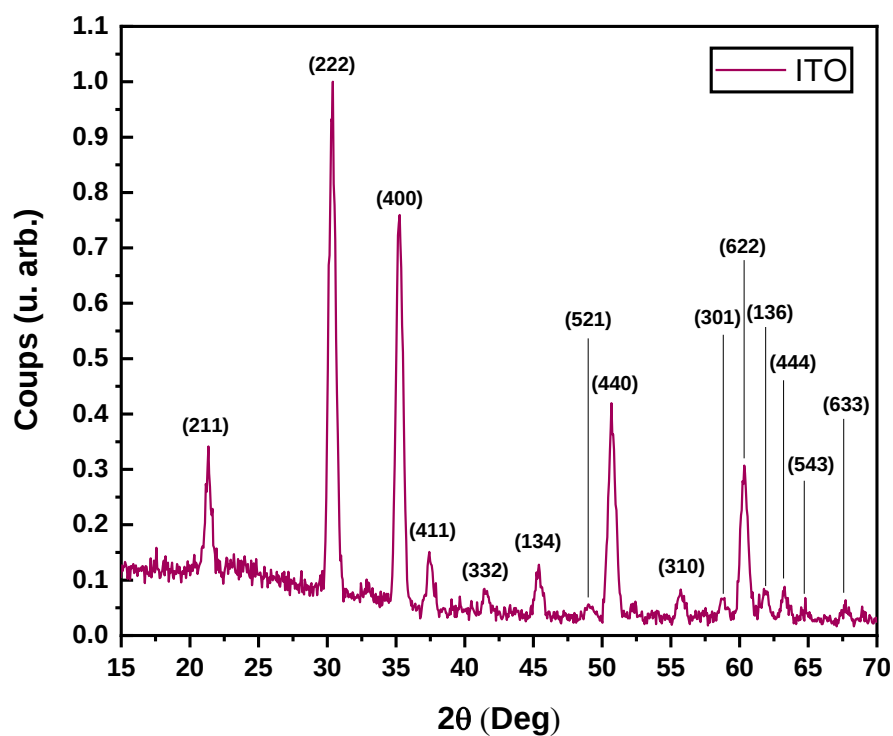


Figure 40 : Diffractogrammes du film de SnO_2 obtenus pour un débit de O_2 de $2 \text{ cm}^3/\text{min}$



(b)



(c)

Figure 41 : Diffractogrammes a) des films de SnO₂ obtenus pour un débit de O₂ variable, et b) pour un substrat commercial d'ITO.

Les paramètres de maille a , et c pour la structure tétragonale sont liés à la distance inter-réticulaire $d(hkl)$ par la relation suivante :

$$\frac{1}{d(hkl)^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

Avec h , k , l les indices de Miller du plan diffractant. Les paramètres de mailles pour l'ensemble des échantillons ont été déterminés au moyen de l'équation 3.1. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4. Les paramètres de maille a , et c sont légèrement inférieurs aux paramètres standards $a = 4.737 \text{ \AA}$, $c = 3.185 \text{ \AA}$ présents dans la littérature [179] (fiche JCPDS n° 01-071-5323). La présence de la phase SnO_x et les paramètres de maille inférieurs aux valeurs standards indiquent que les films réalisés ne sont pas stœchiométriques.

La taille moyenne des cristallites, pour tous les films, est estimée au moyen de la formule de Scherrer [180] qui permet l'extrapolation du diamètre des cristallites en le corrélant à la largeur à mi-hauteur β des pics de diffraction enregistrés :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.2)$$

Avec K la constante de Scherrer, θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde la raie $\text{Cu}_{K\alpha_1}$. K dépend de la forme des cristallites et la distribution en taille. La valeur de K est fixée à 0.9. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 4. La taille moyenne des cristallites D diminue légèrement avec l'augmentation du débit de O_2 .

La quantité de défauts présents dans tous les films élaborées est déterminée en estimant la densité de dislocation δ , définie en utilisant l'approche de Williamson and Smallman [181] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3.3)$$

Avec D la taille moyenne des cristallites. L'augmentation du débit de O_2 entraîne une augmentation de δ , indiquant donc une augmentation du nombre de défauts présents dans les films de SnO_2 . Comparé à un substrat commercial d'ITO (Tableau 4), les valeurs de δ pour les films de SnO_2 sont dix à vingt fois plus grandes. La taille supérieure des cristallites du substrat commercial d'ITO explique cette différence et est à l'origine d'une quantité inférieure en défauts dans le substrat d'ITO.

En conclusion le film de SnO₂ élaborés pour un débit de O₂ de 2.5 cm³/min présente la meilleure cristallinité et le moins de défauts, avec des paramètres de maille proche des valeurs standards.

Tableau 4 : Paramètres d'une maille élémentaire a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films de SnO₂ obtenus pour un débit de O₂ variable et pour un substrat commercial d'ITO.

Échantillon	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)	δ (10 ² lignes/μm ²)
8 Ar : 2 O ₂	-	-	-	-	-
8 Ar : 2.5 O ₂	4.636 ± 0.023	3.106 ± 0.025	66.76 ± 0.41	11.8 ± 3.5	72.0 ± 4.3
8 Ar : 3 O ₂	4.614 ± 0.011	3.063 ± 0.016	65.23 ± 0.37	11.3 ± 4.8	79.5 ± 4.8
8 Ar : 3.5 O ₂	4.636 ± 0.009	3.053 ± 0.012	65.61 ± 0.21	9.54 ± 2.4	109.8 ± 5.5
8 Ar : 4 O ₂	4.632 ± 0.013	3.098 ± 0.021	66.46 ± 0.48	9.32 ± 1.9	115.0 ± 4.6
ITO	10.173 ± 0.001	10.173 ± 0.001	1052.80 ± 0.31	42.6 ± 1.3	5.51 ± 0.33

2.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage

La surface du film de SnO₂ élaboré avec un débit d'argon de 8 cm³/min et un débit de dioxygène de 2 cm³/min possède une couleur jaunâtre. Cette coloration peut être due à l'épaisseur importante de cet échantillon comparé aux autres échantillons. Les autres films sont quasi-transparents, avec une surface réfléchissante caractéristique des films de SnO₂ [182]. Les images en surface et en coupe des films de SnO₂ déposés sur verre pour différents débits de O₂ sont reportées sur la Figure 42 et la Figure 43. La taille moyenne des cristallites étant très faible pour l'ensemble des films, les grains ne sont pas distinguables, à l'exception des rares éléments contaminant la surface des échantillons. Néanmoins on arrive à constater que les films sont homogènes en surface. Les images en coupe permettent d'affirmer que les films ont une épaisseur homogène et continue. Pour les films cristallins, on observe que certains grains ont une forme de V et certains sont occlus. Cette structure est particulièrement visible pour le film déposé pour un débit de O₂ de 3 cm³/min (Figure 42f). Le substrat commercial d'ITO présente également une surface homogène, composée de grains de forme sphérique, avec une épaisseur continue du film.

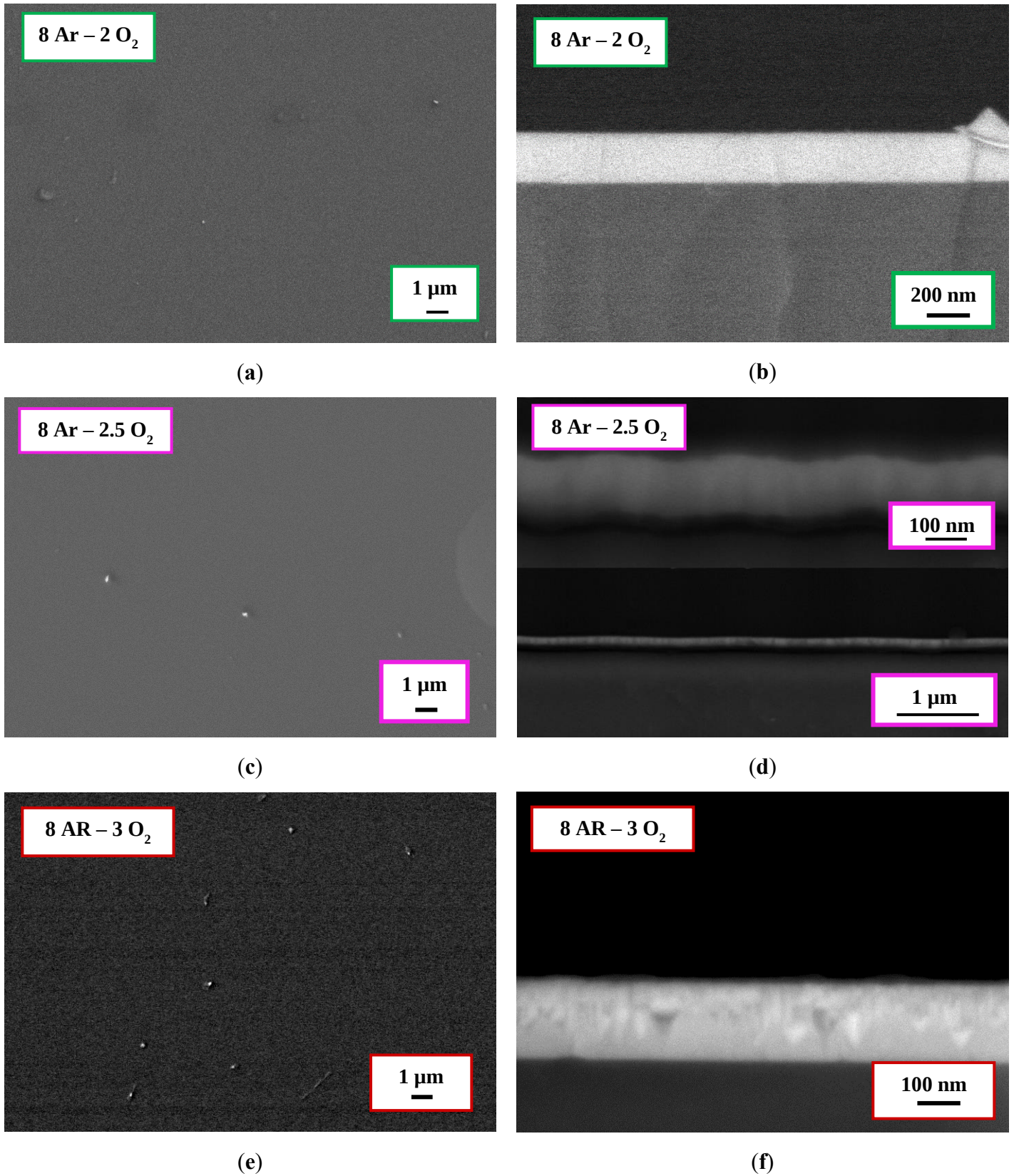


Figure 42 : Images MEB en surface et en coupe des films de SnO₂ obtenus pour un débit de O₂ variable.

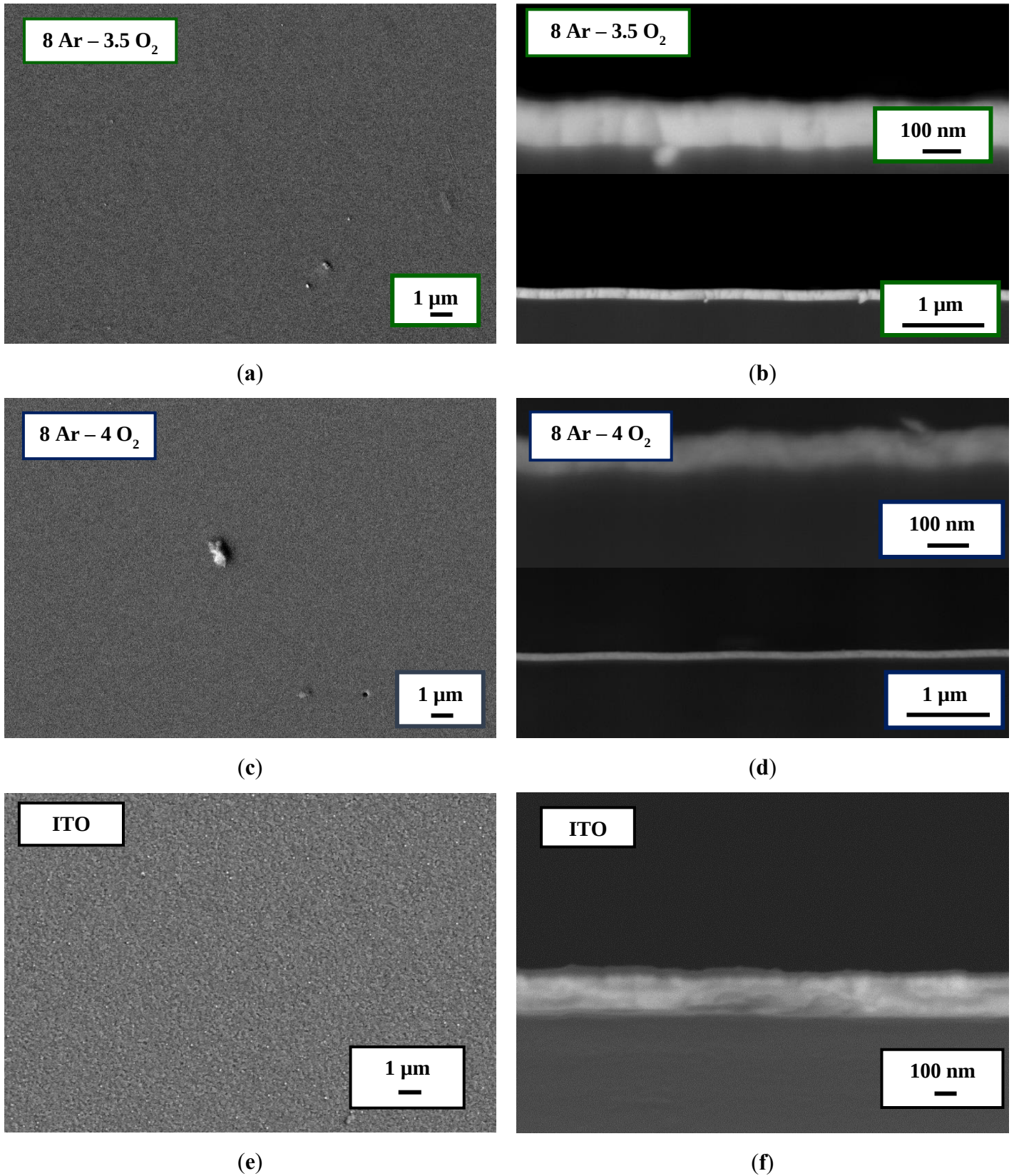


Figure 43 : Images MEB en surface et en coupe (a-d) des films de SnO₂ obtenus pour un débit de O₂ variable et (e-f) pour un substrat commercial d'ITO.

2.1.3. Analyse par microscopie à force atomique

L'analyse microscopie à force atomique MFA ou AFM fournit des informations supplémentaires à celles déjà obtenues par le MEB sur la morphologie des films de SnO₂. Les images en surface et en 3D des films de SnO₂ déposés par pulvérisation cathodique pour différents débits de O₂ sont représentées sur la Figure 44 et sur la Figure 45. Les films sont composés de grains de petite taille, avec la présence d'éléments étrangers de plus grande taille, comme indiquée auparavant par les images MEB. La rugosité des films est déduite des images récoltées et sont données dans le Tableau 5. Les films présentent une très faible rugosité comparée à un substrat commercial d'ITO. L'augmentation du débit en O₂ a très peu d'influence sur la rugosité des films. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Y. Tao et Al [175].

Tableau 5 : Rugosité moyenne des films de SnO₂ obtenus pour un débit de O₂ variable et pour un substrat commercial d'ITO.

Échantillon	8 Ar : 2 O ₂	8 Ar : 2.5 O ₂	8 Ar : 3 O ₂	8 Ar : 3.5 O ₂	8 Ar : 4 O ₂	ITO
Rugosité (nm)	0.632	0.556	0.567	0.425	0.533	3.32

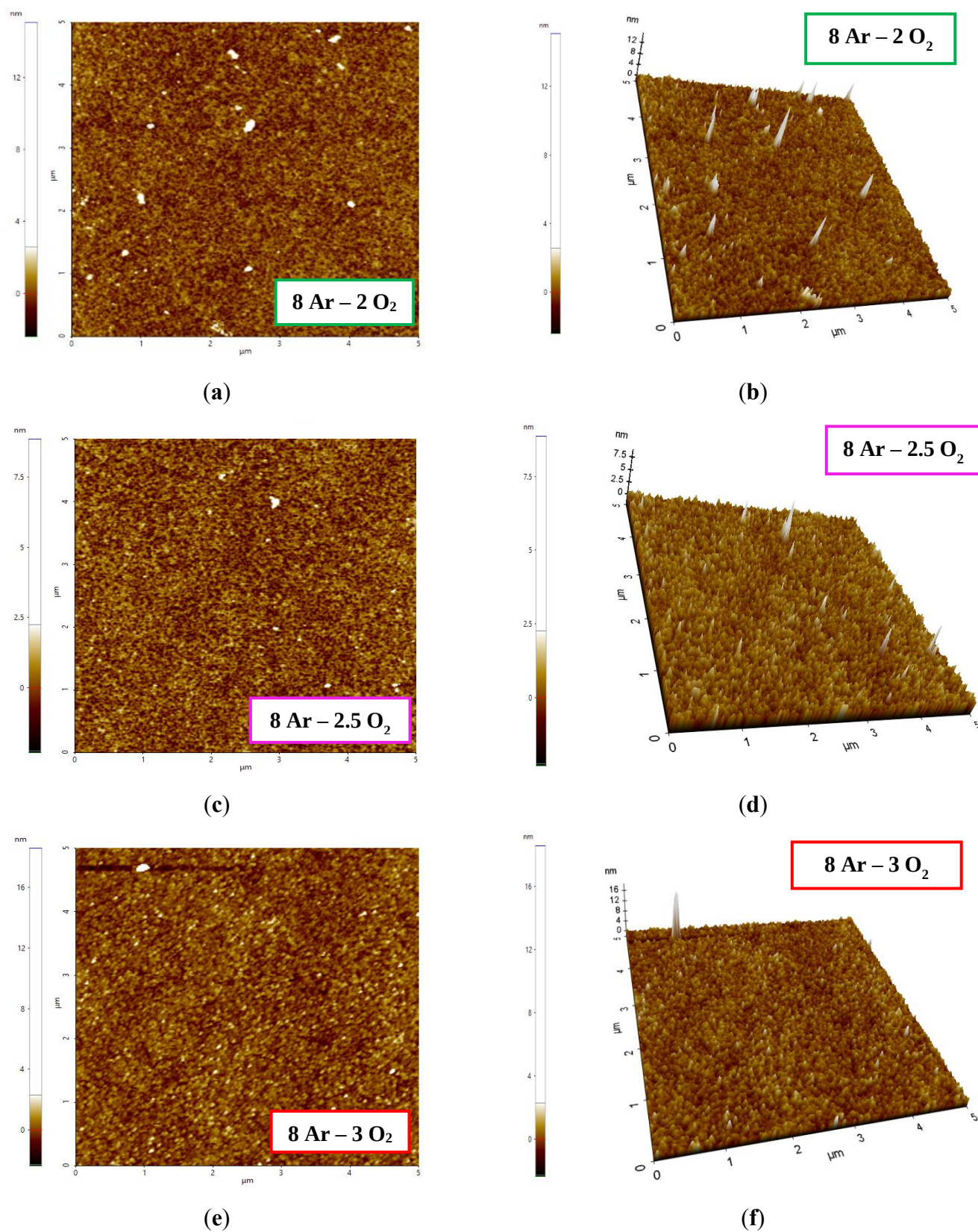


Figure 44 : Images AFM (a-f) des films de SnO_2 obtenus pour un débit de O_2 variable.

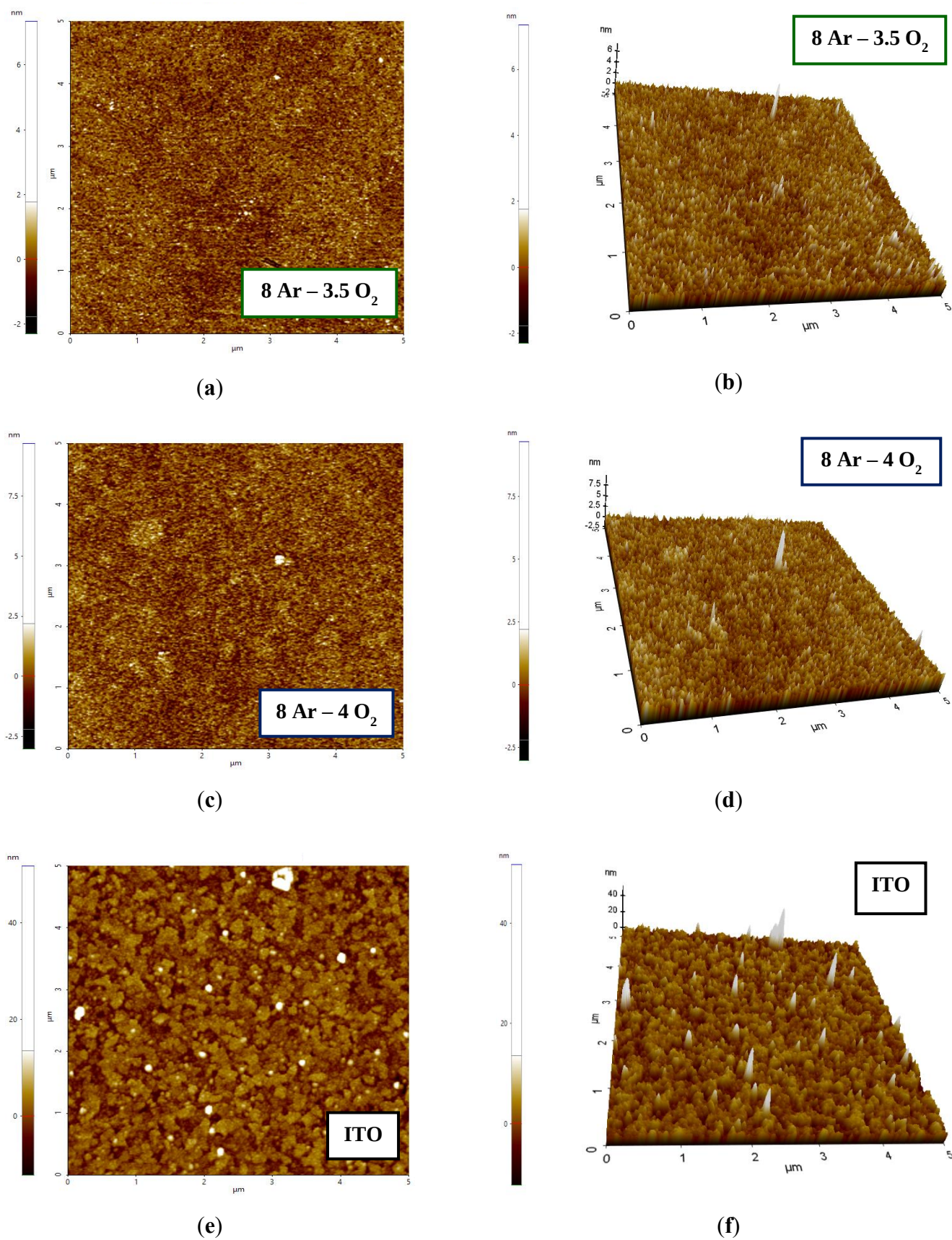


Figure 45 : Images AFM (a-d) des films de SnO₂ obtenus pour un débit de O₂ variable et (e-f) pour un substrat commercial d'ITO.

2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques qui conditionnent le plus l'utilisation d'un OTC pour des applications dans le domaine du photovoltaïque sont la transmission et le gap optique. Les spectres de transmissions des films de SnO_2 sont représentés sur la Figure 46a et sur la Figure 47a. La transmission moyenne T_{moy} dans le visible passe de 61.3% à 85.9% dans un premier temps pour un débit de O_2 allant de $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ à $3.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ et diminue de nouveau en passant à 84.9% pour un débit de O_2 de $4 \text{ cm}^3/\text{min}$ (Tableau 6) Ces valeurs sont proches de celles reportées dans la littérature pour les films de SnO_2 non dopé [182–184] et proches de celle du substrat d'ITO.

L'énergie des photons incidents $h\nu$ et l'énergie du gap optique E_g sont reliées par la relation de Tauc [185] :

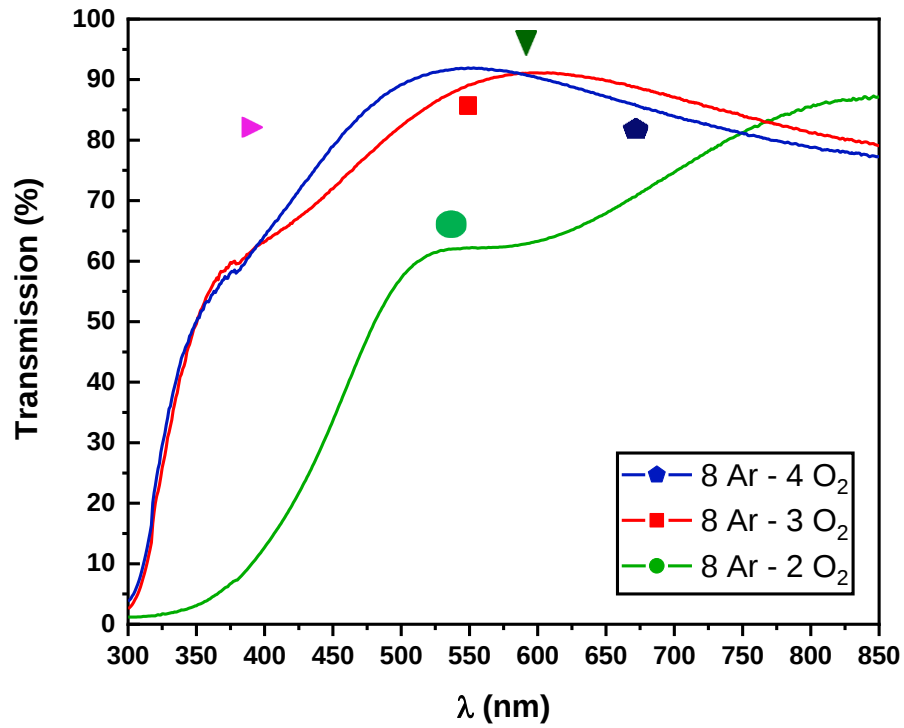
$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (3.4)$$

Avec α le coefficient d'absorption de l'échantillon, h la constante de Planck, A une constante et n un paramètre lié au type de transition de bande (2 pour une transition de directe et $\frac{1}{2}$ pour une transition de bande indirecte). Le coefficient d'absorption α est déduit à partir de la relation suivante :

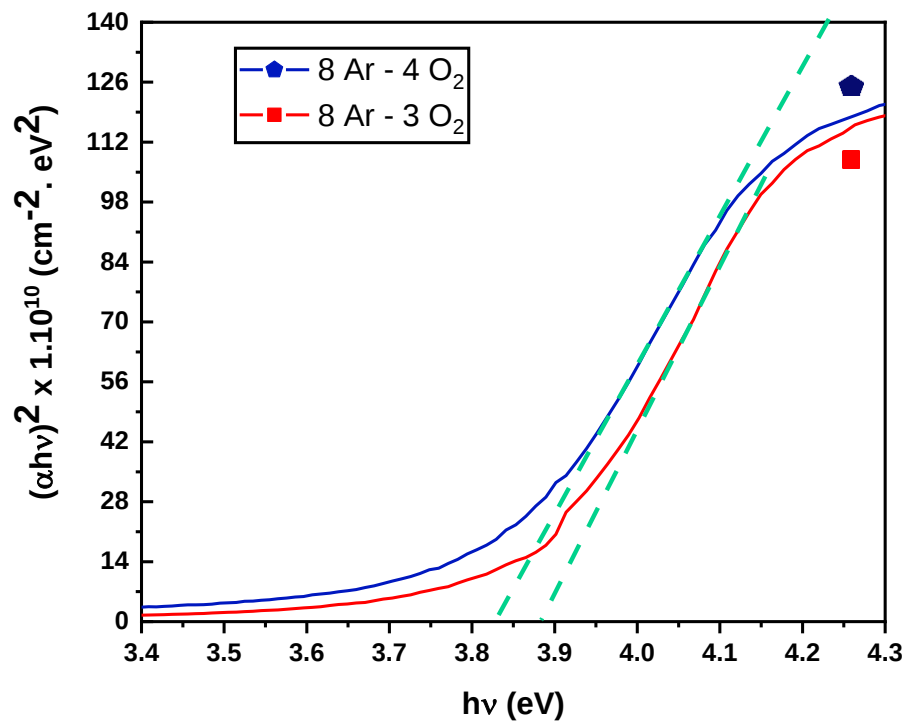
$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.5)$$

Avec T la transmission et t l'épaisseur de l'échantillon. L'épaisseur des échantillons est estimée par profilométrie (

). Dans l'hypothèse que seules des transitions directes sont possibles pour le SnO_2 [184,186], E_g est estimée en extrapolant la partie linéaire des courbes de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$, l'intersection avec l'axe des abscisses correspondant à E_g (Figure 46 et Figure 47). Les valeurs obtenues (Tableau 6) sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour les couches de SnO_2 à structure tétragonale [187].

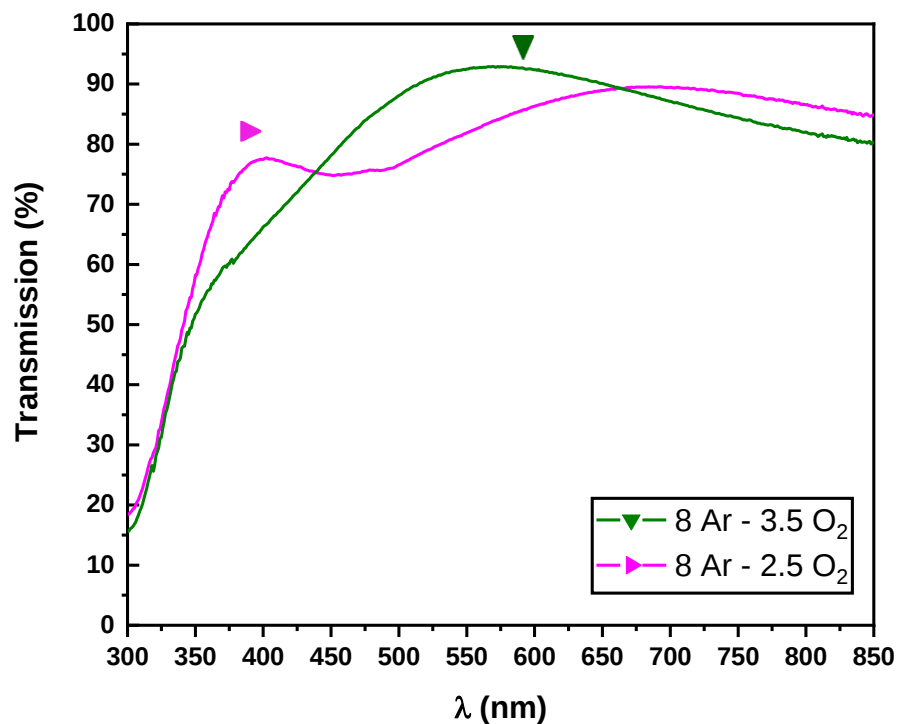


(a)

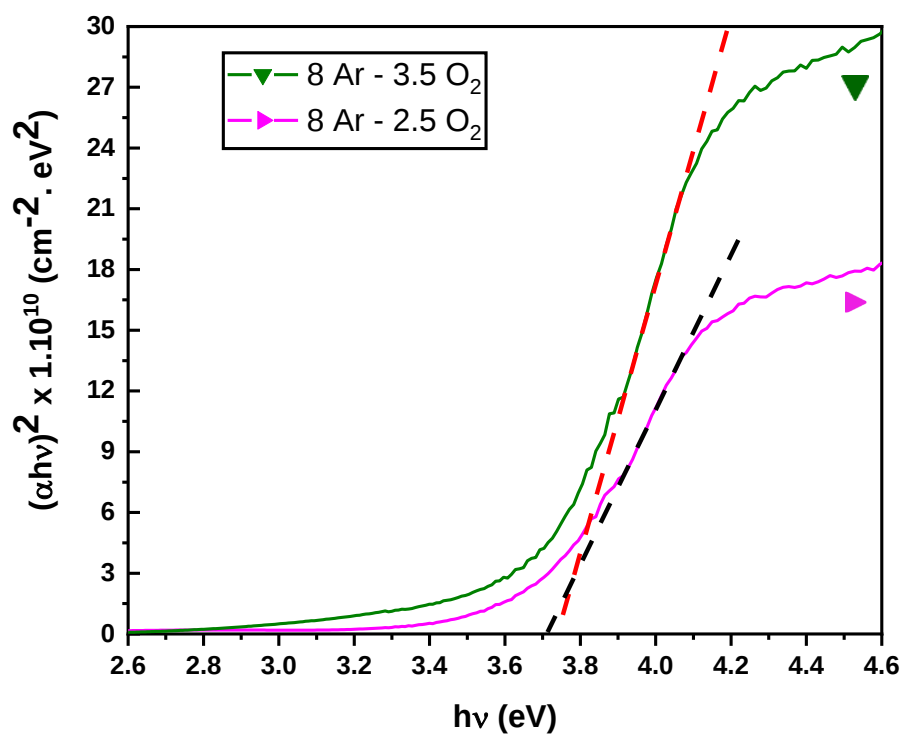


(b)

Figure 46 : Spectres de transmission des films de SnO₂ obtenus pour un débit de O₂ variable et les courbes de Tauc correspondant.

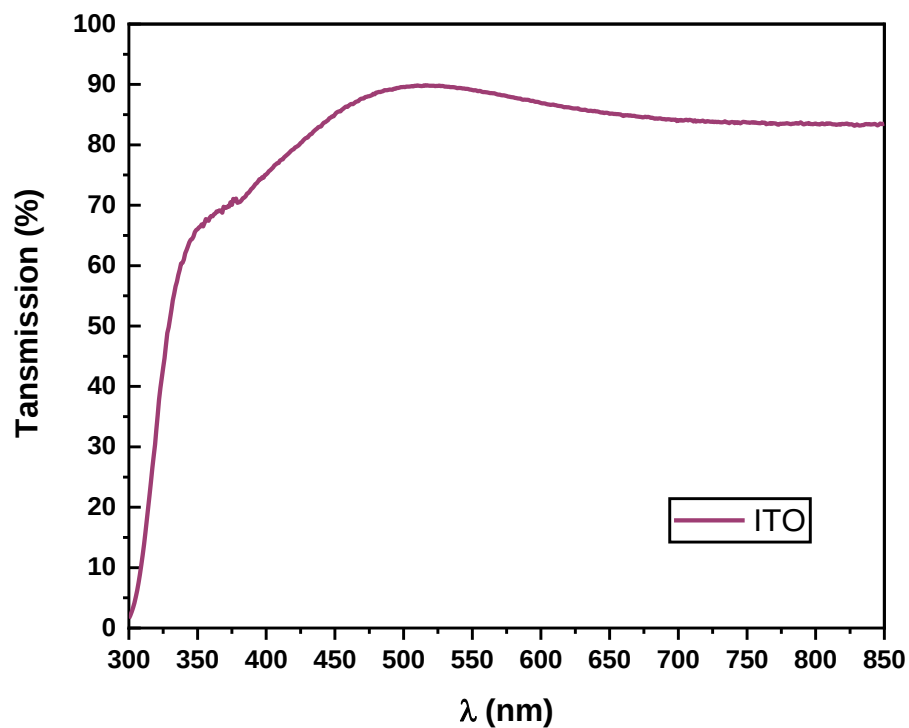


(a)

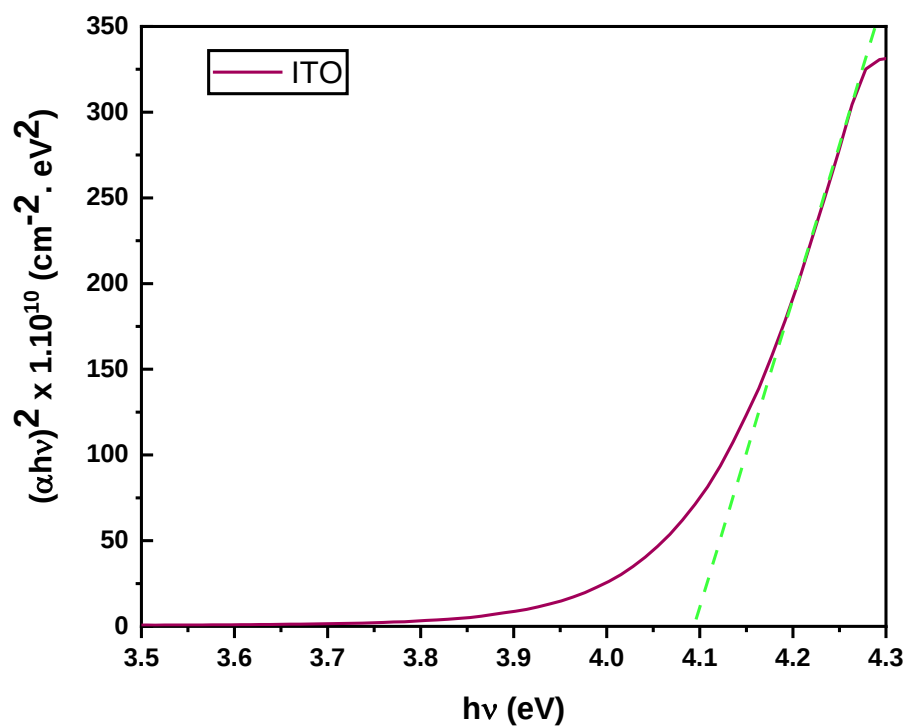


(b)

Figure 47 : Spectres de transmission des films de SnO₂ obtenus pour un débit de O₂ variable et les courbes de Tauc correspondant.



(e)



(f)

Figure 48 : Spectre de transmission un substrat commercial d'ITO et la courbe de Tauc correspondant.

Tableau 6 : Transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO_2 obtenus pour un débit de O_2 variable et pour un substrat commercial d'ITO.

Échantillon	8 Ar : 2 O_2	8 Ar : 2.5 O_2	8 Ar : 3 O_2	8 Ar : 3.5 O_2	8 Ar : 4 O_2	ITO
T_{moy} (%)	61.3	83.6	83.6	85.9	84.4	85.5
E_g (eV)	-	3.72 ± 0.02	3.86 ± 0.04	3.73 ± 0.02	3.82 ± 0.03	4.9

2.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des films de SnO_2 réalisés sur un substrat de quartz pour différents débits de O_2 , sont regroupées dans le Tableau 7. Les mesures effectuées par Effet Hall permettent de confirmer la nature N des films élaborés avec un débit de O_2 allant de 2 cm^3/min à 3.5 cm^3/min , ainsi que la concentration des charges majoritaires présentes. Le film de SnO_2 élaboré avec un débit de O_2 de 4 cm^3/min est de nature P. Pour les films de type N, l'accroissement du débit de O_2 entraîne une diminution de la résistivité électrique ρ suivi d'une augmentation de ρ , passant de 3.05×10^{-2} à $2.34 \Omega.\text{cm}$. La concentration des porteurs de chargeur augmente puis diminue en passant de 1.23×10^{19} à $3.36 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, avec parallèlement la mobilité des électrons libres ayant la même évolution passant de 16.8 à $5.19 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Y. Tao et al sont arrivés à la même conclusion lors de leur étude [175] ainsi que R. G. Goodchild et al [188]. Il est important de noter qu'une résistivité électrique de l'ordre de $10^{-3} \Omega.\text{cm}$ est obtenue pour un débit de O_2 de 2.5 cm^3/min . Comparé au substrat commercial d'ITO, la résistivité électrique est supérieure d'un ordre de grandeur (Tableau 7). Cette différence peut être due à la concentration en porteurs de charge de l'ITO, supérieure de deux ordres de grandeur.

Pour comparer les aptitudes de l'ensemble des films de SnO_2 réalisés à jouer le rôle de OTC, le facteur de mérite Φ_{TC} est estimé (Tableau 7). Étant proportionnel à la résistivité électrique ρ , Φ_{TC} à la même évolution que ρ . Le film de SnO_2 déposé pour un débit de O_2 de 2.5 cm^3/min a le meilleur potentiel pour être envisagé comme une alternative à l'ITO.

Tout remplaçant éventuel de l'ITO doit posséder un travail de sortie (WF) en accord avec les niveaux d'énergie des couches composant une cellule solaire organique. Les valeurs obtenues pour les films de SnO_2 élaborés pour différents débits de O_2 sont présentées dans le Tableau 7. Elles sont autour de 5 eV et en accord avec les valeurs reportés dans la littérature

[189]. Elles sont également proches du travail de sortie du substrat commercial d'ITO indiquant la nécessité d'une couche interfaciale qui assurera un parfait alignement des niveaux d'énergie.

Tableau 7 : Épaisseur t , paramètres électriques (n , ρ , μ), facteur de mérite Φ_{TC} et travail de sortie WF des films de SnO₂ obtenus pour un débit de O₂ variable et pour un substrat commercial d'ITO.

Échantillon	t (nm)	n (cm ⁻³)	ρ (Ω.cm)	μ (cm ² /V.s)	Φ_{TC} (Ω ⁻¹)	WF (eV)
8 Ar : 2 O ₂	273 ± 3	-1.23×10^{19}	3.05×10^{-2}	16.8	3.57×10^{-7}	4.58
8 Ar : 2.5 O ₂	180 ± 4	-9.19×10^{19}	3.85×10^{-3}	17.7	7.34×10^{-4}	4.95
8 Ar : 3 O ₂	155 ± 3	-6.78×10^{19}	4.45×10^{-3}	20.7	5.47×10^{-4}	5.02
8 Ar : 3.5 O ₂	156 ± 3	-3.36×10^{17}	2.34	5.19	1.34×10^{-6}	4.98
8 Ar : 4 O ₂	110 ± 5	5.53×10^{17}	22.3	0.506	8.13×10^{-8}	4.99
ITO	165 ± 5	-1.38×10^{21}	1.91×10^{-4}	26.3	3.53×10^{-3}	4.97

2.4. Conclusion

Pour un débit de O₂ inférieur à 2 cm³/min les films sont amorphes, et pour un débit en O₂ supérieur à 3.5 cm³/min la nature des porteurs de charge passe de N à P. Bien qu'un débit de O₂ de 2.5 cm³/min présente une meilleure conductivité que le débit de 3 cm³/min, la reproductibilité des résultats obtenus pour un débit de 2.5 cm³/min n'a pas été prouvée contrairement au cas du débit de 3 cm³/min. Le choix du débit de O₂ pour la suite des expériences se portera donc sur 3 cm³/min.

3. Étude des propriétés des films en fonction de la température du substrat

La température à laquelle est portée le substrat lors du dépôt est déterminante, elle gouverne non seulement la cinétique des différentes réactions entre les espèces présente dans la chambre de déposition mais aussi le régime de dépôt. Pour cette étude, la gamme de température explorée est de 100 à 400 °C. Les autres paramètres d'élaborations ont été maintenus constants. Les films sont élaborés pour une puissance RF de 50 W, avec un débit d'argon de 8 cm³/min et un débit de dioxygène de 3 cm³/min. L'épaisseur visée est de 150 nm.

3.1. Propriétés structurales et morphologiques

3.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

La Figure 49 donne les diffractogrammes des films de SnO_2 déposés sur verre par pulvérisation cathodique à différentes températures du substrat T_S . Un pic caractéristique de la phase SnO_x apparaît pour un angle de diffraction 2θ égal à 24.42° . Tous les autres pics de diffractions observés correspondent au SnO_2 cassitérite à structure tétragonale. On observe une augmentation de l'intensité des pics de diffraction, ainsi qu'un affinement des pics synonymes d'une amélioration de la cristallinité des films avec l'augmentation de T_S . Les paramètres de maille a , et c , donnés dans le tableau 5, sont légèrement inférieurs aux paramètres standards $a = 4.737 \text{ \AA}$, $c = 3.185 [179]$ et ne varient pratiquement pas avec la température.

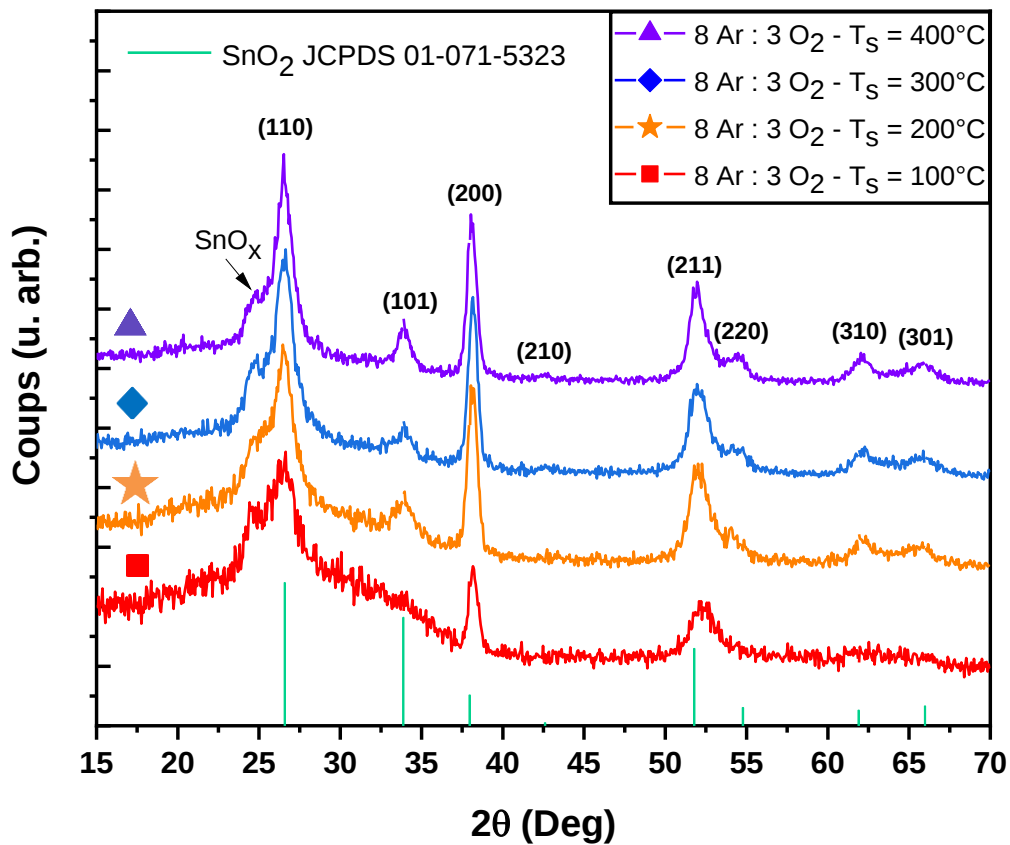


Figure 49 : Diffractogrammes des films de SnO_2 obtenus pour une température de substrat T_S variable. Les courbes ont été translattées pour une meilleure visibilité.

Les valeurs de la taille moyenne des cristallites D ainsi que celles de la densité de dislocation δ sont reportées dans le Tableau 8. La taille moyenne des cristallites D augmente légèrement avec l'augmentation de T_S . L'augmentation de T_S entraîne une réduction de δ , indiquant donc une réduction du nombre de défauts présents dans les films de SnO_2 . Les valeurs de δ pour ces films de SnO_2 sont supérieures à celles du substrat commercial d'ITO (Tableau 4) vu que la taille des cristallites de l'ITO sont supérieures à celles de nos échantillons.

En conclusion les films de SnO_2 élaborés à une température du substrat $T_S = 400^\circ\text{C}$ présentent la meilleure cristallinité mais restent non stœchiométriques.

Tableau 8 : Paramètres d'une maille élémentaire a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films de SnO_2 obtenus pour une température de substrat T_S variable.

Échantillon	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)	δ (10 ³ lignes/μm ²)
$T_S = 100^\circ\text{C}$	4.614 ± 0.011	3.063 ± 0.016	65.23 ± 0.37	11.3 ± 4.8	7.95 ± 0.48
$T_S = 200^\circ\text{C}$	4.629 ± 0.023	3.110 ± 0.050	66.65 ± 0.86	11.7 ± 4.7	7.29 ± 0.44
$T_S = 300^\circ\text{C}$	4.611 ± 0.010	3.140 ± 0.041	66.76 ± 0.84	12.3 ± 4.2	6.67 ± 0.33
$T_S = 400^\circ\text{C}$	4.628 ± 0.013	3.110 ± 0.035	66.61 ± 0.67	12.6 ± 2.7	6.28 ± 0.25

3.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'ensemble des films élaborés sont quasi-transparents, avec une surface réfléchissante caractéristique des films de SnO_2 [182]. Les images en surface et en coupe des films de SnO_2 déposés à différentes températures T_S sont représentées sur la Figure 50. La taille moyenne des cristallites étant très faible pour l'ensemble des films, les grains n'apparaissent pas clairement sur les images en surface obtenues grâce au MEB, à l'exception des rares éléments contaminant la surface des échantillons que l'on arrive à voir plus distinctement. Néanmoins on arrive à constater que les films sont homogènes en surface. Les images en coupe permettent d'affirmer que les films ont une épaisseur homogène et continue. On observe que certains grains sont en forme de V et certains sont occlus.

3.1.3. Analyse par microscopie à force atomique

Les images AFM en surface et en 3D des films de SnO_2 déposés par pulvérisation cathodique à différentes températures T_S sont représentées sur la Figure 51 et sur la Figure 52. Les films sont composés de grains de petite taille, avec la présence d'éléments étrangers de plus grande taille, comme indiqué par les images MEB. La rugosité des films est déduite des images récoltées et sont données dans le Tableau 9. Les films présentent une très faible rugosité comparée à un substrat commercial d'ITO (Tableau 5). La variation de la rugosité en fonction de T_S peut être attribuée à la présence d'éléments étrangers sur la surface des films lors de l'analyse.

Tableau 9 : Rugosité moyenne des films de SnO_2 obtenus pour une température de substrat T_S variable.

Échantillon	$T_S = 100^\circ\text{C}$	$T_S = 200^\circ\text{C}$	$T_S = 300^\circ\text{C}$	$T_S = 400^\circ\text{C}$
Rugosité (nm)	0.567	0.432	0.626	0.597

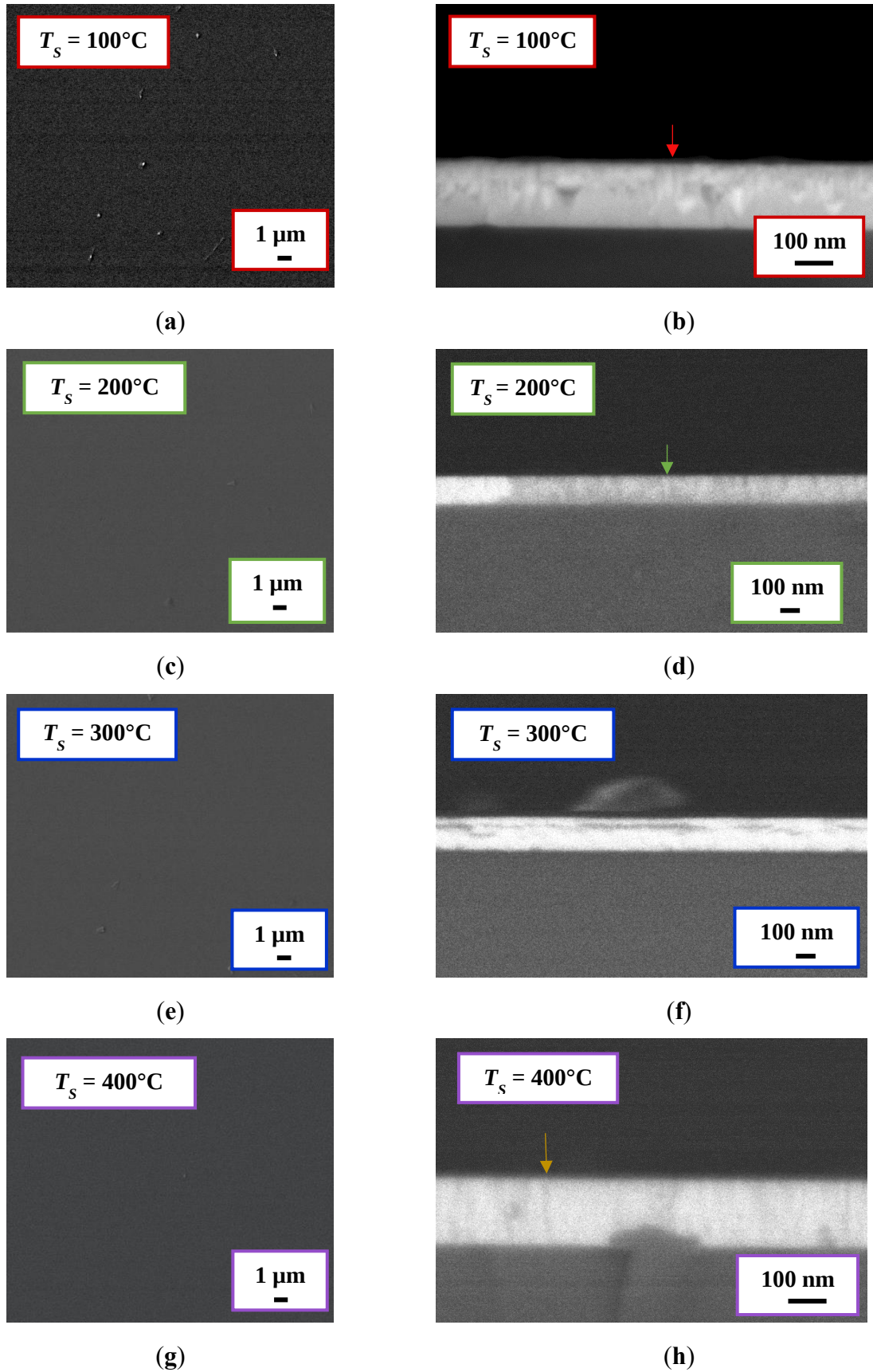


Figure 50 : Images MEB en surface et en coupe des films de SnO₂ obtenus pour une température de substrat T_s variable.

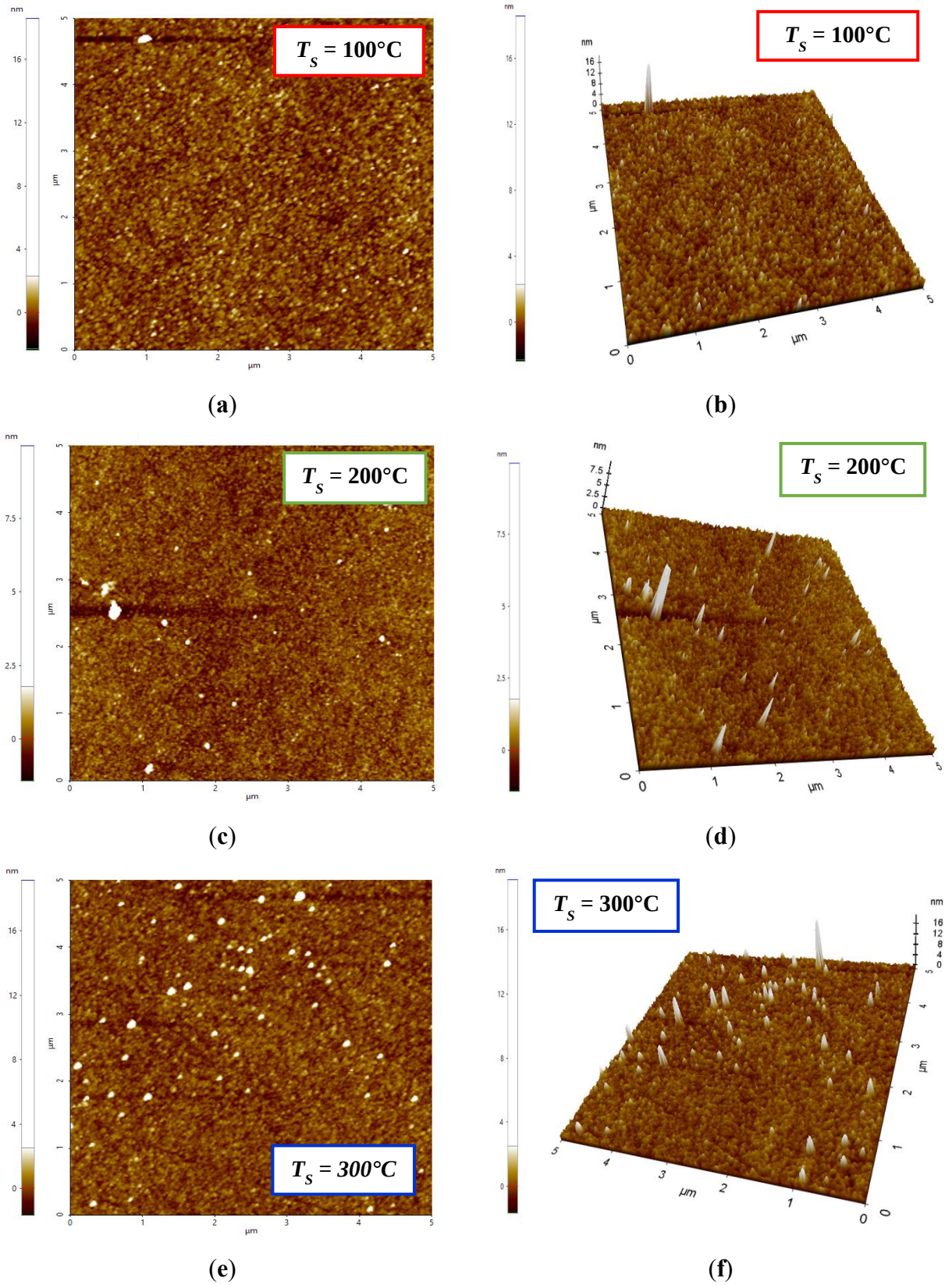


Figure 51 : Images AFM des films de SnO_2 obtenus pour une température de substrat T_s variable.

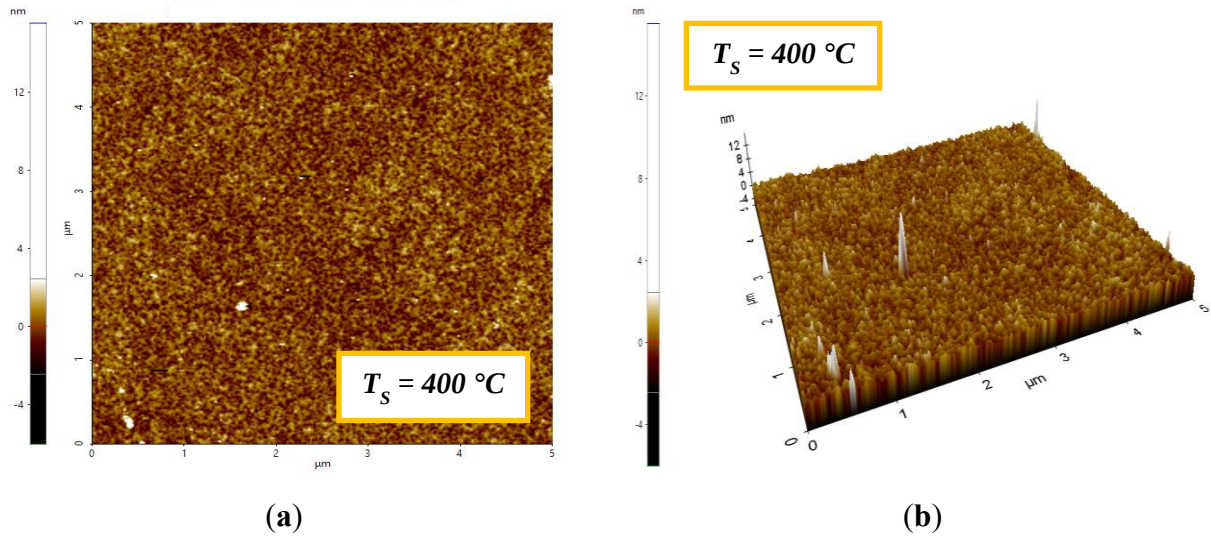
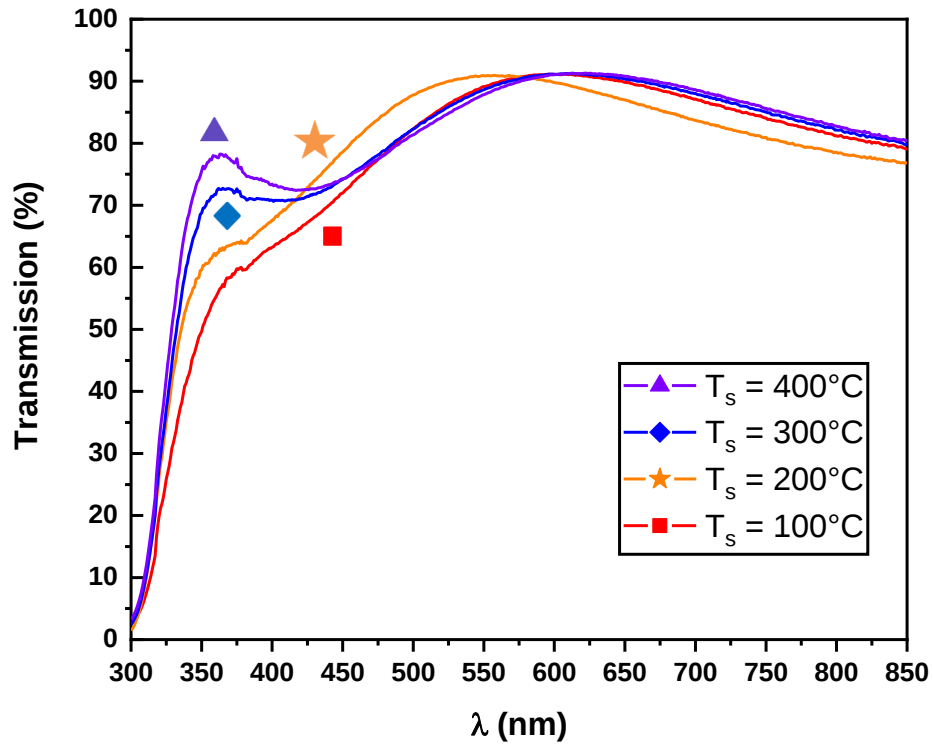


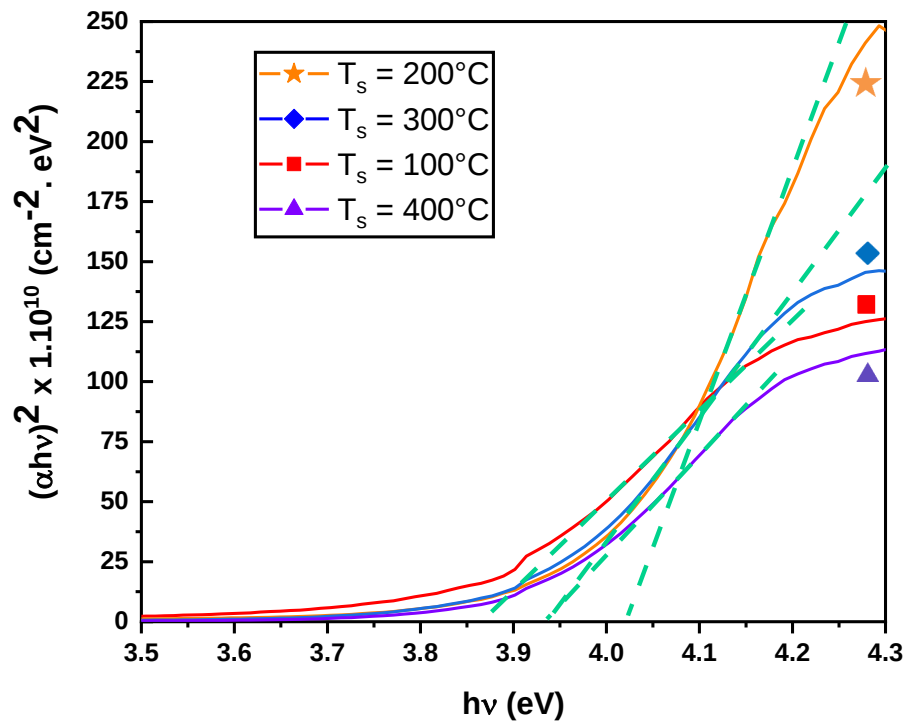
Figure 52 : Images AFM des films de SnO₂ obtenus pour une température de substrat T_s de 400°C.

3.2. Propriétés optiques

Les spectres de transmission des films de SnO₂ sont représentés sur la Figure 53a. La transmission moyenne T_{moy} dans le visible passe de 83.1% à 84.2% lorsque T_s augmente (Tableau 10). Ces valeurs sont proches de celles reportées dans la littérature pour les films de SnO₂ non dopé [182–184] et légèrement inférieures à celle d'un substrat d'ITO. Yang et al [186] ont mis en avant que la faible cristallinité des films de SnO₂ entraîne la création de défauts propres aux films, résultant en une diffusion de la lumière réduisant ainsi la transmission de la couche. Ainsi une amélioration de la cristallinité induit une diminution de l'effet de diffusion et par conséquent une augmentation de la transmission des films, comme observée pour nos films. L'effet observé de l'augmentation de la température du substrat T_s sur la transmission correspond aux résultats présents dans la littérature [186,190]. Les valeurs du gap optique des films de SnO₂ sont extrapolées à partir des courbes de Tauc représentées sur la Figure 53b. Les valeurs obtenues (Tableau 10) sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour les couches de SnO₂ à structure tétragonale [187].



(a)



(b)

Figure 53 : a) Spectres de transmission des films de SnO₂ obtenus pour une température de substrat T_s variable et b) les courbes de Tauc correspondant.

Tableau 10 : Transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO_2 obtenus pour une température de substrat T_S variable.

Échantillon	$T_S = 100\text{ °C}$	$T_S = 200\text{ °C}$	$T_S = 300\text{ °C}$	$T_S = 400\text{ °C}$
$T_{moy}\text{ (%)}$	83.1	83.4	83.9	84.2
$E_g\text{ (eV)}$	3.86 ± 0.04	4.01 ± 0.04	3.93 ± 0.04	3.93 ± 0.04

3.3. Propriétés électriques

Les résultats des propriétés électriques des films de SnO_2 , déposés à différentes températures de substrat T_S , obtenus par Effet Hall sont regroupés dans le Tableau 11. Tous les films possèdent une conductivité de type N. L'accroissement de la température de substrat T_S entraîne une augmentation de résistivité électrique ρ , cette dernière passant de 4.45×10^{-3} à $3.26\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, avec une diminution de la concentration des porteurs de chargeur qui passe de 6.78×10^{19} à $1.21 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$. La mobilité des électrons libres diminue également en passant de 20.7 à $1.58 \times 10^{-1}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. L'effet observé de la température du substrat sur la résistivité électrique est en accord avec les résultats reportés dans la littérature [189,191,192]. Pour le SnO_2 non dopé, les lacunes en oxygène sont la source des porteurs de charge. Une augmentation de la température conduit à une réduction du nombre de lacunes en oxygène en raison de l'adsorption chimique de l'oxygène. Ce phénomène entraîne une augmentation de la résistivité électrique ainsi qu'une réduction de la concentration en porteurs de charge, comme observé par S. Bansal et al [189]. Il est important de noter qu'une résistivité électrique de l'ordre de $10^{-3}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ est obtenue pour une température $T_S = 100^\circ\text{C}$ généralement atteinte avec une température de substrat plus élevée. Comparé au substrat commercial d'ITO, la résistivité électrique est plus grande d'un ordre de grandeur (Tableau 7). Cette différence est due à la concentration en porteurs de charge de l'ITO et la mobilité qui sont supérieures pour l'ITO. Étant proportionnel à la résistivité électrique ρ , le facteur de mérite Φ_{TC} (Tableau 8) suit la même évolution que ρ et décroît avec l'accroissement de la température T_S . Comme pour l'étude en fonction du débit de O_2 , les valeurs des travaux de sortie (Tableau 8) pour les films de SnO_2 sont autour de 5 eV et sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [189]. Elles sont également proches du travail de sortie du substrat commercial d'ITO indiquant la nécessité d'une couche interfaciale qui assurera un parfait alignement des niveaux d'énergie. On voit que le film de

SnO₂ déposé à $T_S = 100^\circ\text{C}$ a le meilleur potentiel pour être envisagé comme une alternative à l'ITO.

Tableau 11 : Épaisseur t , paramètres électriques (n, ρ, μ), facteur de mérite Φ_{TC} et travail de sortie WF des films de SnO₂ obtenus pour une température de substrat T_S variable.

Échantillon	t (nm)	n (cm ⁻³)	ρ (Ω.cm)	μ (cm ² /V.s)	Φ_{TC} (Ω ⁻¹)	WF (eV)
$T_S = 100^\circ\text{C}$	155 ± 3	6.78×10^{19}	4.45×10^{-3}	20.7	5.47×10^{-4}	5.02
$T_S = 200^\circ\text{C}$	160 ± 5	5.84×10^{19}	2.75×10^{-2}	3.89	1.02×10^{-4}	5.00
$T_S = 300^\circ\text{C}$	155 ± 5	4.22×10^{19}	2.53×10^{-1}	0.585	1.14×10^{-5}	4.96
$T_S = 400^\circ\text{C}$	250 ± 10	1.21×10^{19}	3.26	0.158	1.45×10^{-6}	4.99

3.4. Conclusion

Le film de SnO₂ déposé à $T_S = 100^\circ\text{C}$ présente la résistivité électrique la plus faible, 4.45×10^{-3} Ω.cm, correspondant à une concentration en porteurs de charge de 6.78×10^{19} cm⁻³. La transmission, le gap optique ainsi que le travail de sortie de cette couche sont similaires aux valeurs relatives au substrat commercial d'ITO. Par conséquent le facteur de mérite pour le SnO₂ est du même ordre de grandeur que celui de l'ITO, faisant ainsi de cette couche une bonne alternative à l'ITO.

4. Étude des propriétés des films en fonction de la puissance RF

Pour cette étude, la gamme de puissance RF explorée est de 50 à 90 W, avec un pas de 20 W. Les autres paramètres d'élaborations ont été maintenus constants. Les films sont élaborés avec un débit d'argon de 8 cm³/min et un débit de dioxygène de 3 cm³/min. La température du substrat est fixée à 100 °C. L'épaisseur visée est de 150 nm.

4.1. Propriétés structurales et morphologiques

4.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des films de SnO_2 déposés sur verre pour les trois puissances de pulvérisation choisies sont représentés sur la Figure 54. On observe que le film de SnO_2 élaboré pour une puissance RF de 90 W n'est pas cristallin puisque les pics de diffraction ne sont pas résolus. Ainsi, pour un débit d'argon de $8 \text{ cm}^3/\text{min}$ et un débit de dioxygène de $3 \text{ cm}^3/\text{min}$ et une puissance RF supérieure ou égale à 90 W, la température du substrat doit être supérieure à 100°C dans le but d'obtenir des films cristallins. Les pics de diffractions observés pour les autres films correspondent au SnO_2 de structure tétragonale avec des paramètres de maille a , et c (Tableau 12) légèrement inférieurs aux paramètres standards $a = 4.737 \text{ \AA}$ et $c = 3.185 \text{ \AA}$ [179] mais qui sont indépendants de la puissance. On note que les paramètres de maille sont quasi-constants. L'intensité des pics augmente lors du passage d'une puissance RF de 50 W à une puissance RF de 70 W, indiquant une amélioration de la cristallinité des films. Le pic caractéristique de la phase SnO_x est encore observé à $2\theta = 24.4^\circ$. Ces résultats montrent que les films synthétisés dans ces conditions ne sont pas stœchiométriques.

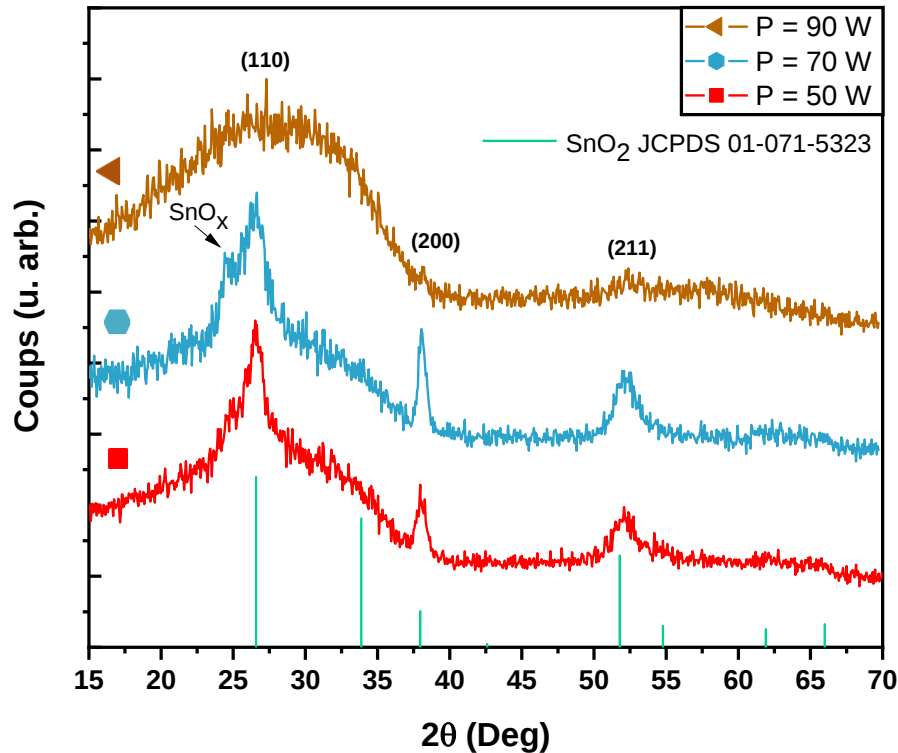


Figure 54 : Diffractogrammes des films de SnO_2 obtenus pour une puissance variable. Les courbes ont été traduites pour une meilleure visibilité.

Les valeurs de la taille moyenne des cristallites D , données dans le Tableau 12, montrent que celle-ci augmente légèrement avec l'augmentation de la puissance. Le résultat obtenu est en accord avec celui de S. Hamzaoui et al [193]. Cette croissance est due à l'affinement des pics de diffractions. Les valeurs de la densité de dislocation δ sont présentées dans le Tableau 12. L'augmentation de la puissance entraîne une réduction de δ , indiquant donc une réduction du nombre de défauts présents dans les films de SnO₂ mais ce nombre de défaut reste tout de même supérieur à celui du substrat commercial d'ITO (Tableau 4) à cause de la différence dans les tailles des cristallites.

En conclusion les films de SnO₂ élaborés avec une puissance de 50 W et 70 W présentent la même structure cristalline avec une légère amélioration de la cristallinité pour une puissance de 70 W.

Tableau 12 : Paramètres d'une maille élémentaire a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films de SnO₂ obtenus pour une puissance variable.

Échantillon	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)	δ (10 ³ lignes/μm ²)
$P = 50$ W	4.614 ± 0.011	3.063 ± 0.016	65.23 ± 0.37	10.9 ± 3.3	8.47 ± 0.51
$P = 70$ W	4.621 ± 0.010	3.064 ± 0.010	65.43 ± 0.26	11.7 ± 3.5	7.28 ± 0.44

4.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'analyse des films montre qu'ils sont quasi-transparents, avec une surface réfléchissante caractéristique des films de SnO₂ [182]. Les images en surface et en coupe des films de SnO₂ déposés à différentes puissance RF sont représentées sur la Figure 55. La taille moyenne des cristallites étant très faible pour l'ensemble des films, les grains ne sont pas distinguables, à l'exception des rares éléments contaminant la surface. Les films déposés sont homogènes en surface, et les films déposés avec une puissance de 70 W et 90 W présentent des zones ayant des problèmes d'adhésion. Les images en coupe montrent que l'épaisseur des films est homogène et continue. A noter que certains grains sont en forme de V et d'autres sont occlus. Cette structure est particulièrement visible pour les films déposés à $P = 50$ W et $P = 70$ W (Figure 42f). En ce qui concerne le film déposé à $P = 90$ W, certains grains en forme de V sont partiellement visibles.

4.1.3. Analyse par microscopie à force atomique

A partir des images AFM de la Figure 56 des films de SnO₂ déposés pour différentes puissances RF on voit ceux-ci sont composés de grains de petite taille avec la présence d'éléments étrangers de plus grande taille, comme l'avait montré auparavant les images MEB. Les valeurs de la rugosité des films sont données dans le Tableau 13. La rugosité augmente d'abord avec l'augmentation de la puissance liée à l'augmentation de la taille des cristallites et diminue ensuite pour une puissance de 90 W. Cette diminution est probablement liée à la nature amorphe du film. On note aussi que les films présentent une très faible rugosité en comparaison au substrat commercial d'ITO (Tableau 5).

Tableau 13 : Rugosité moyenne des films de SnO₂ en fonction de la puissance.

Échantillon	$P = 50 \text{ W}$	$P = 70 \text{ W}$	$P = 90 \text{ W}$
Rugosité (nm)	0.567	0.802	0.325

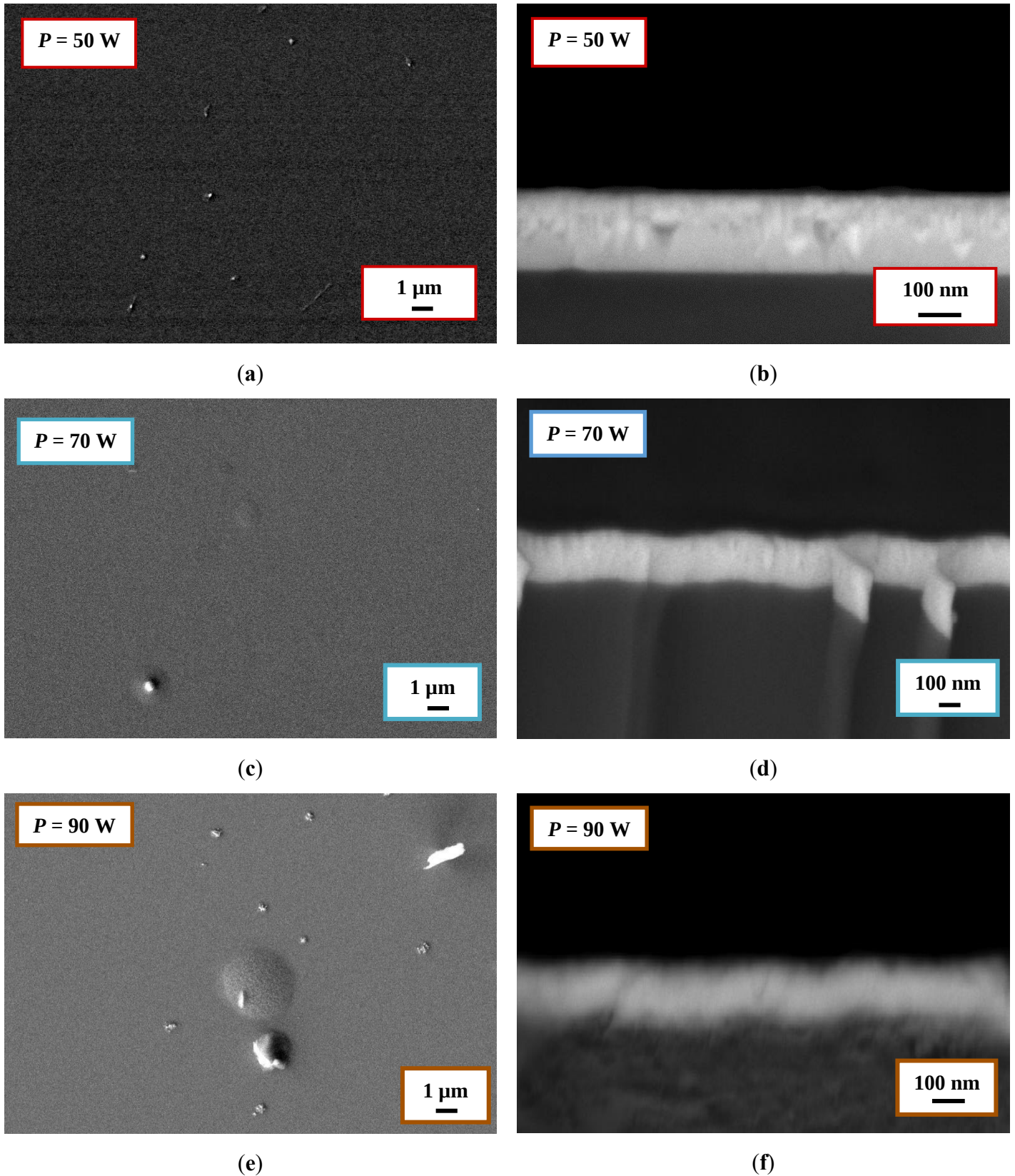


Figure 55 : Images MEB en surface et en coupe des films de SnO₂ obtenus pour différentes puissances.

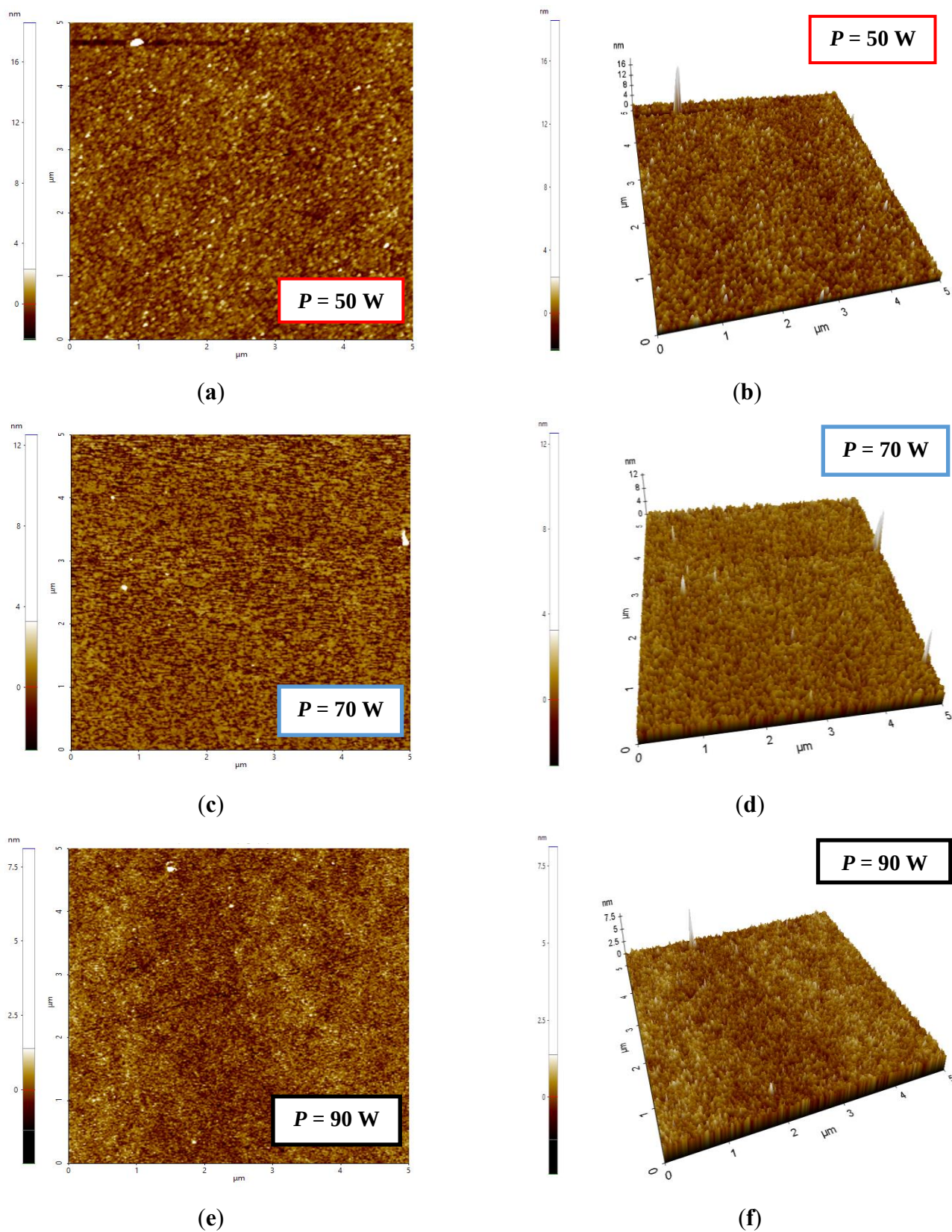


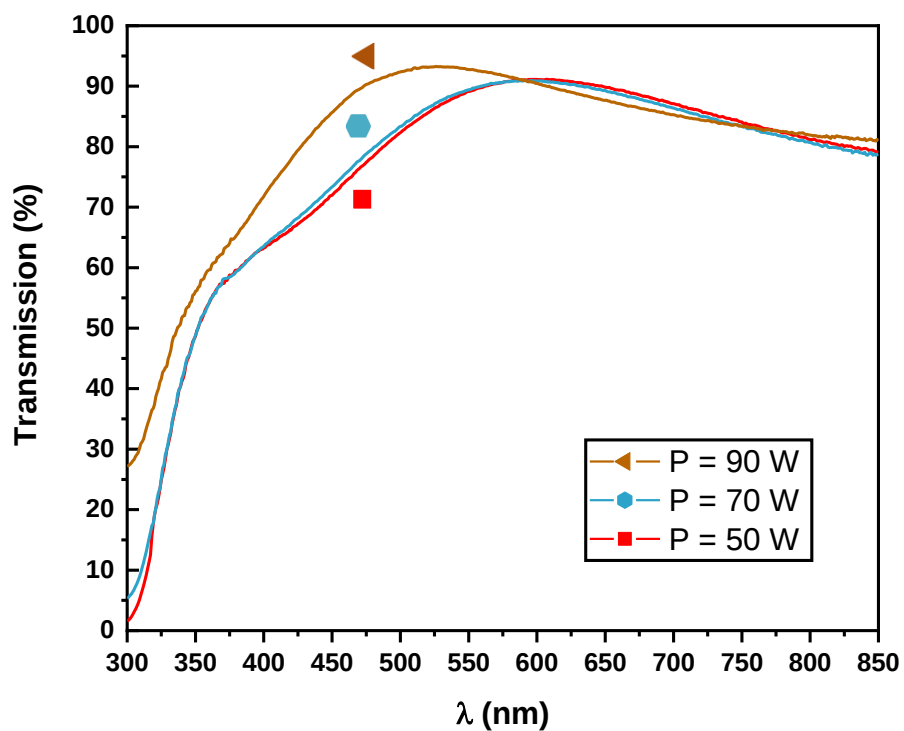
Figure 56 : Images AFM des films de SnO_2 obtenus pour différentes puissances.

4.2. Propriétés optiques

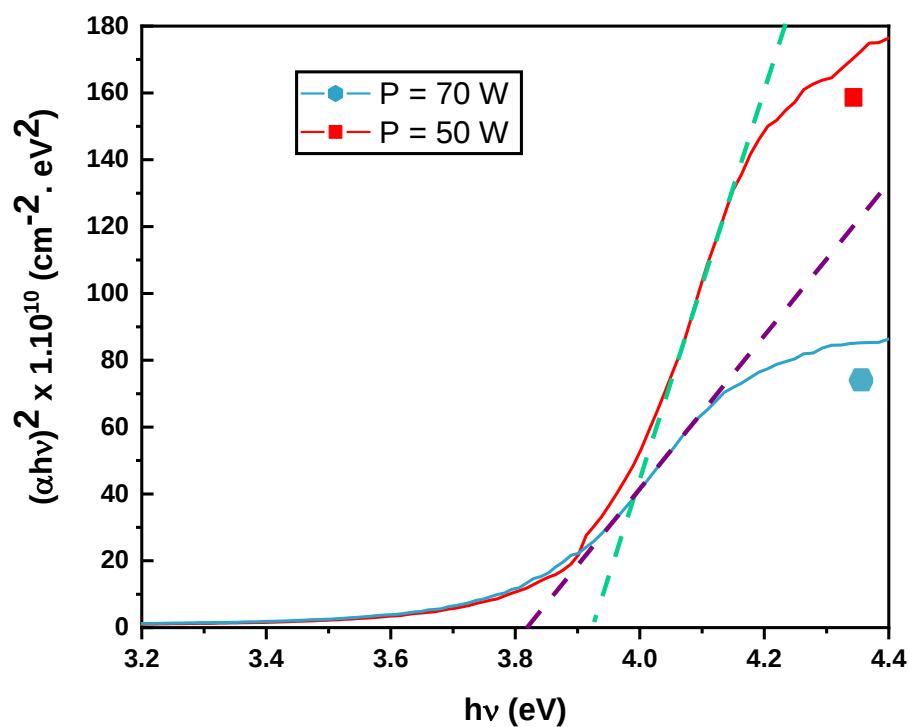
Sur la Figure 57a sont donnés les spectres de transmission des films de SnO_2 déposés pour différentes puissances RF. La transmission moyenne T_{moy} dans le visible (Tableau 14) reste proche de celle généralement obtenue pour les films de SnO_2 non dopé et légèrement inférieures à celle d'un substrat d'ITO. Comme nous l'avons montré lors de l'étude de la morphologie des couches l'augmentation de la puissance entraîne une amélioration de la cristallinité et par conséquent une diminution de l'effet de diffusion et finalement une augmentation de la transmission des films. Les valeurs du gap optique (Tableau 14) des films de SnO_2 pour les trois puissances utilisées sont extrapolées à partir des courbes de Tauc représentées sur la Figure 57b et la Figure 58. Elles sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour les couches de SnO_2 à structure tétragonale [187]. Le gap optique diminue avec l'augmentation de la puissance de 50 W à 70 W. Le film déposé pour une puissance de 90 W étant dans un état amorphe présente un gap optique beaucoup plus faible.

Tableau 14 : Transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO_2 obtenus pour différentes puissances.

Échantillon	$P = 50 \text{ W}$	$P = 70 \text{ W}$	$P = 90 \text{ W}$
$T_{\text{moy}} (\%)$	83.6	82.6	86.3
$E_g (eV)$	3.86 ± 0.04	3.81 ± 0.02	3.64 ± 0.02



(a)



(b)

Figure 57 : a) Spectres de transmission des films de SnO₂ obtenus pour différentes puissances et b) les courbes de Tauc correspondant.

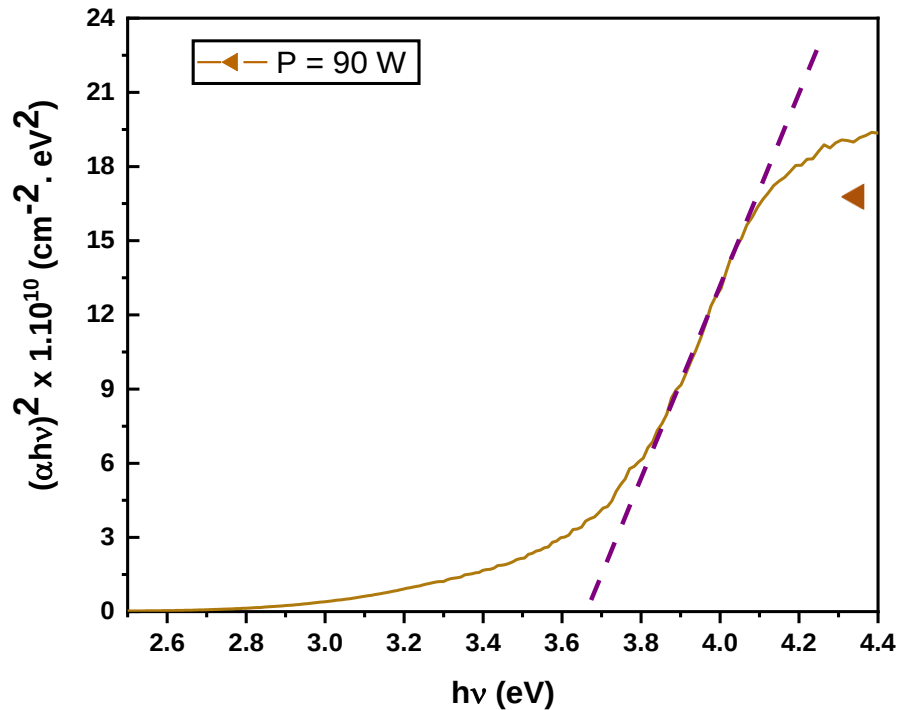


Figure 58 : Courbe de Tauc du film de SnO₂ obtenus pour une puissance de 90 W.

4.3. Propriétés électriques

Les résultats de l'étude des propriétés électriques en fonction de la puissance RF sont regroupées dans le Tableau 15. On voit que, aussi bien les films cristallins qu'amorphes présentent une conductivité de type N. Pour les films cristallins, l'accroissement de la puissance RF entraîne une augmentation de la résistivité électrique ρ , cette dernière passant de 4.45×10^{-3} à $1.20 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, accompagnée d'une diminution de la concentration des porteurs de charge celle-ci passant de 6.78×10^{19} à $4.74 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La mobilité des électrons libres diminue également en passant de 20.7 à 11.0 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Pour le film de SnO₂ amorphe déposé à une puissance de 90 W, il présente une résistivité électrique ρ de $5.13 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ proche de celle du film déposé à $P = 50 \text{ W}$, en ayant une concentration en porteurs de charges supérieure ($1.04 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour $P = 90 \text{ W}$ contre $6.78 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour $P = 50 \text{ W}$). En contrepartie, la mobilité des charges est inférieure pour le film déposé à $P = 90 \text{ W}$ comparée au film déposé à $P = 50 \text{ W}$ (11.7 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ pour $P = 90 \text{ W}$ contre 20.7 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ pour $P = 50 \text{ W}$). Par rapport au substrat commercial d'ITO, la résistivité électrique du film élaboré à $P = 50 \text{ W}$ est supérieure d'un ordre de grandeur (Tableau 7). Cette différence peut être attribuée à la différence dans la concentration en porteurs de charges et la mobilité qui sont supérieures pour l'ITO. Le facteur de mérite Φ_{TC} est donné dans le Tableau 15. Il décroît avec l'accroissement de la puissance de

50 à 70 W puis augmente à nouveau pour l'échantillon amorphe suivant l'évolution de la résistivité. Les valeurs du travail de sortie pour les films de SnO₂ élaborés par pulvérisation cathodique pour différentes puissances de pulvérisation sont aussi présentées dans le Tableau 15. Elles sont autour de 5 eV proches du travail de sortie du substrat commercial d'ITO indiquant la nécessité d'une couche interfaciale qui assurera un parfait alignement des niveaux d'énergie.

Tableau 15 : Épaisseur t , paramètres électriques (n , ρ , μ), facteur de mérite Φ_{TC} et travail de sortie WF des films de SnO₂ obtenus pour une puissance variable.

Échantillon	t (nm)	n (cm ⁻³)	ρ (Ω.cm)	μ (cm ² /V.s)	Φ_{TC} (eV)	WF (eV)
$P = 50$ W	155 ± 3	6.78×10^{19}	4.45×10^{-3}	20.7	5.47×10^{-4}	5.02
$P = 70$ W	145 ± 3	4.74×10^{19}	1.20×10^{-2}	11.0	1.79×10^{-4}	4.96
$P = 90$ W	130 ± 2	1.04×10^{20}	5.13×10^{-3}	11.7	5.82×10^{-4}	4.97

4.4. Conclusion

Le film de SnO₂ déposé à $P = 50$ W présente la plus faible résistivité électrique, égale à 4.45×10^{-3} Ω.cm, et avec une concentration en porteurs de charge de 6.78×10^{19} cm⁻³. La transmission, le gap optique ainsi que le travail de sortie de cette couche sont similaires aux valeurs relatives au substrat commercial d'ITO. De plus, le facteur de mérite pour cet échantillon est proche de celui de l'ITO, faisant ainsi de lui un bon candidat pour remplacer l'ITO.

5. Étude des propriétés des films en fonction de l'épaisseur du film

Les essais présentés plus haut ont permis d'établir des conditions de dépôt optimales. Dans le but de déterminer l'épaisseur offrant le meilleur compromis conductivité électrique et transparence, les films de SnO₂ sont synthétisés pour différentes épaisseurs dans les conditions de dépôt optimisées. Les deux épaisseurs étudiées sont $t = 155$ nm et $t = 345$ nm.

5.1. Propriétés structurales et morphologiques

5.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de la Figure 59 pour les deux épaisseurs choisies montrent que l'ensemble des pics de diffractions observées correspondent au SnO_2 cassitérite avec une structure tétragonale (fiche JCPDS n° 01-071-5323). Comme pour les autres paramètres de synthèse les paramètres de maille a , et c restent toujours inférieurs aux paramètres standards $a=4.737 \text{ \AA}$, $c=3.185 \text{ \AA}$. D'autre part, on observe une augmentation du paramètre c de la maille tétragonale lorsque l'épaisseur du film augmente conduisant ainsi à une augmentation du volume. Comme pour les films précédents, un pic caractéristique de la phase SnO_x est observée pour $2\theta = 24.42^\circ$ pour les deux épaisseurs en plus d'un autre pic à 54.18° pour le film ayant une épaisseur de 345 nm. L'affinement des pics, est signe d'une amélioration de la cristallinité avec l'augmentation de l'épaisseur, ce qui a entraîné l'apparition des harmoniques du pic principal de la phase SnO_x . Confirmant ainsi la non-stœchiométrie des films.

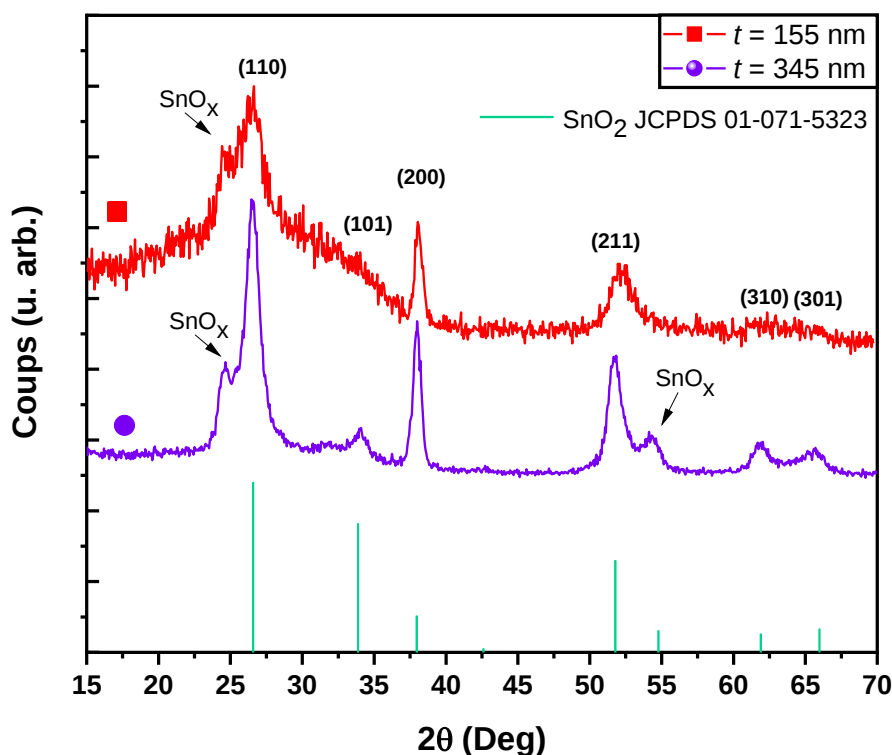


Figure 59 : Diffractogrammes des films de SnO_2 obtenus pour différentes épaisseurs. Les courbes ont été traduites pour une meilleure visibilité.

La taille moyenne des cristallites D et de la densité de dislocation δ , ont été calculées et les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 16. On voit que D augmente avec l'augmentation de l'épaisseur confirmant ainsi l'amélioration de la cristallinité des films. Quant à la quantité de défauts présents dans les films élaborées elle subit une réduction de moitié indiquant donc une réduction du nombre de défauts présents dans les films de SnO_2 . Par rapport au substrat commercial d'ITO (Tableau 4), les valeurs de δ pour les films de SnO_2 sont supérieures, la valeur de δ pour $t = 345$ nm est la plus proche de celle de l'ITO.

En conclusion, nos films de SnO_2 gardent la structure tétragonale avec une meilleure cristallinité pour l'épaisseur $t = 345$ nm et restent non stœchiométriques.

Tableau 16 : Paramètres d'une maille élémentaire a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films de SnO_2 obtenus pour différentes épaisseurs.

Échantillon	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)	δ (10 ³ lignes/μm ²)
$t = 155$ nm	4.614 ± 0.011	3.063 ± 0.016	65.23 ± 0.37	10.9 ± 3.3	8.47 ± 0.51
$t = 345$ nm	4.634 ± 0.007	3.100 ± 0.029	66.58 ± 0.73	14.5 ± 4.4	4.76 ± 0.28

5.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage

Comme le montre les clichés de la Figure 60 la morphologie des films pour les deux épaisseurs ne présente pratiquement aucune différence par rapport aux films étudiés précédemment. Cependant la couche ayant une épaisseur $t = 345$ nm a beaucoup plus de résidus étrangers à sa surface ce qui pourrait augmenter non seulement la rugosité du film mais aussi être une source de court-circuit pour toute application photovoltaïque.

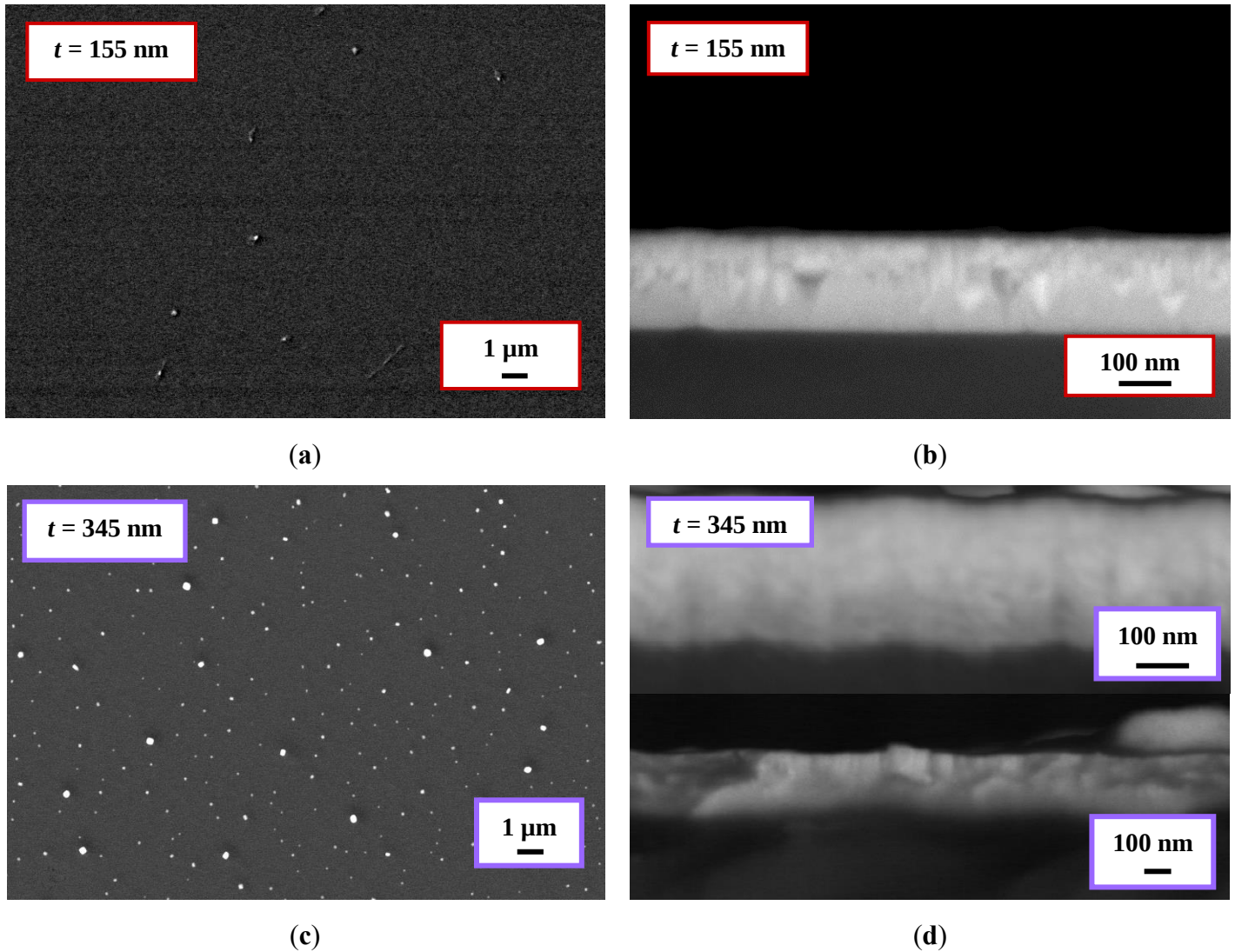


Figure 60 : Images MEB en surface et en coupe des films de SnO₂ obtenus pour différentes épaisseurs.

5.1.3. Analyse par microscopie à force atomique

Les images AFM en surface et en 3D des films de SnO₂ déposés pour différentes épaisseurs sont représentées sur la Figure 61. Les grains composant les films paraissent plus clairement pour le film d'épaisseur $t = 345$ nm. La présence importante d'éléments étrangers sur la surface du film d'épaisseur $t = 345$ nm, comme indiquée par les images MEB, nécessita la réduction de la fenêtre d'analyse. La rugosité des films est déduite des images récoltées et les valeurs sont données dans le Tableau 17. Les films présentent une rugosité inférieure à celle du substrat commercial d'ITO (Tableau 5). Celle-ci augmente nettement avec l'augmentation de l'épaisseur, partiellement en raison du nombre important d'artefacts présents en surface.

Tableau 17 : Rugosité moyenne des films de SnO₂ obtenus pour différentes épaisseurs.

Échantillon	$t = 155 \text{ nm}$	$t = 345 \text{ nm}$
Rugosité (nm)	0.567	0.964

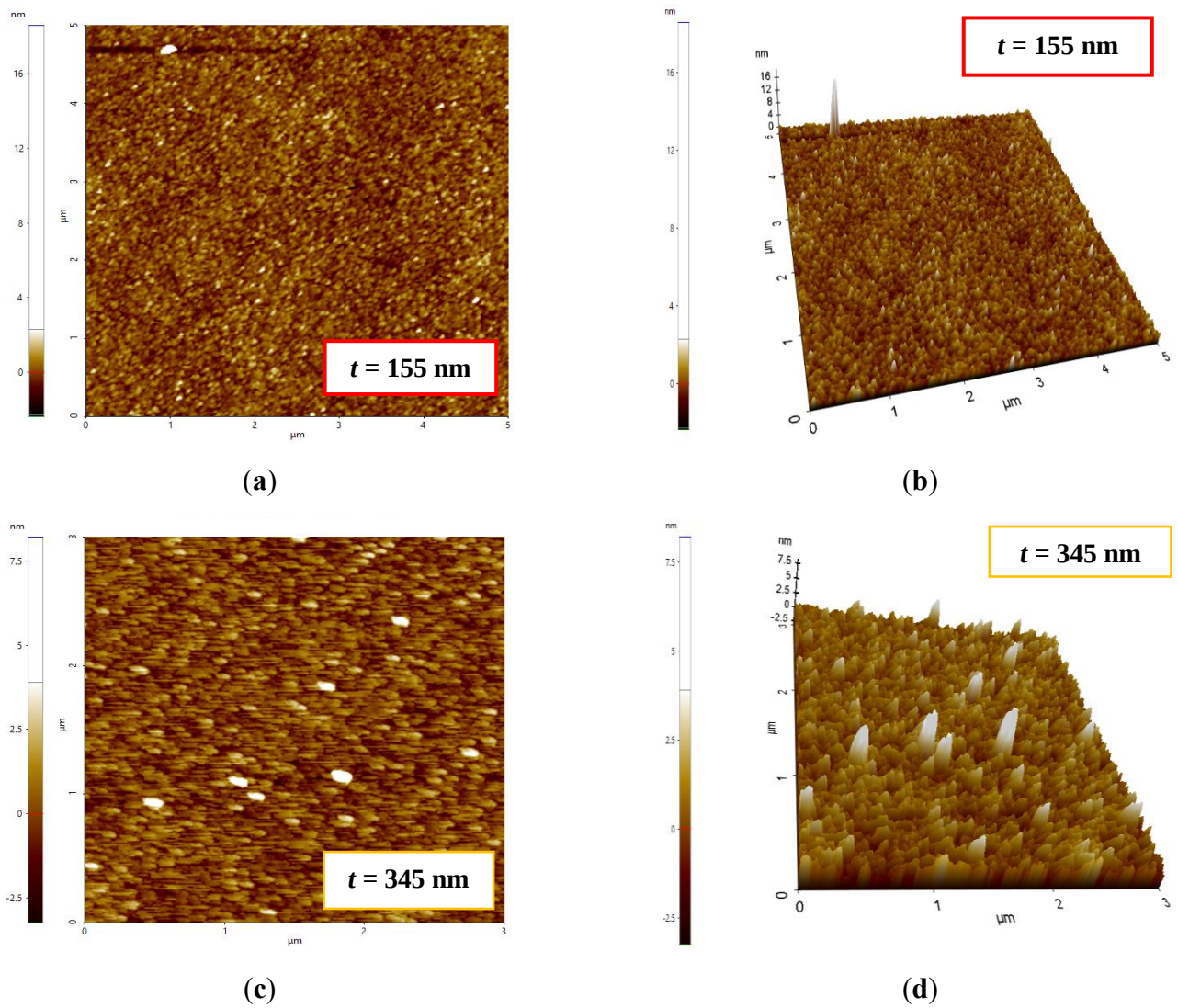


Figure 61 : Images AFM des films de SnO₂ obtenus pour différentes épaisseurs.

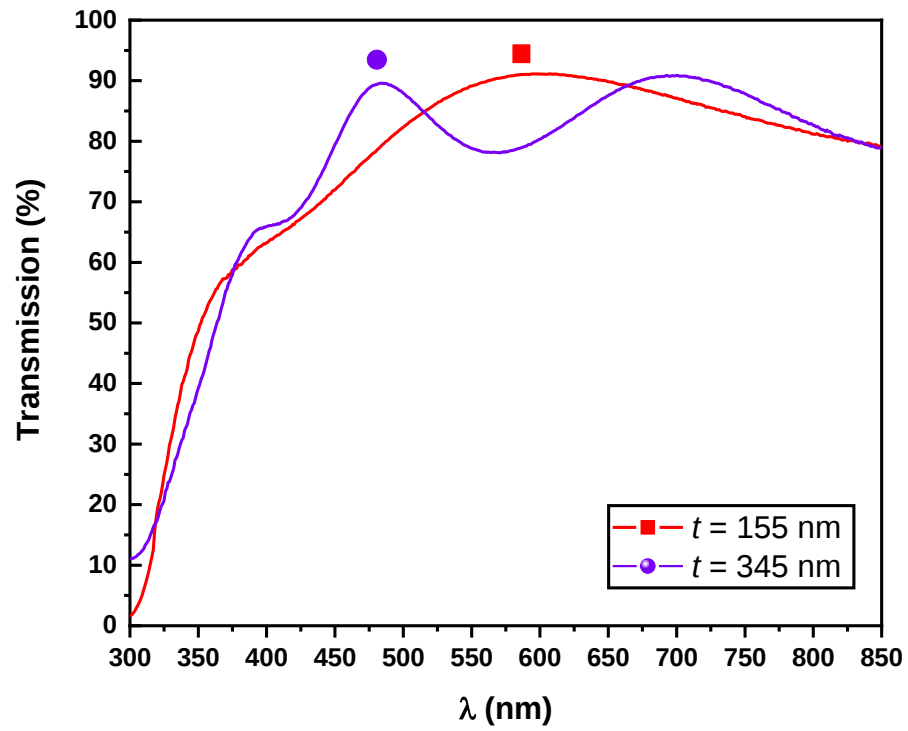
5.2. Propriétés optiques

Les spectres de transmissions des films de SnO_2 sont représentés sur la Figure 62a. La transmission moyenne T_{moy} dans le visible passe de 83.6% à 82.4% avec l'accroissement de l'épaisseur de la couche (Tableau 18). La présence de défauts à la surface d'un film résulte en une diffusion de la lumière. Le nombre important de défauts présents la surface de la couche d'épaisseur $t = 345$ nm entraîne une réduction de la transmission de la couche. Les valeurs du gap optique des films de SnO_2 sont extrapolées à partir des courbes de Tauc représentées sur la Figure 62b et sur la Figure 62c. L'augmentation de l'épaisseur résulte en une diminution du gap optique.

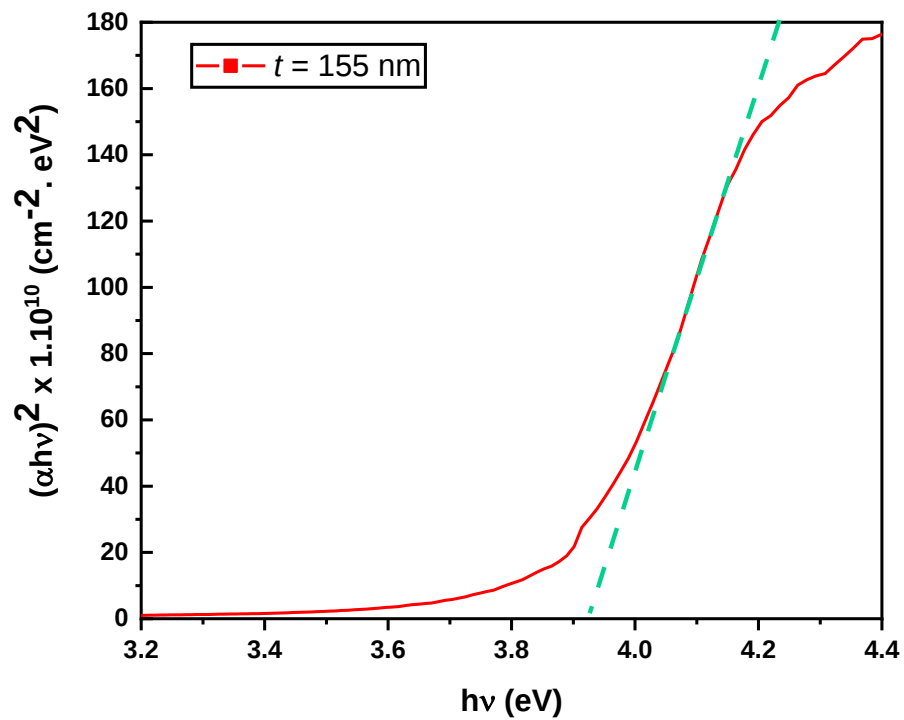
Pour les deux épaisseurs des films étudiés, la transmission moyenne T_{moy} dans le visible (Figure 62a) passe de 83.6% à 82.4% avec l'accroissement de l'épaisseur de la couche (Tableau 18). Il est connu que la présence de défauts à la surface d'un film augmente la diffusion de la lumière. L'étude de la morphologie des films a montré l'existence d'un nombre important de défauts présents sur la surface de la couche d'épaisseur $t = 345$ nm ce qui entraîne une réduction de la transmission de la couche. Les courbes de Tauc représentées dans la Figure 62b et la Figure 63 ont permis de déterminer les valeurs du gap optique qui diminue lorsque l'épaisseur de la couche augmente.

Tableau 18 : Transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO_2 obtenus pour différentes épaisseurs.

Échantillon	$t = 155$ nm	$t = 345$ nm
T_{moy} (%)	83.6	82.4
E_g (eV)	3.86 ± 0.04	3.62 ± 0.02



(a)



(b)

Figure 62 : a) Spectres de transmission des films de SnO₂ obtenus pour différentes épaisseurs et (b, c) les courbes de Tauc correspondant.

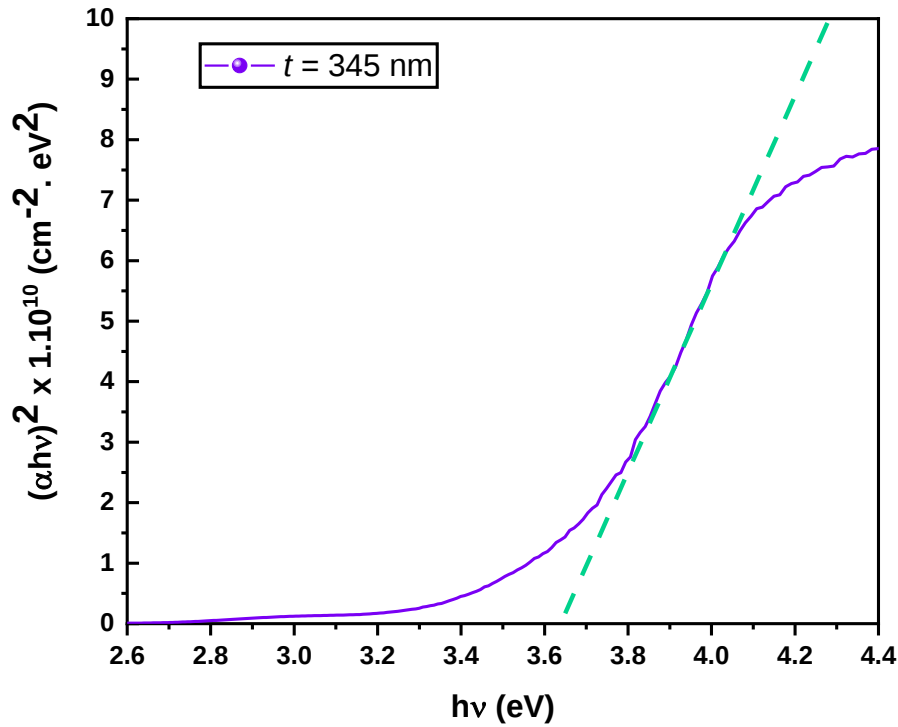


Figure 63 : Courbe de Tauc du film de SnO₂ d'épaisseur 345 nm.

5.3. Propriétés électriques

Le Tableau 19 donne les résultats des propriétés électriques des films de SnO₂ déposés sur substrat de quartz pour différentes épaisseurs. Tous les films présentent une conductivité de type N. L'accroissement de l'épaisseur de la couche entraîne une augmentation de résistivité électrique ρ , cette dernière passant de 4.45×10^{-3} à $5.52 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, ainsi qu'une diminution de la concentration des porteurs de charge qui passe de 6.78×10^{19} à $1.24 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La mobilité des porteurs diminue également passant de 20.7 à $9.1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. La résistivité électrique est supérieure d'un ordre de grandeur par rapport à un substrat commercial d'ITO (Tableau 7). Le facteur de mérite Φ_{TC} (Tableau 19) décroît avec l'accroissement de l'épaisseur. Les valeurs du travail de sortie (WF) obtenues pour les films de SnO₂ pour les deux épaisseurs sont autour de 5 eV en accord avec les valeurs reportées dans la littérature et montrant la nécessité d'une couche interfaciale qui assurera un parfait alignement des niveaux d'énergie.

Tableau 19 : Paramètres électriques (n , ρ , μ), facteur de mérite Φ_{TC} et travail de sortie WF des films de SnO₂ obtenus pour différentes épaisseurs.

Échantillon	n (cm ⁻³)	ρ (Ω.cm)	μ (cm ² /V.s)	Φ_{TC} (Ω ⁻¹)	WF (eV)
$t = 155$ nm	6.78×10^{19}	4.45×10^{-3}	20.7	5.77×10^{-4}	5.02
$t = 345$ nm	4.74×10^{19}	1.20×10^{-2}	11.0	4.15×10^{-4}	4.96

5.4. Conclusion

Le film de SnO₂ ayant une épaisseur $t = 155$ nm présente la résistivité électrique la plus faible, d'une valeur de 4.45×10^{-3} Ω.cm, correspondant à une concentration en porteurs de charge de 6.78×10^{19} cm⁻³. La transmission, le gap optique ainsi que le travail de travail de sortie de cette couche sont similaires aux valeurs relatives au substrat commercial d'ITO. De plus le facteur de mérite pour l'épaisseur $t = 155$ nm est proche de celui de l'ITO, faisant ainsi de cette couche une bonne alternative à celle de l'ITO.

6. Intégration dans les cellules solaires organiques en tant qu'électrode transparente

L'étude des paramètres d'élaboration des films de SnO₂ a permis de définir les conditions optimales de dépôt qui sont indiquées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Paramètres de dépôt utilisés pour l'élaboration des films de SnO₂ intégrés dans les cellules solaires organiques.

Paramètre	Débit de Ar (cm ³ /min)	Débit de O ₂ (cm ³ /min)	Température substrat (°C)	Puissance (W)	Épaisseur (nm)
Valeur optimale	8	3	100	50	155

Les films minces de SnO₂ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron réactive sont employés en tant qu'électrode pour des cellules solaires organiques à structure à hétérojonction volumique, dont le processus d'élaboration est décrit au Chapitre 2. Les applications des cellules solaires organiques varient, et la concentration des couches actives est adaptée à cela. Par conséquent deux concentrations sont étudiées : une concentration de 20 mg/mL et une concentration de 40 mg/mL.

6.1. Intégration des films de SnO_2 dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : PC_{60}BM

6.1.1. Concentration de 20 mg/mL

Les caractéristiques densité de courant tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC_{60}BM ($C = 20 \text{ mg/mL}$) sont présentées sur la Figure 64 et sur la Figure 65. Quant aux performances photovoltaïques des cellules, elles sont résumées dans le Tableau 21.

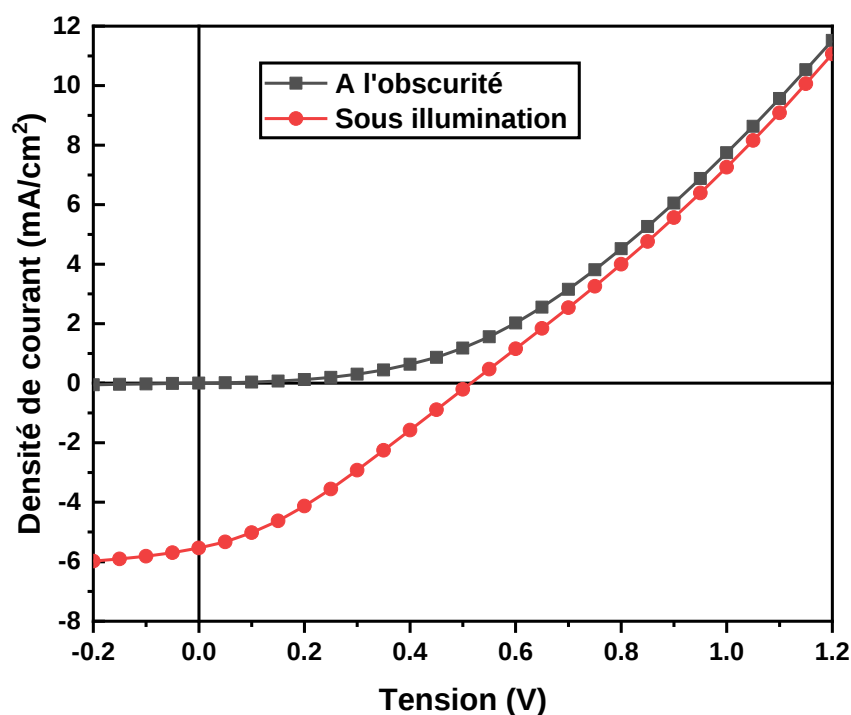


Figure 64 : Caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC_{60}BM ($C = 20 \text{ mg/mL}$) intégrant une électrode de SnO_2 .

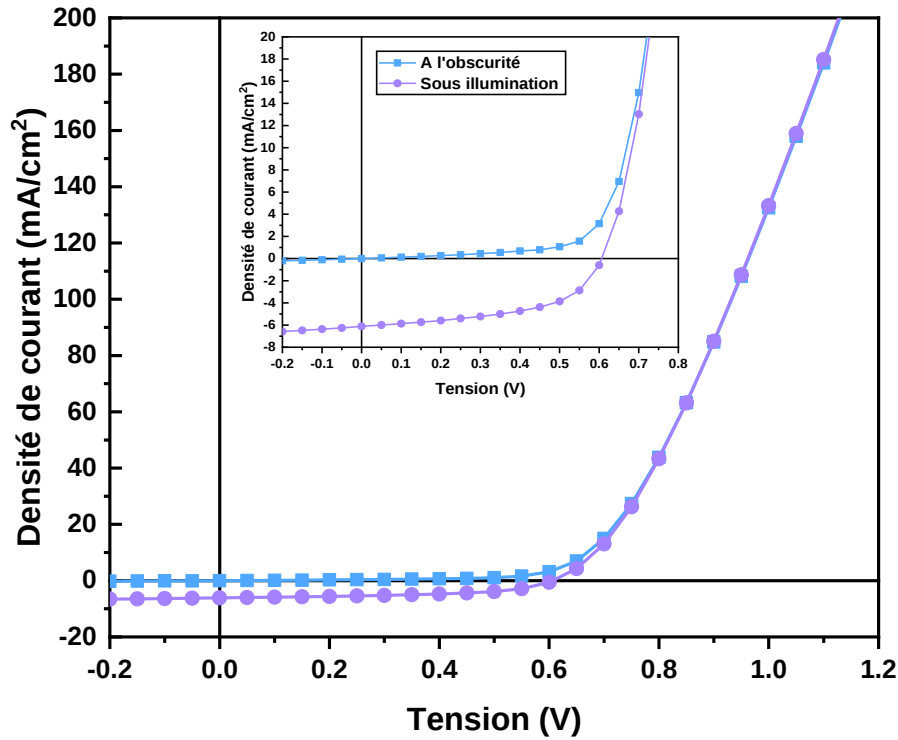


Figure 65 : Caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : $PC_{60}BM$ ($C = 20$ mg/mL) intégrant une électrode d'ITO.

La cellule employant le SnO_2 a une tension en circuit ouvert (V_{CO}) de 515 mV, une densité de courant en court-circuit (J_{CC}) de 5.54 mA/cm², un facteur de forme (FF) de 31.2%, et un rendement de conversion η de 0.89%. Les valeurs du V_{CO} et J_{CC} sont proches des valeurs obtenues avec la cellule de référence, contrairement au facteur de forme et le rendement qui sont beaucoup plus faibles. Ces faibles valeurs peuvent être expliquées par l'impact des résistances série (R_S) et shunt (R_{Sh}) sur les performances d'une cellule photovoltaïque, en plus des propriétés électriques des deux OTCs. La cellule employant le SnO_2 est caractérisée par une résistance R_{Sh} de $4.22 \times 10^2 \Omega \cdot cm^2$ comparée à 6.35×10^3 pour l'ITO signifiant la présence d'un nombre supérieure de shunt de dérivation des charges dans les films de SnO_2 . La densité de dislocation supérieure des couches de SnO_2 ($84.7 \pm 5.1 \cdot 10^2$ lignes/ μm^2 pour le SnO_2 contre $5.51 \pm 0.33 \cdot 10^2$ lignes/ μm^2 pour l'ITO) est en accord avec la remarque précédemment faite sur la résistance shunt. D'autre part, la cellule employant le SnO_2 est caractérisée par une résistance R_S supérieure de deux ordres de grandeur à celle de la cellule employant l'ITO ($5.76 \times 10^2 \Omega \cdot cm^2$ pour le SnO_2 contre $1.78 \Omega \cdot cm^2$ pour l'ITO). Une résistance R_S élevée impacte négativement le facteur de forme d'une cellule photovoltaïque en le réduisant fortement, comme observé pour la cellule utilisant le SnO_2 . Le faible rendement de conversion la cellule basée sur le SnO_2

observé est attribué aux propriétés électriques du SnO_2 plus faibles que celles de l'ITO, en plus des résistances.

Tableau 21 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC_{60}BM ($C = 20$ mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO_2 et b) d'ITO.

Substrat	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm ²)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO_2	515	5.54	1.07×10^{-4}	31.2	0.89	5.76×10^2	4.22×10^2
ITO	606	6.09	2.27×10^{-4}	51.3	1.89	1.78	6.35×10^3

La morphologie des cellules est étudiée au moyen des images en coupe obtenues par MEB (Figure 66). L'ensemble des couches sont correctement déposées et ont une épaisseur homogène et continue.

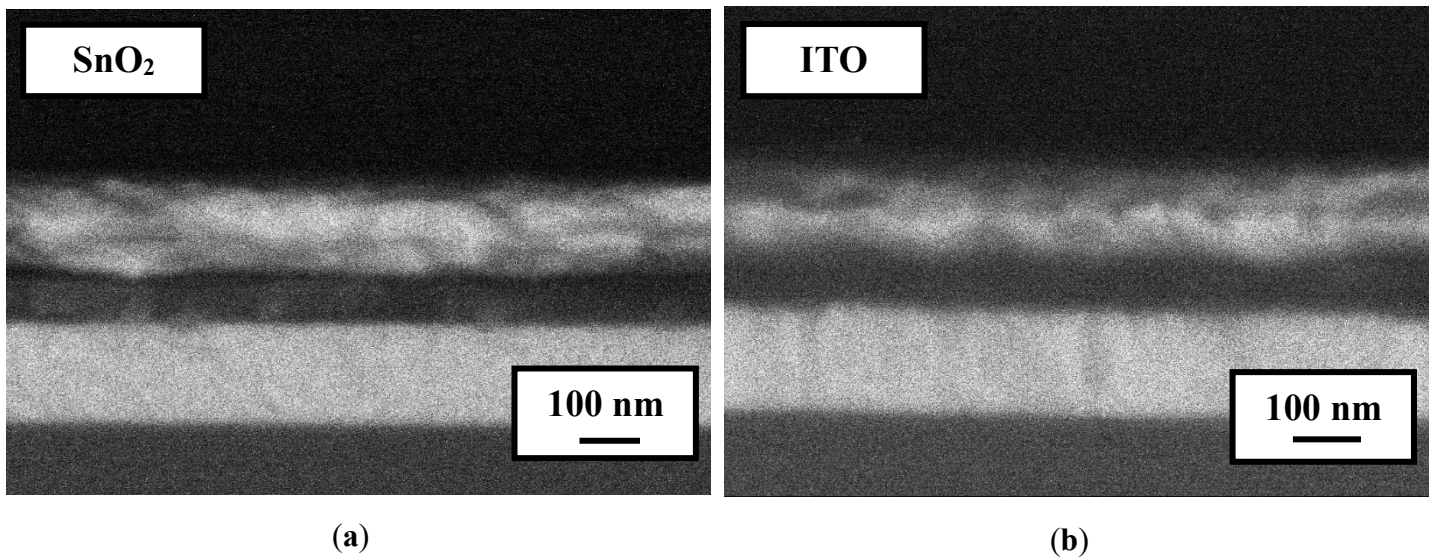
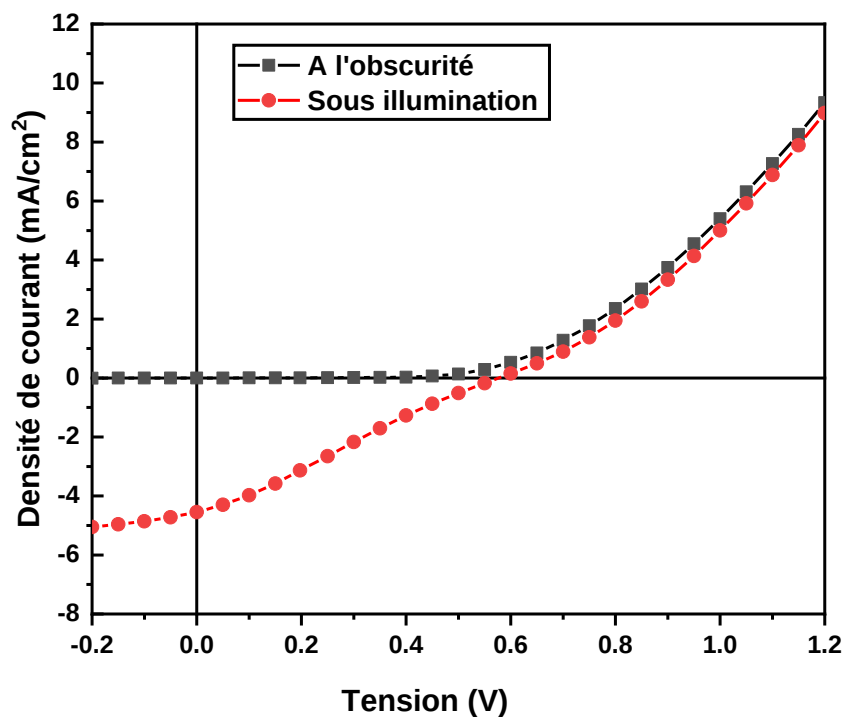


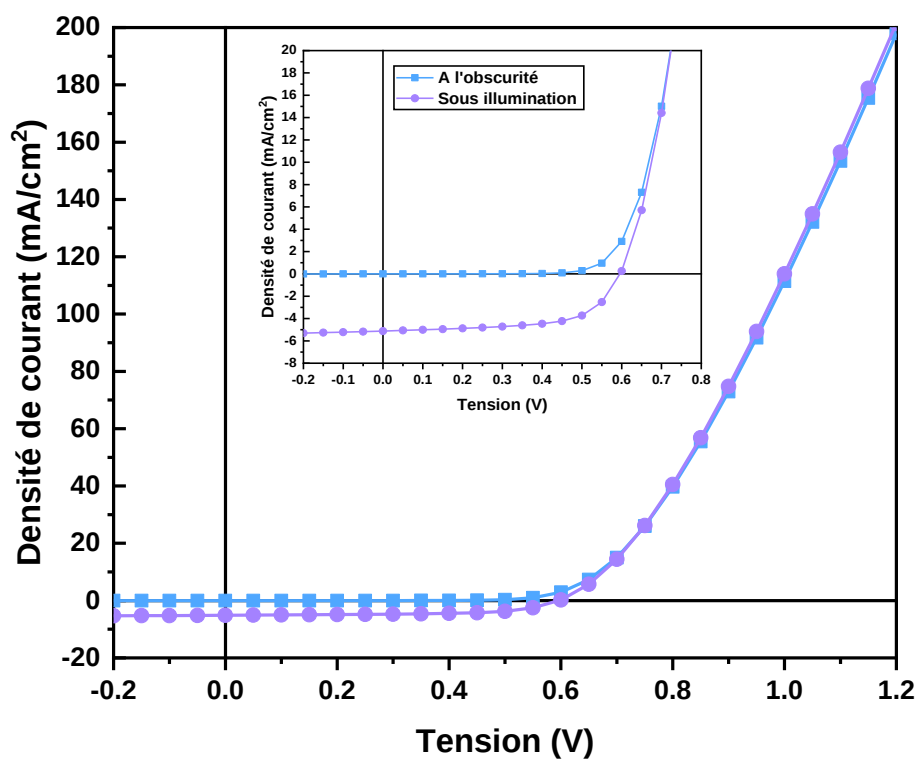
Figure 66 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC_{60}BM ($C = 20$ mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO_2 et b) d'ITO.

6.1.2. Concentration de 40 mg/mL

Sur la Figure 67 sont reportées les caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC_{60}BM ($C = 40$ mg/mL) et les performances photovoltaïques des cellules sont données dans le Tableau 22.



(a)



(b)

Figure 67 : Caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ($C = 40$ mg/mL) intégrant a) une électrode de SnO₂ et b) une électrode d'ITO.

Une tension en circuit ouvert (V_{CO}) de 577 mV, une densité de courant en court-circuit (J_{CC}) de 4.55 mA/cm², un facteur de forme (FF) de 27.4%, et un rendement de conversion η de 0.66% sont obtenus pour la cellule employant le SnO₂. Pour cette concentration les valeurs du V_{CO} et J_{CC} sont proches des valeurs obtenues avec la cellule de référence, alors que le facteur de forme et le rendement qui sont beaucoup plus faibles. Comme précédemment ces faibles valeurs peuvent à nouveau être expliquées par l'impact des résistances série (R_s) et shunt (R_{sh}) sur les performances d'une cellule photovoltaïque, en plus de la différence des propriétés électriques des deux OTCs. La cellule employant le SnO₂ possède une résistance R_{sh} de $4.33 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ inférieure à $1.27 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'ITO ce qui montre la présence d'un nombre supérieur de shunt de dérivation des charges dans les films de SnO₂. De plus, la densité de dislocations supérieure des couches de SnO₂ ($84.7 \pm 5.1 \cdot 10^2$ lignes/ μm^2 pour le SnO₂ contre $5.51 \pm 0.33 \cdot 10^2$ lignes/ μm^2 pour l'ITO) est en accord avec l'écart des valeurs de la résistance shunt dans les deux cellules. D'autre part, la cellule employant le SnO₂ est caractérisée par une résistance R_s supérieure de plus de deux ordres de grandeur à celle de la cellule employant l'ITO ($5.66 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le SnO₂ contre $21.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'ITO). Une résistance R_s élevée diminue le facteur de forme d'une cellule photovoltaïque. Enfin le faible rendement de conversion de la cellule utilisant le SnO₂ peut aussi être attribué aux propriétés électriques du SnO₂ plus faibles que celles de l'ITO, en plus des résistances élevées et une puissance maximale plus faible.

L'examen de la morphologie des cellules à l'aide des images en coupe obtenues par MEB (Figure 68) montre que l'ensemble des couches sont correctement déposées et ont une épaisseur homogène et continue.

Tableau 22 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ($C = 40$ mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO₂ et b) d'ITO.

Substrat	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm ²)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO ₂	577	4.55	7.96×10^{-5}	27.4	0.66	5.66×10^2	4.33×10^2
ITO	595	5.1	2.14×10^{-4}	58.8	1.78	2.11	1.27×10^4

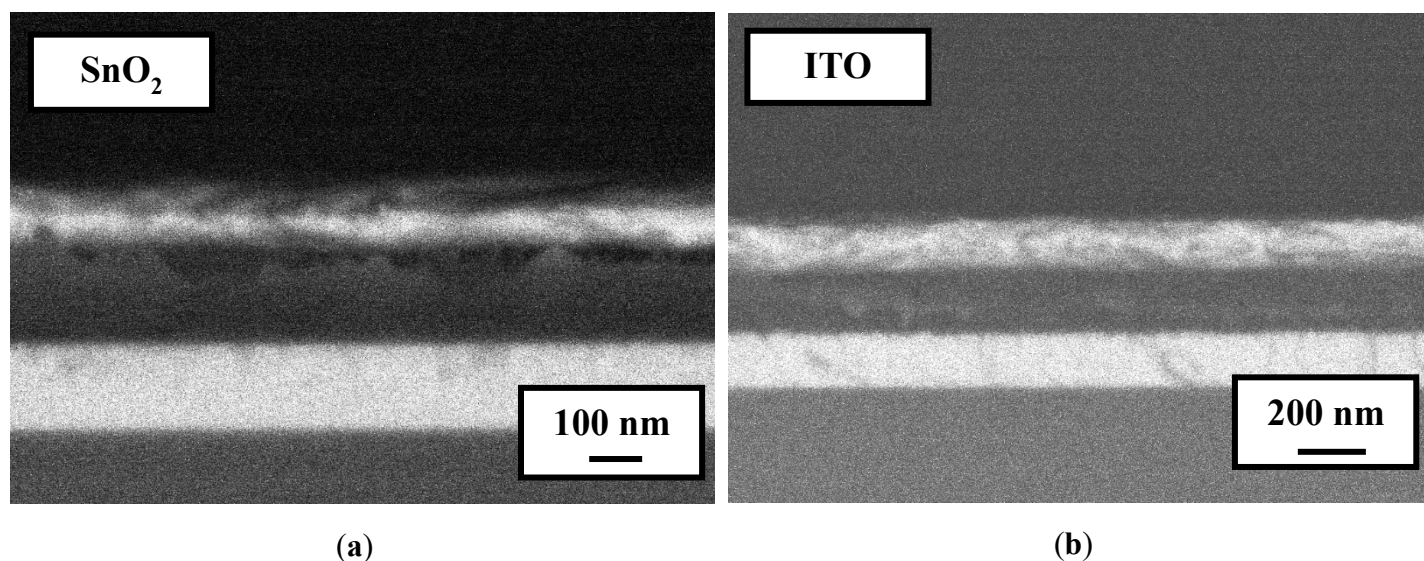
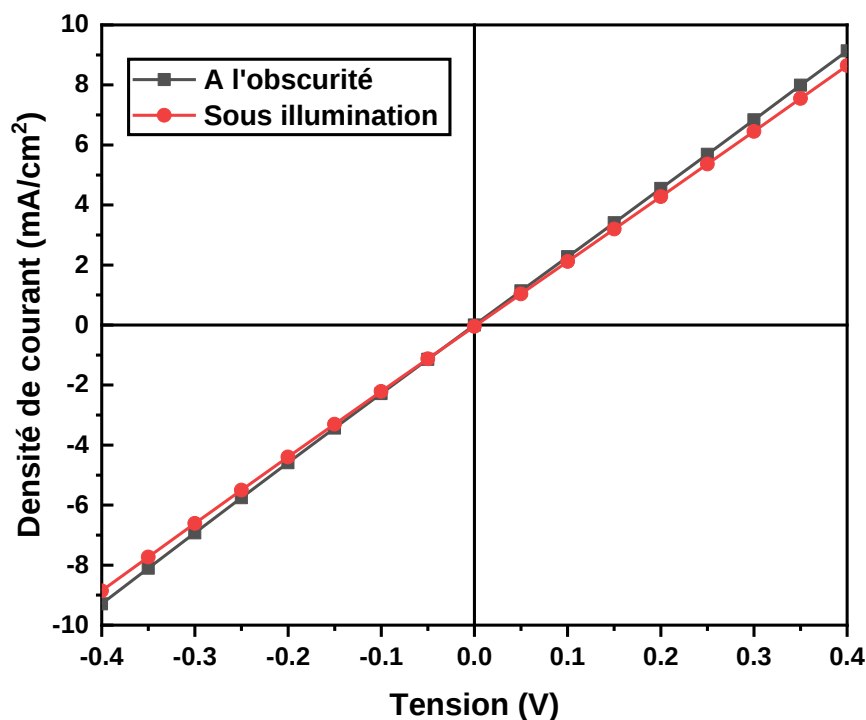


Figure 68 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ($C = 40$ mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO_2 et b) d'ITO.

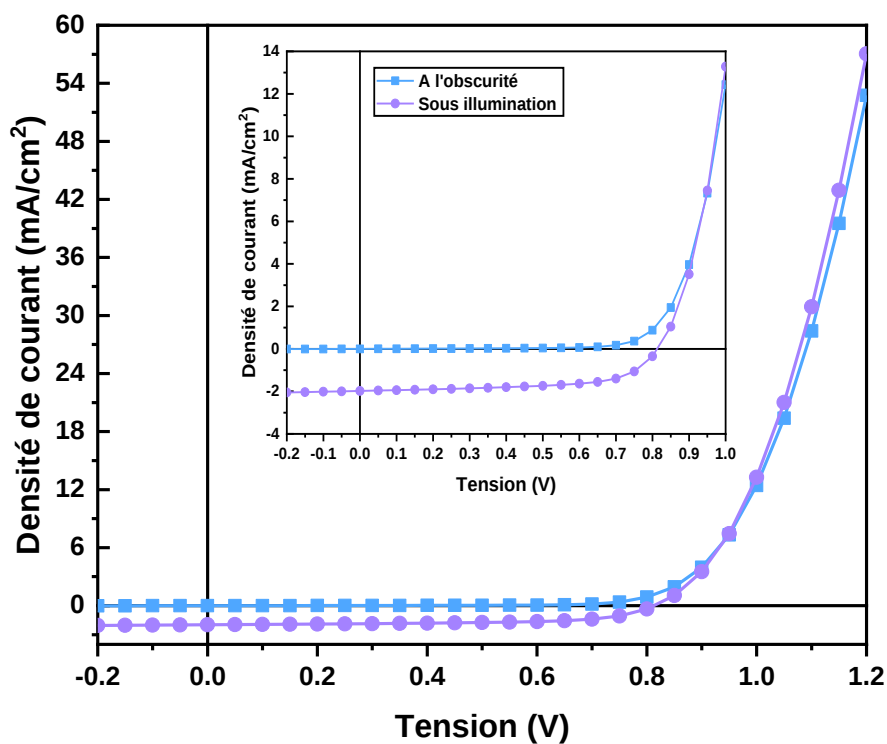
6.2. Intégration des films de SnO_2 dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : ICBA

6.2.1. Concentration de 20 mg/mL

La Figure 69 donnent les caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : ICBA ($C = 20$ mg/mL) alors que les performances photovoltaïques de ces cellules sont résumées dans le Tableau 23.



(a)



(b)

Figure 69 : Caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : ICBA ($C = 20 \text{ mg/mL}$) intégrant a) une électrode de SnO_2 et b) une électrode d'ITO.

La cellule employant le SnO_2 est court-circuitée. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ce phénomène. Un premier facteur peut être une mauvaise gravure des films de SnO_2 . Lors du processus de gravure, une gravure incomplète peut avoir lieu résultant en la présence des résidus de SnO_2 aux régions devant en être dépourvu. Des trous peuvent également apparaître dans la couche de SnO_2 dans le cas où la résine, devant protéger la surface à ne pas graver, cède. Un second facteur à prendre en compte sont les points de rugosité observés aux MEB et à l'AFM qui peuvent être à l'origine de courts-circuits. Enfin un dernier facteur est l'épaisseur de la couche du PEIE. La couche d'interface joue un rôle crucial dans le bon fonctionnement des cellules, si celle-ci est mal déposée cela peut empêcher un fonctionnement convenable des cellules. La morphologie des cellules est étudiée au moyen des images en coupe obtenues par MEB (Figure 70). L'ensemble des couches sont correctement déposées et ont une épaisseur homogène et continue. Aucun souci de déposition visible n'apparaît sur les images MEB. Une reproduction de l'expérience est nécessaire pour déterminer l'origine du court-circuit.

Tableau 23 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : ICBA ($C = 20 \text{ mg/mL}$) intégrant une électrode a) de SnO_2 et b) d'ITO.

Substrat	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm ²)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO_2	-	-	-	-	-	-	-
ITO	813	1.97	1.18×10^{-4}	61.3	1.02	1.96	1.54×10^5

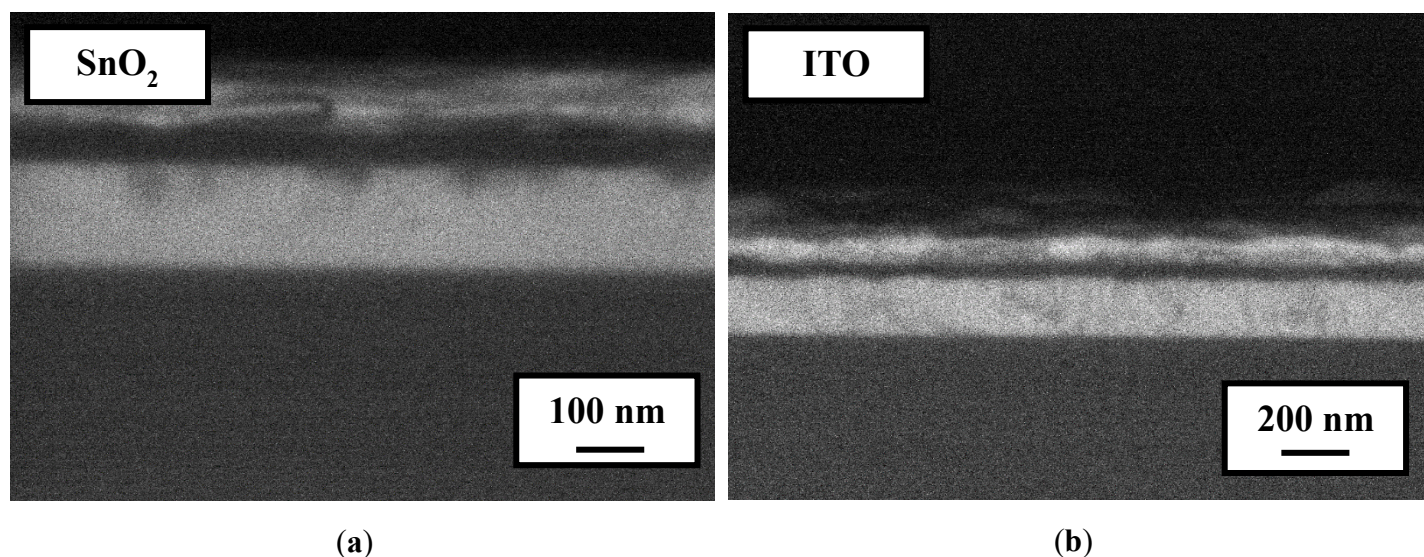


Figure 70 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : ICBA ($C = 20$ mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO₂ et b) d'ITO.

6.2.2. Concentration de 40 mg/mL

Les caractéristiques densité de courant tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : ICBA ($C = 40$ mg/mL) sont présentées sur la Figure 71 et les performances photovoltaïques des cellules sont données dans le Tableau 24.

La cellule employant le SnO₂ est également court-circuitée pour une concentration de 40 mg/mL. Comme dans le cas d'une concentration de 20 mg/mL plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ce phénomène, dont un souci de gravure ou de dépôt d'une des couches. La morphologie des cellules est étudiée au moyen des images en coupe obtenues par MEB (Figure 72). L'ensemble des couches sont correctement déposées et ont une épaisseur homogène et continue pour la cellule utilisant l'ITO. En ce qui concerne la cellule basée sur le SnO₂, l'épaisseur de la couche active paraît irrégulière et l'électrode d'argent paraît avoir un problème d'adhésion. Une reproduction de l'expérience est nécessaire en portant une grande attention au processus de dépôt de l'ETL et la couche active.

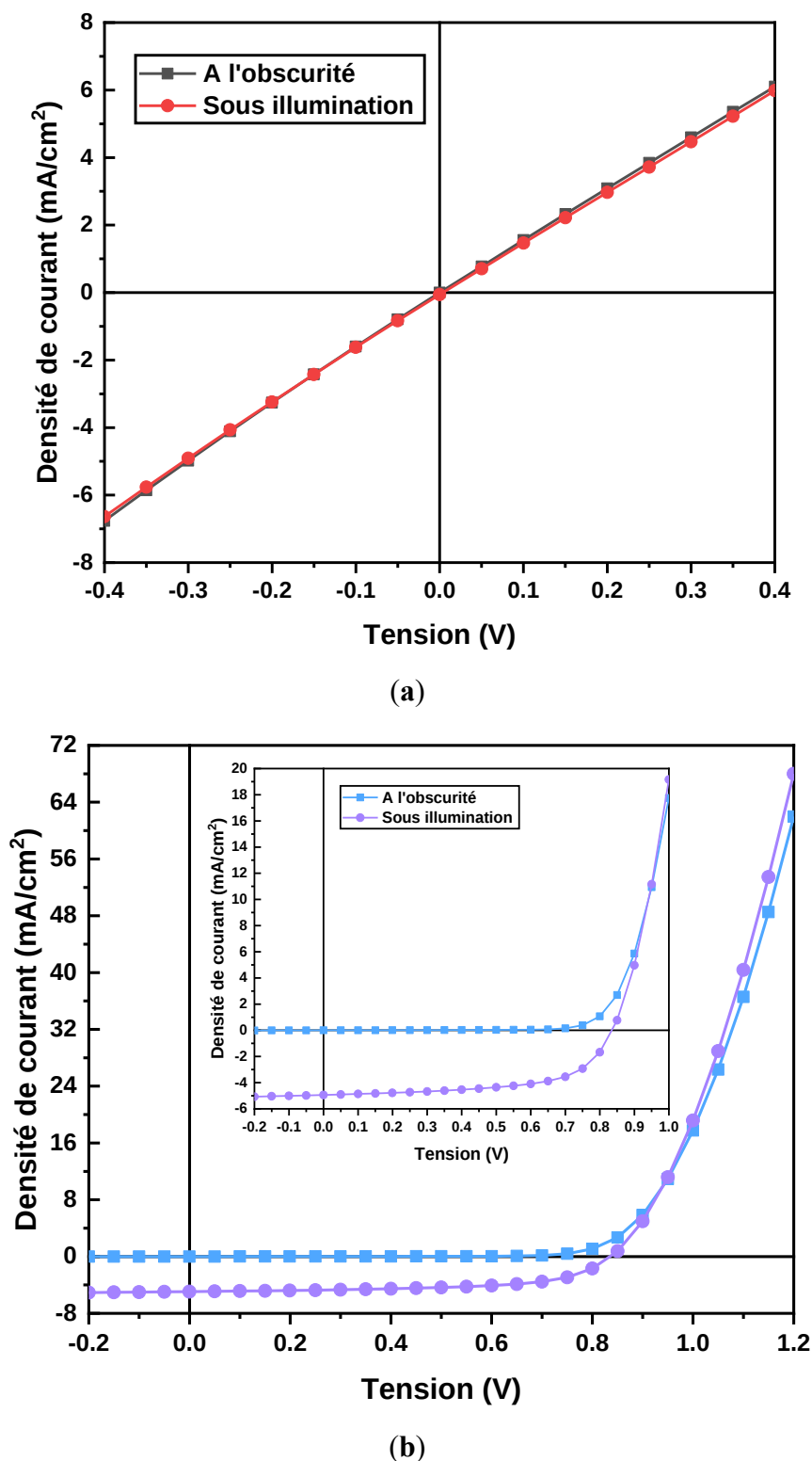


Figure 71 : Caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : ICBA ($C = 40 \text{ mg/mL}$) intégrant une électrode a) de SnO_2 et b) d'ITO.

Tableau 24 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : ICBA ($C = 40$ mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO_2 et b) d'ITO.

Substrat	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm ²)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO_2	-	-	-	-	-	-	-
ITO	834	4.95	2.95×10^{-4}	59.5	2.46	2.13	1.52×10^5

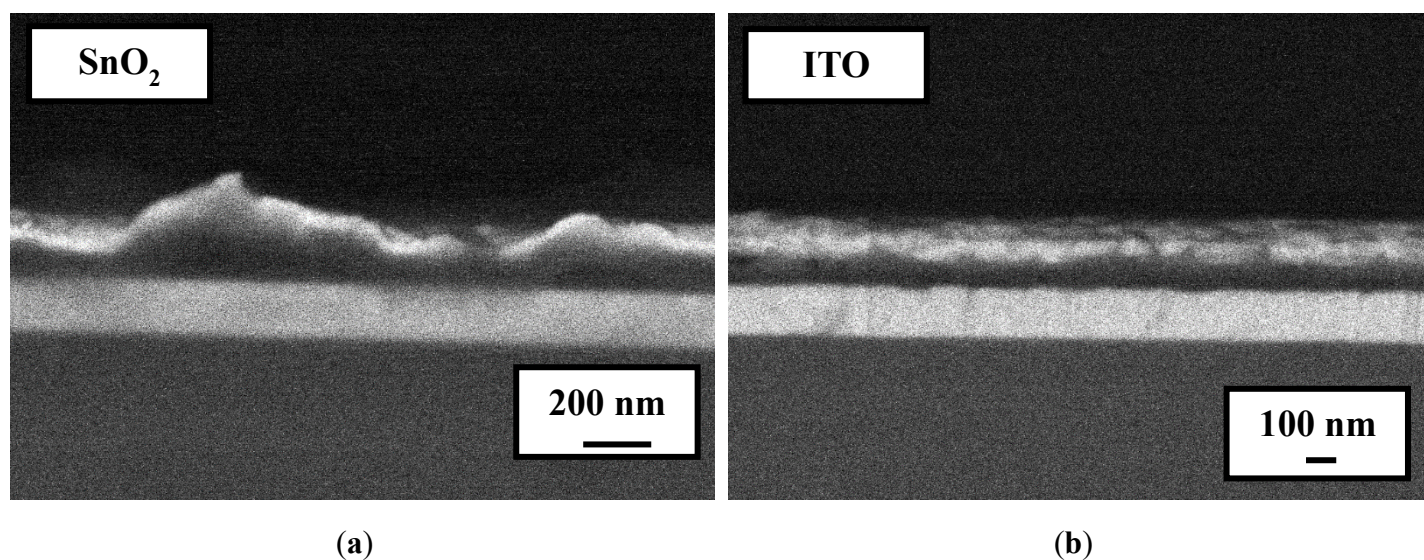


Figure 72 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : ICBA ($C = 40$ mg/mL) intégrant une électrode a) de SnO_2 et b) d'ITO.

7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné les résultats de la détermination des propriétés physiques des couches minces de SnO_2 préparées par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive ainsi que leur intégration dans les cellules photovoltaïques organiques. Cette étude a révélé le rôle important des conditions de préparation, à savoir le débit d'oxygène, la température du substrat et la puissance RF. Nous avons aussi étudié l'influence de l'épaisseur de la couche sur ses propriétés.

De point de vue structurale tous les films non amorphes cristallisent dans une maille tétragonale avec des paramètres de maille légèrement inférieures aux paramètres standards pour le SnO_2 non dopé, en plus la présence d'un pic caractéristique de la phase SnO_x ce qui montre que nos échantillons ne sont pas stœchiométriques.

L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage montre que les couches, dont les surfaces sont quasi-transparentes et réfléchissantes, sont homogènes avec une épaisseur homogène et continue. Pour certains films cristallins, on observe que certains grains sont en forme de V et certains sont occlus. L'analyse AFM met en évidence que les films sont composés de grains de petite taille, avec la présence d'éléments étrangers de plus grande taille et une très faible rugosité.

Les propriétés optiques varient peu avec les paramètres de dépôt puisque la transmission reste supérieure à 80% et la largeur de bande interdite optique varie sensiblement et est en moyenne autour de 3.8 eV. Certaines propriétés des couches peuvent donc être modifiées sans détériorer leurs propriétés optiques.

Contrairement aux propriétés précédentes les grandeurs électriques (résistivité, mobilité, et concentration en porteurs de charge) dépendent fortement des conditions de dépôt vu que la résistivité peut parfois varier de deux ordres de grandeurs avec un minimum de $3.85 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ atteint pour le film élaboré pour un débit en argon de 8 cm³/min, un débit en dioxygène de 2.5 cm³/min, pour une puissance RF de 50 W, à une température du substrat fixée à 100 °C, et pour une épaisseur de 180 nm. On observe que le travail de sortie reste pratiquement constant, autour de 5 eV, nécessitant l'utilisation d'une couche interfaciale qui assurera un parfait alignement des niveaux d'énergie.

Nous avons également constaté qu'une faible épaisseur était plus propice au maintien du compromis transmission-conductivité électrique. L'augmentation de l'épaisseur a permis une nette amélioration de la cristallinité des films aux dépends de la conductivité électrique.

Dans un autre registre, l'intégration des films de SnO₂ dans les cellules photovoltaïques organiques à base du mélange P3HT : PC₆₀BM a été réussi. Le rendement de conversion et le facteur de forme des cellules sont assez faibles, et peuvent être améliorés en travaillant sur les propriétés électriques des films de SnO₂. Les cellules photovoltaïques organiques à base du mélange P3HT : ICBA employant le SnO₂ en tant que OTC ne sont pas fonctionnelles. Une reproduction de ces cellules, en se focalisant sur le processus d'élaboration, devrait permettre de déterminer l'origine de l'absence de conversion photovoltaïque dans ces cellules.

En conclusion les résultats obtenus sont prometteurs vu la qualité des couches synthétisées. Une amélioration des performances des cellules peut être atteinte en améliorant la

conductivité électrique et l'état de surface des films de SnO_2 pour qu'ils puissent remplacer l'ITO dans les cellules photovoltaïques organiques. A noter qu'à notre connaissance aucune étude ne reporte une intégration successive de films de SnO_2 non dopé dans les cellules photovoltaïques organiques.

8. Références

173. Bouras, K. Re-Doped SnO₂ Oxides for Efficient UV-Vis to Infrared Photon Conversion : Application to Solar Cells. thesis, Strasbourg, 2016.
174. Kim, S.E.-K.; Oliver, M. Structural, Electrical, and Optical Properties of Reactively Sputtered SnO₂ Thin Films. *Met. Mater. Int.* **2010**, *16*, 441–446, doi:10.1007/s12540-010-0614-6.
175. Tao, Y.; Zhu, B.; Yang, Y.; Wu, J.; Shi, X. The Structural, Electrical, and Optical Properties of SnO₂ Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering: Influence of Substrate Temperature and O₂ Flow Rate. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *250*, 123129, doi:10.1016/j.matchemphys.2020.123129.
176. Zhu, B.L.; Zhao, X.; Hu, W.C.; Li, T.T.; Wu, J.; Gan, Z.H.; Liu, J.; Zeng, D.W.; Xie, C.S. Structural, Electrical, and Optical Properties of F-Doped SnO or SnO₂ Films Prepared by RF Reactive Magnetron Sputtering at Different Substrate Temperatures and O₂ Fluxes. *J. Alloys Compd.* **2017**, *719*, 429–437, doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.193.
177. Bansal, S.; Pandya, D.K.; Kashyap, S.C.; Haranath, D. Growth Ambient Dependence of Defects, Structural Disorder and Photoluminescence in SnO₂ Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *J. Alloys Compd.* **2014**, *583*, 186–190, doi:10.1016/j.jallcom.2013.08.135.
178. Zhu, B.L.; Yang, Y.T.; Hu, W.C.; Wu, J.; Gan, Z.H.; Liu, J.; Zeng, D.W.; Xie, C.S. Transparent Conductive F-Doped SnO₂ Films Prepared by RF Reactive Magnetron Sputtering at Low Substrate Temperature. *Appl. Phys. A* **2017**, *123*, 217, doi:10.1007/s00339-017-0871-z.
179. Batzill, M.; Diebold, U. The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *79*, 47–154, doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
180. Scherrer, P. Bestimmung Der Größe Und Der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen. **1918**.
181. Williamson, G.K.; Smallman, R.E. III. Dislocation Densities in Some Annealed and Cold-Worked Metals from Measurements on the X-Ray Debye-Scherrer Spectrum. *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.* **1956**, *1*, 34–46, doi:10.1080/14786435608238074.
182. Gorley, P.M.; Khomyak, V.V.; Bilichuk, S.V.; Orletsky, I.G.; Horley, P.P.; Grechko, V.O. SnO₂ Films: Formation, Electrical and Optical Properties. *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, *118*, 160–163, doi:10.1016/j.mseb.2004.12.026.

183. Minami, T.; Nanto, H.; Takata, S. Highly Conducting and Transparent SnO₂ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering on Low-Temperature Substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L287, doi:10.1143/JJAP.27.L287.
184. Alhuthali, A.; El-Nahass, M.M.; Atta, A.A.; Abd El-Raheem, M.M.; Elsabawy, K.M.; Hassanien, A.M. Study of Topological Morphology and Optical Properties of SnO₂ Thin Films Deposited by RF Sputtering Technique. *J. Lumin.* **2015**, 158, 165–171, doi:10.1016/j.jlumin.2014.09.044.
185. *Amorphous and Liquid Semiconductors*; Tauc, J., Ed.; Springer US, 1974; ISBN 978-1-4615-8707-1.
186. Yang, W.; Yu, S.; Zhang, Y.; Zhang, W. Properties of Sb-Doped SnO₂ Transparent Conductive Thin Films Deposited by Radio-Frequency Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **2013**, 542, 285–288, doi:10.1016/j.tsf.2013.06.077.
187. Ferreira, M.; Loureiro, J.; Nogueira, A.; Rodrigues, A.; Martins, R.; Ferreira, I. SnO₂ Thin Film Oxides Produced by Rf Sputtering for Transparent Thermoelectric Devices. *Mater. Today Proc.* **2015**, 2, 647–653, doi:10.1016/j.matpr.2015.05.090.
188. Goodchild, R.G.; Webb, J.B.; Williams, D.F. Electrical Properties of Highly Conducting and Transparent Thin Films of Magnetron Sputtered SnO₂. *J. Appl. Phys.* **1985**, 57, 2308–2310, doi:10.1063/1.334331.
189. Bansal, S.; Pandya, D.K.; Kashyap, S.C. Charge Transport Mechanism in High Conductivity Undoped Tin Oxide Thin Films Deposited by Reactive Sputtering. *Thin Solid Films* **2012**, 524, 30–34, doi:10.1016/j.tsf.2012.09.062.
190. Wang, Y.; Ma, J.; Ji, F.; Yu, X.; Ma, H. Structural and Photoluminescence Characters of SnO₂:Sb Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *J. Lumin.* **2005**, 114, 71–76, doi:10.1016/j.jlumin.2004.12.003.
191. Beensh-Marchwicka, G.; Król-Stępniewska, L.; Misiuk, A. High Temperature Oxidized SnO₂ Films Prepared by Reactive Sputtering. *Act. Passive Electron. Compon.* **1987**, 12, 191–200, doi:10.1155/1987/49720.
192. Kim, I.H.; Ko, J.H.; Kim, D.; Lee, K.S.; Lee, T.S.; Jeong, J. -h.; Cheong, B.; Baik, Y.-J.; Kim, W.M. Scattering Mechanism of Transparent Conducting Tin Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **2006**, 515, 2475–2480, doi:10.1016/j.tsf.2006.07.020.
193. Hamzaoui, S.; Adnane, M. Effects of Temperature and r.f. Power Sputtering on Electrical and Optical Properties of SnO₂. *Appl. Energy* **2000**, 65, 19–28, doi:10.1016/S0306-2619(99)00045-8.

Chapitre 4. Élaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'étain non dopé et dopé préparés par voie sol-gel

1. Introduction

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO_2 non dopé et dopé sont étudiées. Trois dopants sont considérés : l'antimoine, l'indium et le germanium. Les films sont élaborés à partir de solutions sol-gel. Une fois la viabilité de ces films en tant que OTC est déterminée, les films de SnO_2 sont intégrés dans les cellules solaires organiques et les performances photovoltaïques des cellules sont évaluées.

Le choix des dopants a été motivé par un ensemble de facteurs. L'antimoine possède deux états d'oxydation : +3 et +5. Pour des faibles concentrations de dopage l'état d'oxydation +5 est prédominant et l'ion Sb^{+5} possède un rayon ionique (0.74 Å) proche de celui de l'ion Sn^{4+} (0.71 Å), ce qui facilite l'insertion des ions d'antimoine dans la structure du SnO_2 [194]. Plusieurs études ont montré que le dopage à l'antimoine résulte en des films de type N, présentant une bonne conductivité [195].

En ce qui concerne l'indium, il possède un rayon ionique de 0.84 Å, certes supérieure à celui des ions Sn^{4+} mais tout de même successif selon les études présentes dans la littérature. En fonction du ratio de dopage les films peuvent être de nature N ou P [196].

Enfin, le germanium a été sélectionné pour son rayon ionique faible (0.53 Å) et en raison de l'absence de toute étude sur ce dopant. Pour l'ensemble des dopants, deux types de films sont étudiés : des films monocouches et des films multicouches. Plusieurs études notent la présence de trous ou fissures dans les films monocouches réalisés par la voie sol-gel. Pour pallier cet éventuel problème, l'étude des films bicouches est également entreprise. A noter que pour l'analyse par diffraction des rayons X, les films de SnO_2 déposés sur SiO_2 et non sur verre sont analysés en raison d'un souci de calibration. Les épaisseurs des films sont déterminées à partir des images MEB des coupes transversales des films, les marches pour la mesure par profilométrie étant irrégulières, même en utilisant un scotch Kapton pour délimiter les zones de dépôt.

2. Étude des propriétés des films d'oxyde d'étain dopé et non dopé à l'antimoine pour une concentration de 0.50 mol/L et 0.75 mol/L

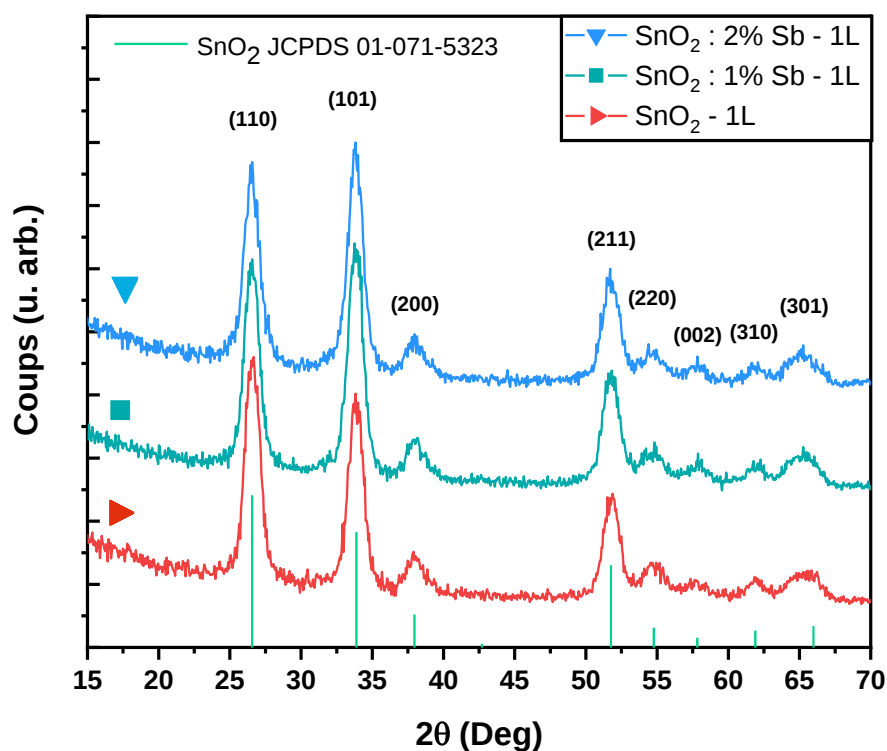
L'étude présentée dans ce paragraphe porte sur les films de SnO_2 avec l'antimoine en tant que dopant. Les solutions à partir desquelles les films de SnO_2 non dopé et dopé sont réalisés ont une concentration de 0.50 mol/L et 0.75 mol/L. Deux concentrations sont étudiées dans le but de déterminer si une concentration supérieure permettra d'améliorer les propriétés électriques des films. Les pourcentages de dopage ont été fixés pour tous les échantillons à 0, 1 et 2 en pourcentage molaire dans les solutions.

2.1. Propriétés structurales et morphologiques

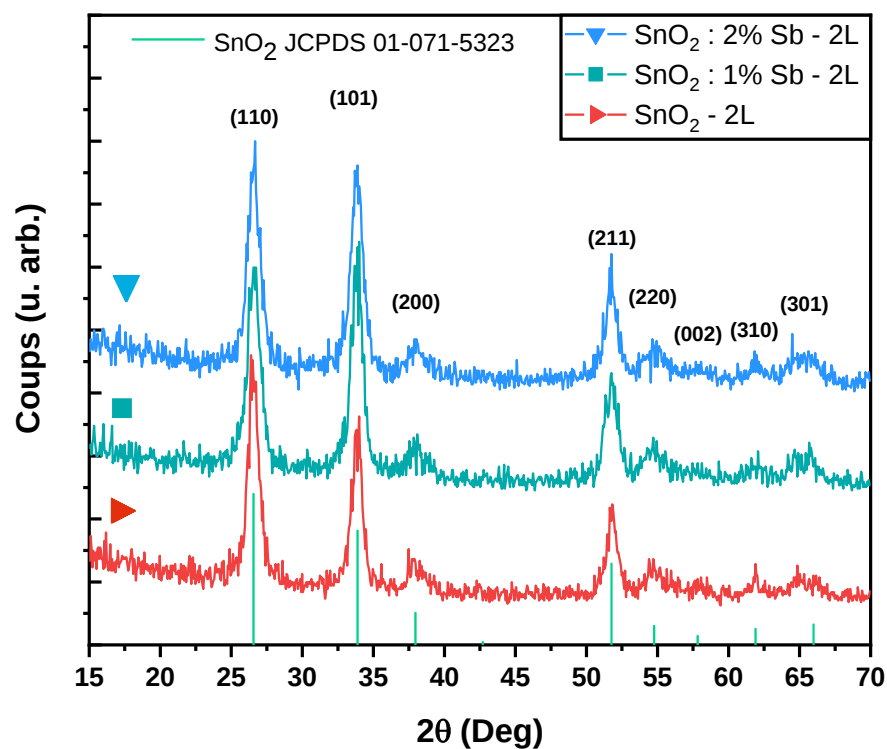
2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des films monocouches et bicouches de SnO_2 , non dopé et dopé à l'antimoine et déposés sur SiO_2 , pour les deux concentrations sont présentés sur la Figure 73 et sur la Figure 74. L'ensemble des pics de diffraction observés correspondent au SnO_2 cassitérite de structure tétragonale (fiche JCPDS n° 01-071-5323). Aucun pic caractéristique de l'antimoine ou une forme secondaire de l'antimoine ou de l'étain n'est présent, indiquant donc une bonne insertion du dopant dans la structure du SnO_2 . Les pics (200), (220), (002), (310) et (301) sont moins bien définis sur les diffractogrammes des films bicouches pour la concentration de 0.75 mol/L, comparé à ceux des films monocouches, ce qui indique une dégradation de la cristallinité des films.

Les paramètres de mailles pour l'ensemble des échantillons ont été déterminés à l'aide de l'équation 3.1 et les résultats sont résumés dans le Tableau 25 et dans le Tableau 26. Les paramètres de maille a , et c sont légèrement inférieurs aux paramètres standards $a = 4.737 \text{ \AA}$, $c = 3.185 \text{ \AA}$ présents dans la littérature [179] (fiche JCPDS n° 01-071-5323). En tenant compte de l'incertitude sur les valeurs on peut affirmer que la variation des paramètres de maille avec l'augmentation du pourcentage en dopant est négligeable. Les paramètres de mailles des films monocouches élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L sont semblables à ceux des films monocouches élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L et ont la même évolution en fonction du dopage.

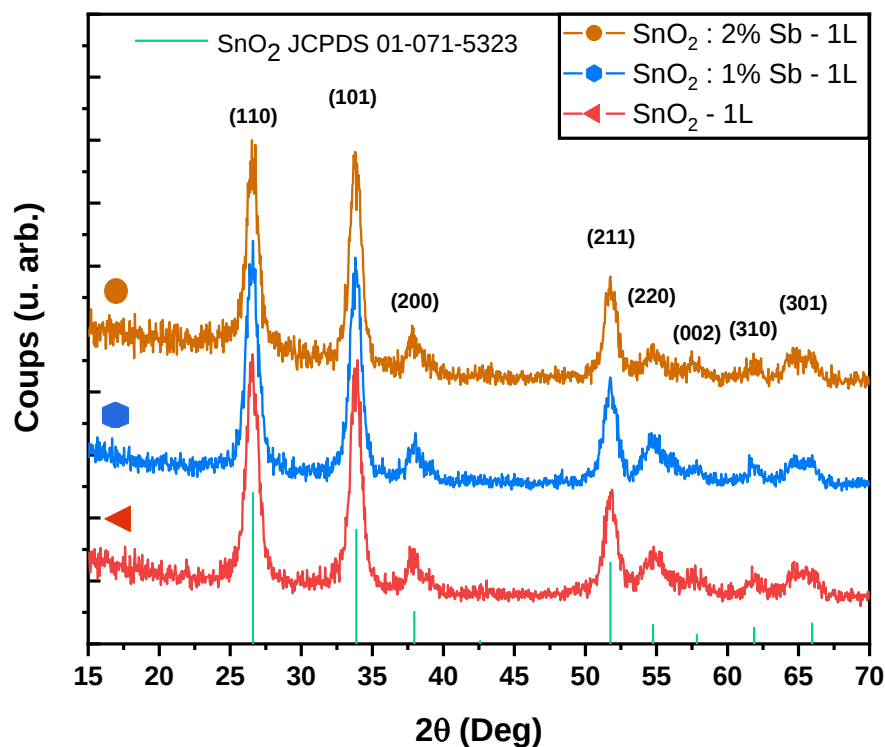


(a)

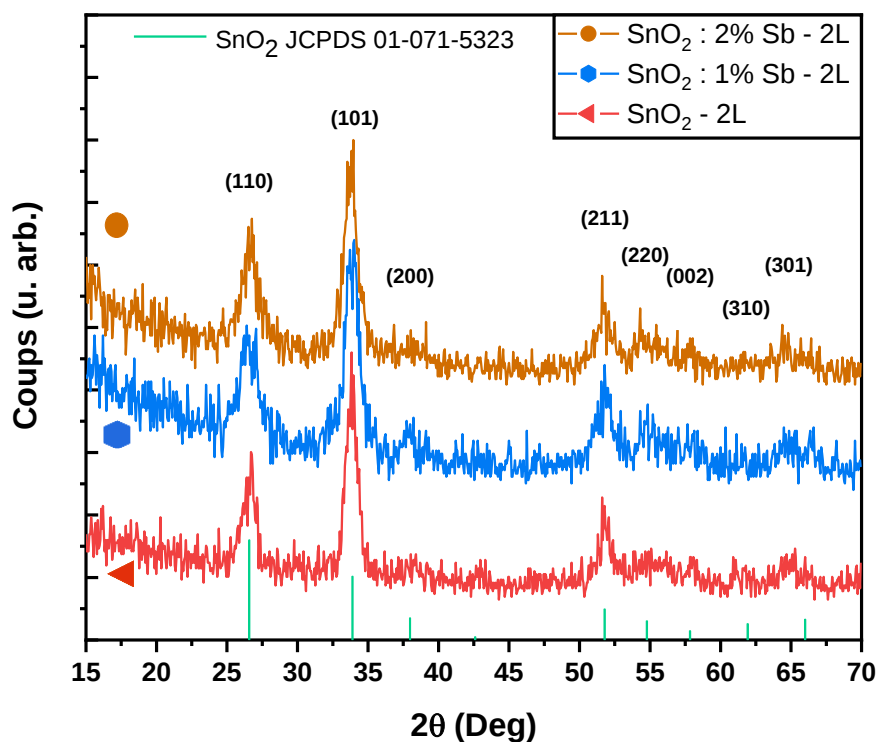


(b)

Figure 73 : Diffractogrammes des films a) monocouches et b) bicouches de SnO_2 dopé à l'antimoine (SnO_2 : Sb) et élaboré à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L. Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.



(a)



(b)

Figure 74 : Diffractogrammes des films a) monocouches et b) bicouches de SnO_2 dopé à l'antimoine (SnO_2 : Sb) et élaboré à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L. Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.

La taille moyenne des cristallites D est estimée pour l'ensemble des échantillons grâce à l'équation 3.2 et les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 25 et dans le Tableau 26. La taille moyenne des cristallites D diminue légèrement avec l'augmentation du pourcentage en dopant. Plusieurs études ont constaté un élargissement des pics avec l'augmentation du pourcentage en dopant, résultant en une diminution significative de la taille moyenne des cristallites [125,194,195,197]. Dans notre cas, l'élargissement constaté est minime, d'où la faible variation de la taille moyenne des cristallites. D'autre part la taille moyenne des cristallites est supérieure dans le cas des films bicouches, comparé aux films monocouches. La taille moyenne des cristallites des films monocouches élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L est supérieure à celle des films monocouches élaborés à partir des solutions de concentration 0.5 mol/L. De plus, la taille moyenne des cristallites est inférieure dans le cas des films bicouches, comparée aux films monocouches. Ces deux résultats sont dus à la dégradation de la cristallinité des films.

La quantité de défauts présents dans les films élaborés est estimée au moyen de la densité de dislocation δ , définie par l'équation 3.3, et dont les valeurs sont reportées dans le Tableau 25 et dans le Tableau 26. La diminution de la taille moyenne des cristallites D entraîne une augmentation de δ , indiquant donc un accroissement du nombre de défauts présents dans les films de SnO₂ non dopé et dopé. Néanmoins la densité de dislocation pour les films bicouches est inférieure à celle des films monocouches, indiquant donc une présence en nombre inférieur de défauts (vrai uniquement pour 0.5 mol/L). Par comparaison avec un substrat commercial d'ITO (Tableau 25), les valeurs de δ pour les films de SnO₂ non dopé et dopé sont supérieures.

Tableau 25 : Paramètres du réseau a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films monocouches et bicouches de SnO_2 dopé à l'antimoine (SnO_2 : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L et de l'ITO.

Échantillon	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)	δ (10 ² lignes/μm ²)
$\text{SnO}_2 - 1\text{L}$	4.630 ± 0.003	3.084 ± 0.049	66.09 ± 0.85	6.57 ± 2.0	232 ± 14
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	4.632 ± 0.011	3.110 ± 0.013	66.73 ± 0.34	6.56 ± 2.0	233 ± 14
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	4.635 ± 0.007	3.110 ± 0.013	66.81 ± 0.28	6.28 ± 1.9	254 ± 16
ITO	10.173 ± 0.001	10.173 ± 0.001	1052.80 ± 0.31	42.6 ± 1.3	5.51 ± 0.33
$\text{SnO}_2 - 2\text{L}$	4.631 ± 0.007	3.108 ± 0.011	66.67 ± 0.25	8.81 ± 2.6	129 ± 8
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	4.632 ± 0.002	3.118 ± 0.001	66.90 ± 0.04	7.82 ± 2.3	164 ± 10
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	4.628 ± 0.006	3.119 ± 0.001	66.80 ± 0.13	7.57 ± 2.3	175 ± 11

Tableau 26 : Paramètres du réseau a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films bicouches de SnO_2 dopé à l'antimoine (SnO_2 : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L.

Échantillon	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)	δ (10 ² lignes/μm ²)
$\text{SnO}_2 - 1\text{L}$	4.633 ± 0.008	3.111 ± 0.010	66.75 ± 0.25	8.47 ± 2.5	139 ± 9
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	4.632 ± 0.010	3.112 ± 0.009	66.77 ± 0.28	8.18 ± 2.5	149 ± 9
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	4.634 ± 0.004	3.113 ± 0.011	66.85 ± 0.21	7.98 ± 2.4	157 ± 10
$\text{SnO}_2 - 2\text{L}$	4.634 ± 0.004	3.119 ± 0.013	66.97 ± 0.29	8.22 ± 2.5	148 ± 9
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	4.645 ± 0.008	3.112 ± 0.017	67.13 ± 0.38	7.03 ± 2.1	203 ± 13
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	4.625 ± 0.011	3.129 ± 0.003	68.95 ± 0.06	7.06 ± 2.1	201 ± 12

2.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'ensemble des films élaborés sont quasi-transparents, avec une surface réfléchissante caractéristique des films de SnO_2 [182]. Les images en surface et en coupe des films de SnO_2 non dopé et dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L sont données sur la Figure 75 et sur la Figure 76 ; et les images en surface et en coupe des films de SnO_2 non dopé et dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L sont données sur la Figure 77 et sur la Figure 78. Les films sont homogènes en surface. La taille moyenne des cristallites étant très faible pour l'ensemble des films, les grains n'apparaissent pas clairement sur les images en surface obtenues grâce au MEB, à l'exception des rares éléments contaminant la surface des échantillons que l'on arrive à voir plus distinctement. Les images en coupe permettent d'affirmer que les films ont une épaisseur homogène et continue. On observe que les grains ont une forme sphérique. Lors de précédents essais des fissures étaient présentes sur l'ensemble de la couche. J. P. Chatelon et al [198] attribue ce phénomène à une rampe en température du recuit trop élevé. Par conséquent la rampe en température a été réduite de $3^\circ\text{C} / \text{min}$ à $0.5^\circ\text{C} / \text{min}$ résultant en la disparition des fissures. Néanmoins on constate la présence de quelques trous dus à l'évaporation des solvants. Pour les bicouches aucune différenciation entre la première couche déposée et la seconde couche déposée ne peut être faite indiquant ainsi une cristallisation correcte des bicouches lors du recuit final à 600°C . On constate toujours la présence de quelques trous comme pour les monocouches.

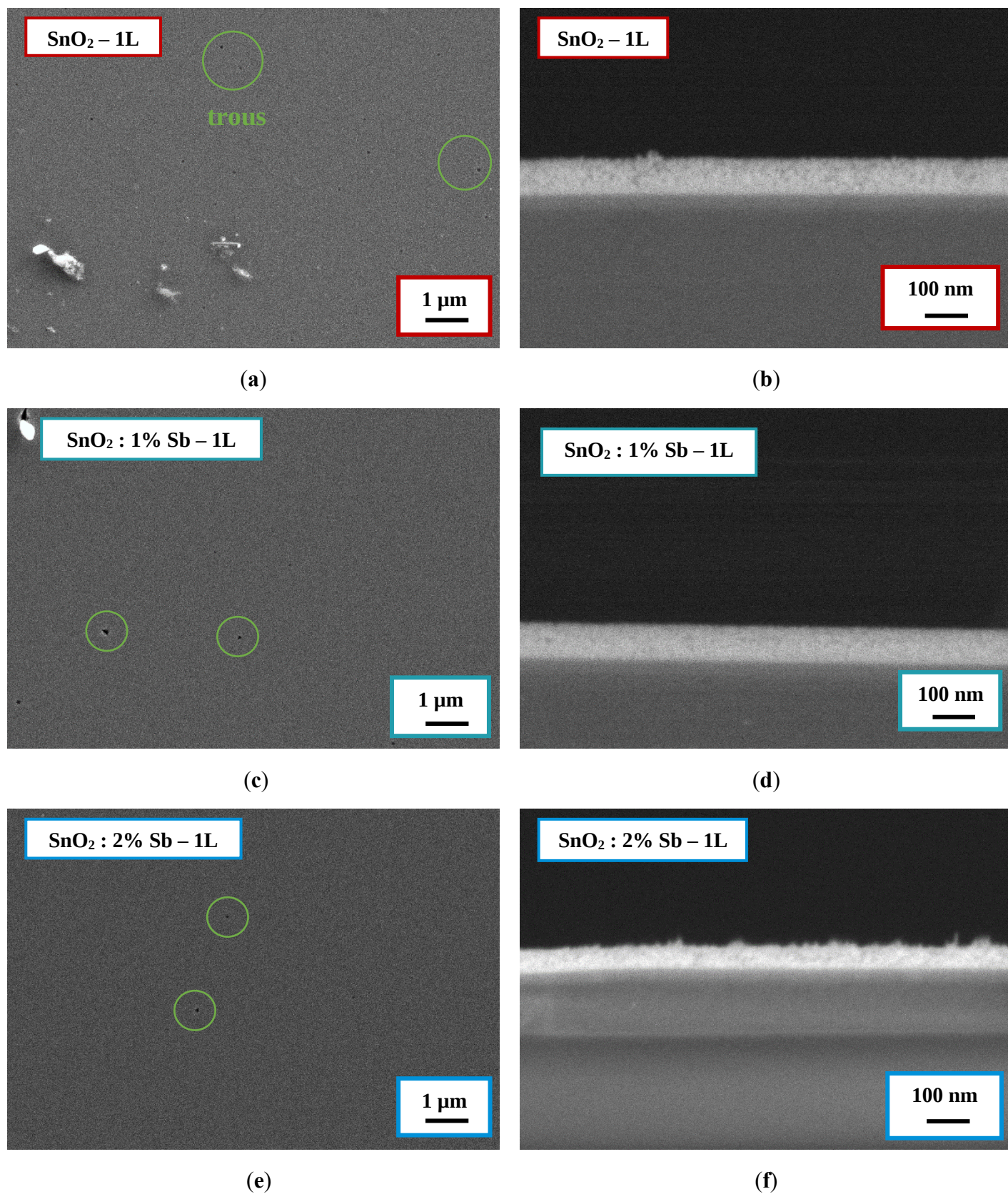


Figure 75 : Images MEB en surface et en coupe des films monocouches de SnO_2 dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration $0.50\ \text{mol/L}$.

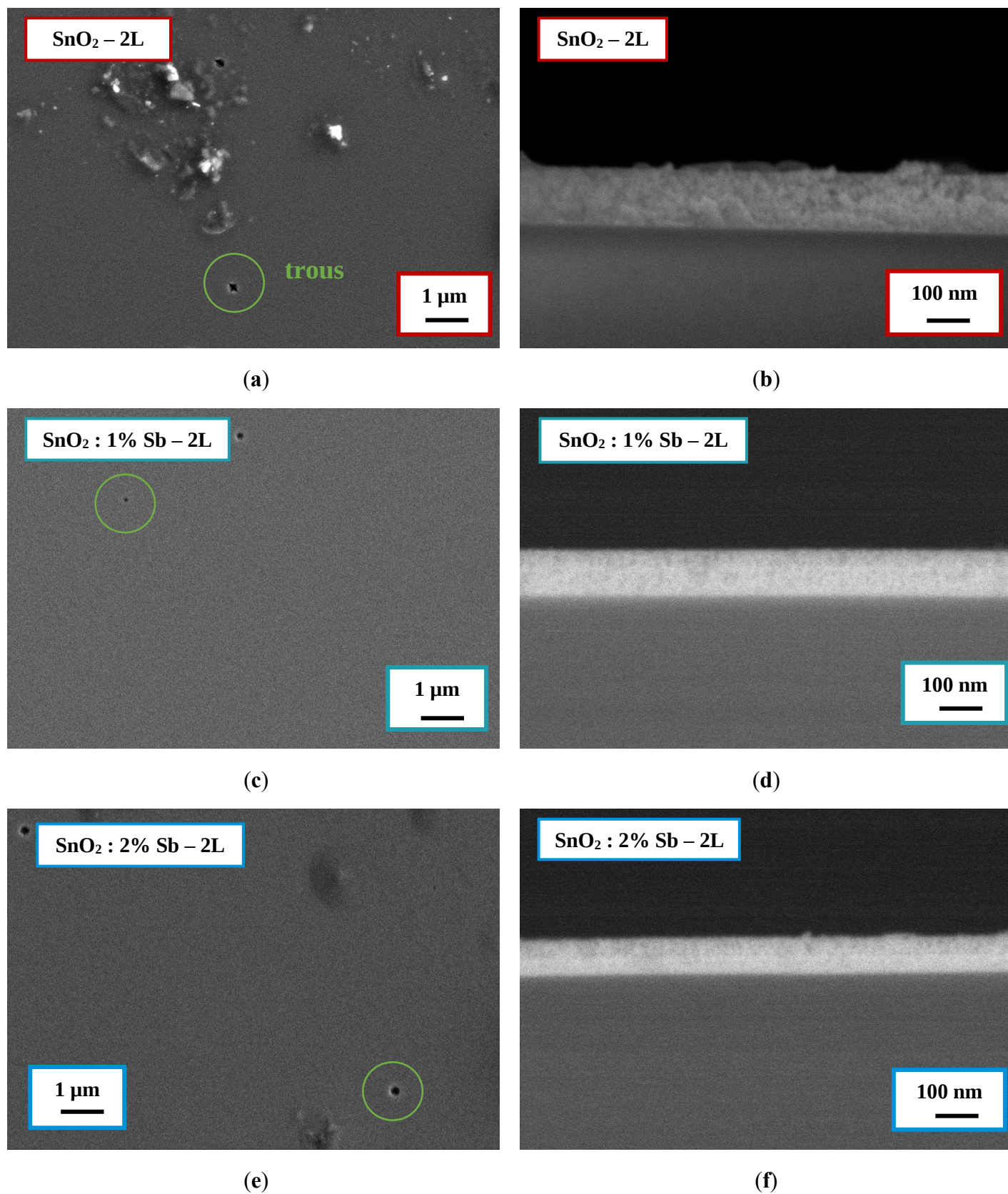


Figure 76 : Images MEB en surface et en coupe des films bicouches de SnO₂ dopé à l'antimoine (SnO₂ : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L.

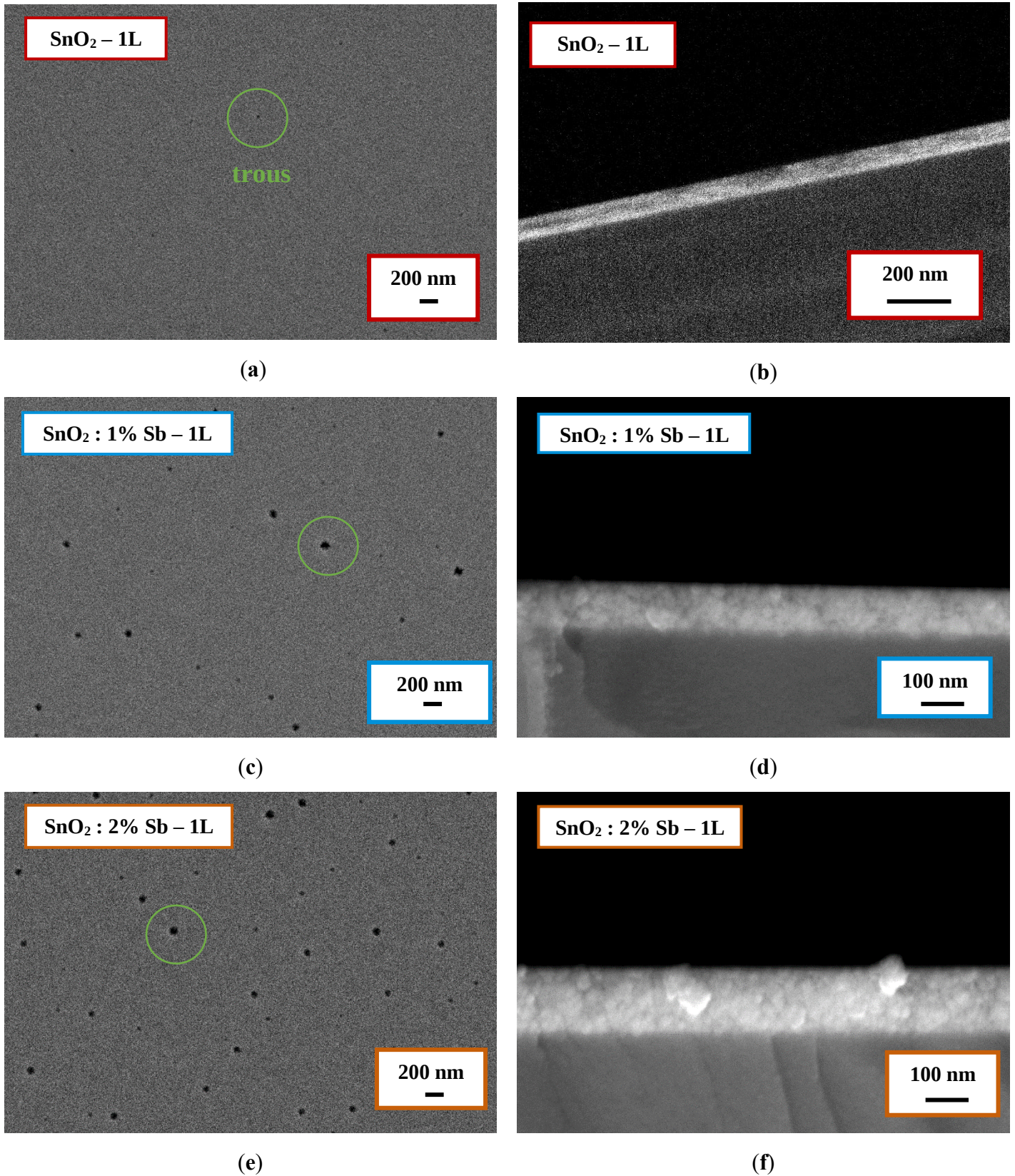


Figure 77 : Images MEB en surface et en coupe des films monocouches de SnO_2 dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L.

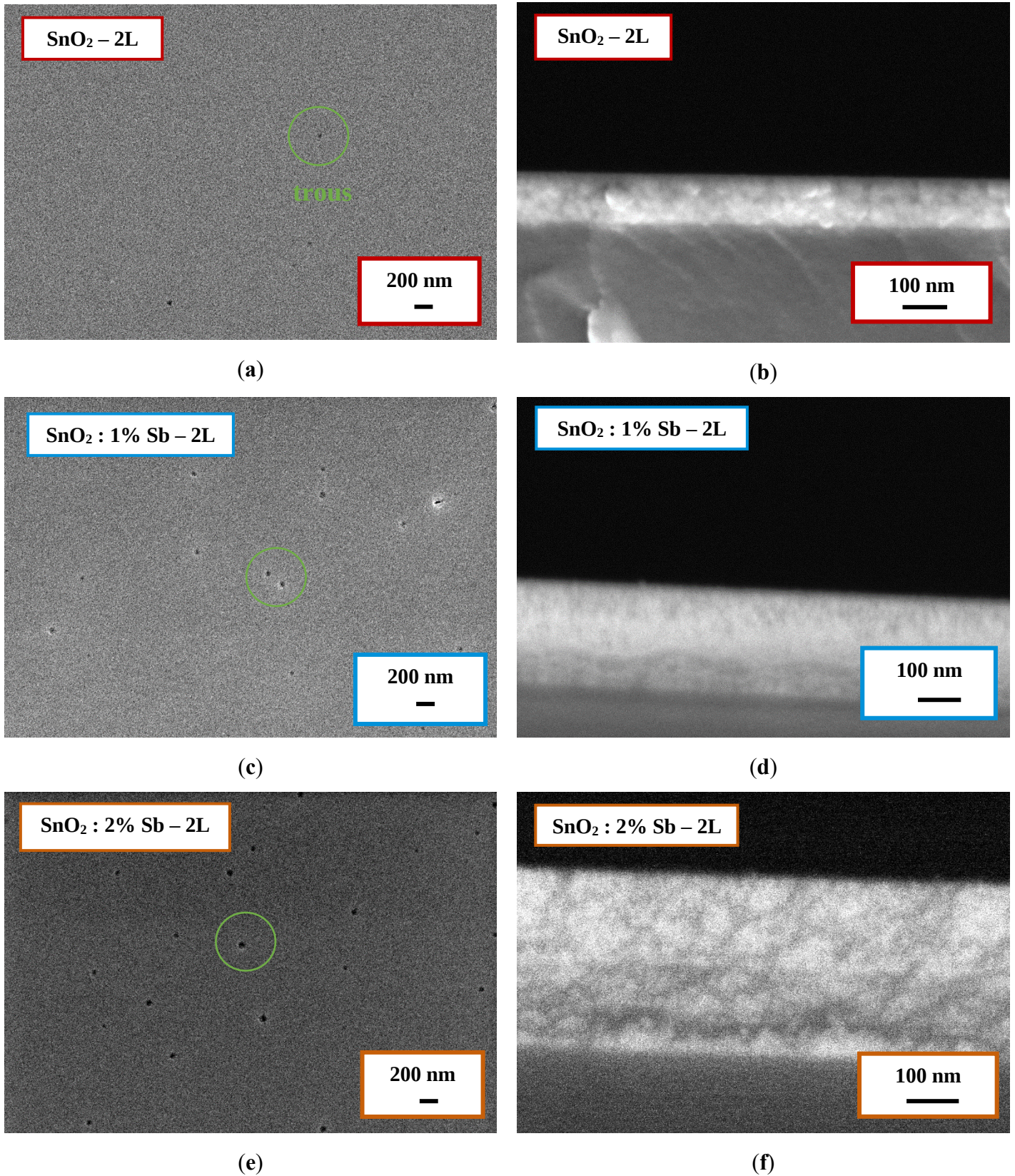
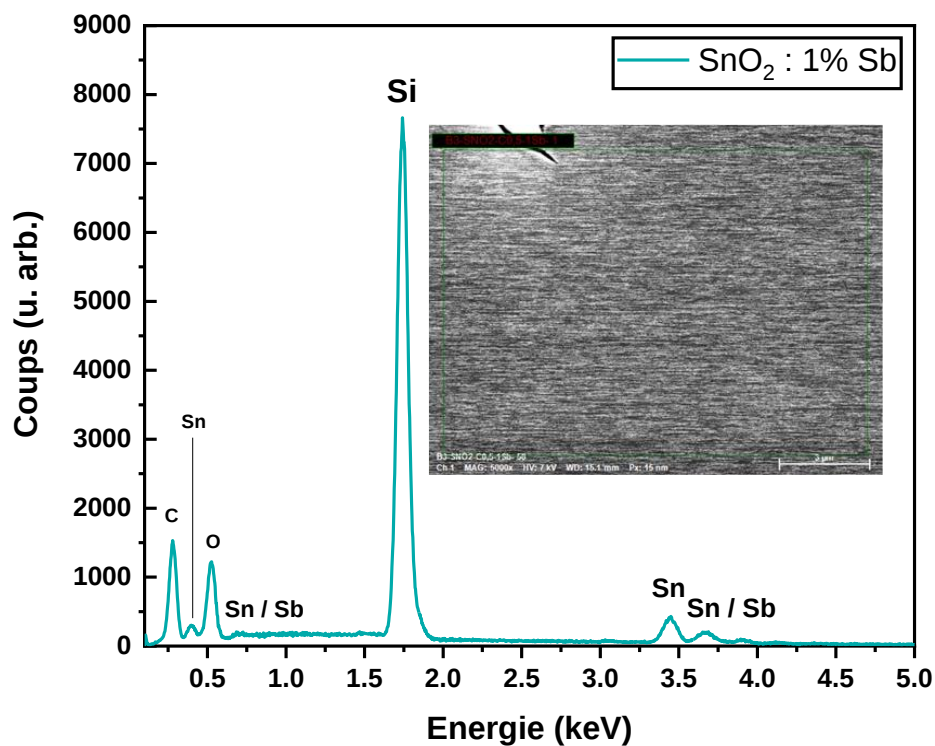


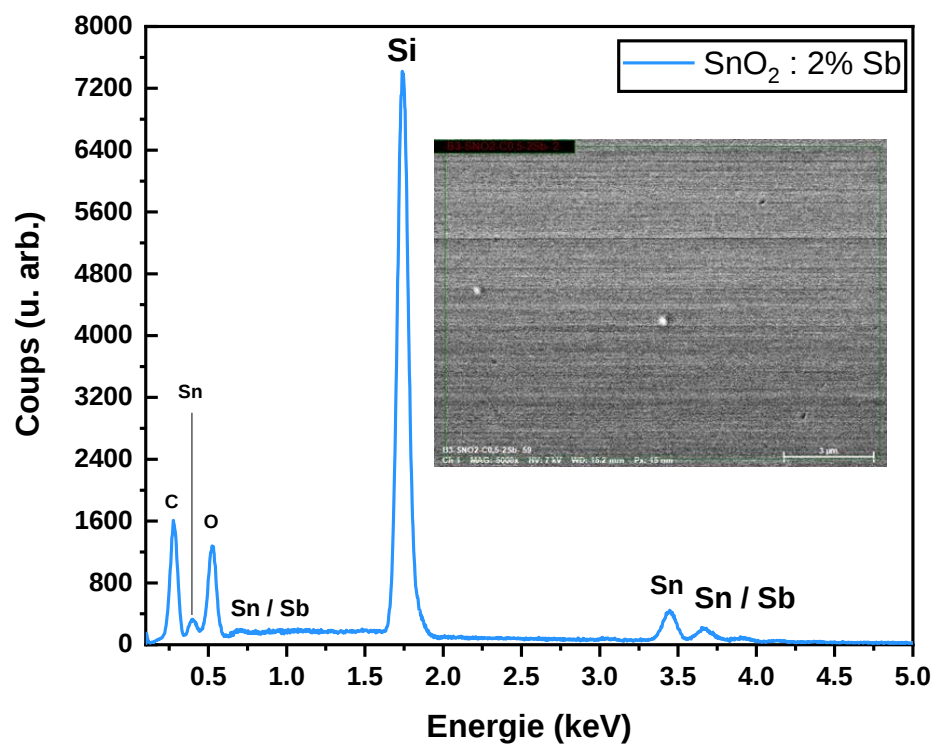
Figure 78 : Images MEB en surface et en coupe des films bicouches de SnO_2 dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L.

2.1.3. Analyse par énergie dispersive de rayons X

L'analyse par énergie dispersive de rayons X a été réalisée dans le but de déterminer la composition des films synthétisés et quantifier la quantité d'antimoine présente dans les films. Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 79 et sur la Figure 80. Les pics majoritaires en énergie de l'antimoine sont confondus avec des pics mineurs de l'étain. Ils sont présents à 0.7, 3.7, 3.9 et 4.1 keV. L'analyse des spectres permet d'affirmer que pour un dopage à 1% en antimoine en solution le dopage effectif dans les films est de l'ordre de 1.0% alors que pour un dopage à 2% en antimoine en solution le dopage effectif dans les films est de l'ordre de 1.9%, pour les films élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L. Quant aux films élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L, l'analyse des spectres permet d'affirmer que pour un dopage à 1% en antimoine en solution le dopage effectif dans les films est de l'ordre de 0.5% alors que pour un dopage à 2% en antimoine en solution le dopage effectif dans les films est de l'ordre de 1.3%. L'analyse par énergie dispersive de rayons X n'a pas été faite dans le cas des films bicouches car la composition ne change pas avec l'ajout d'une seconde couche.

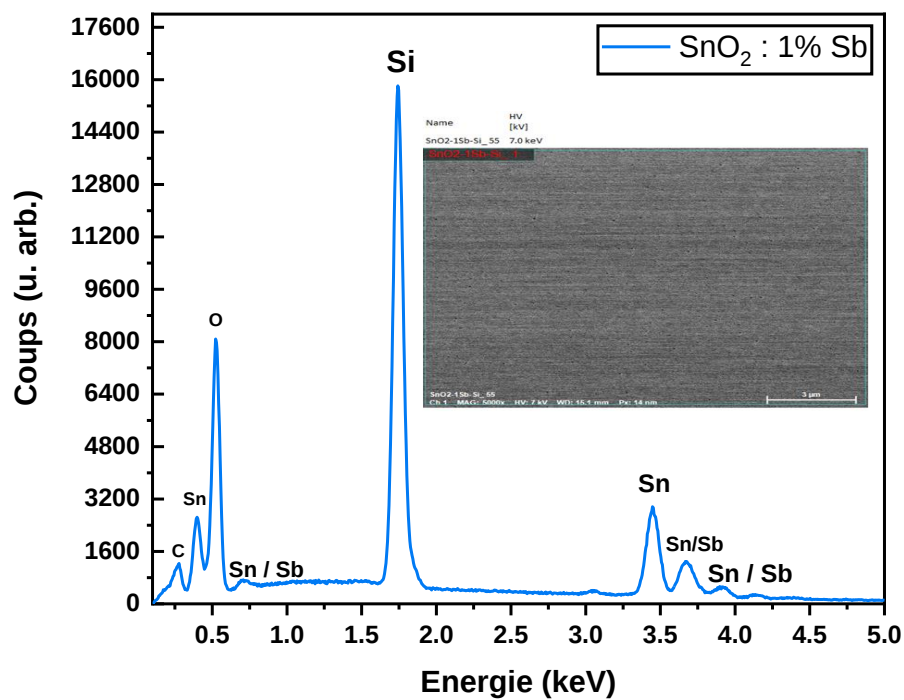


(a)

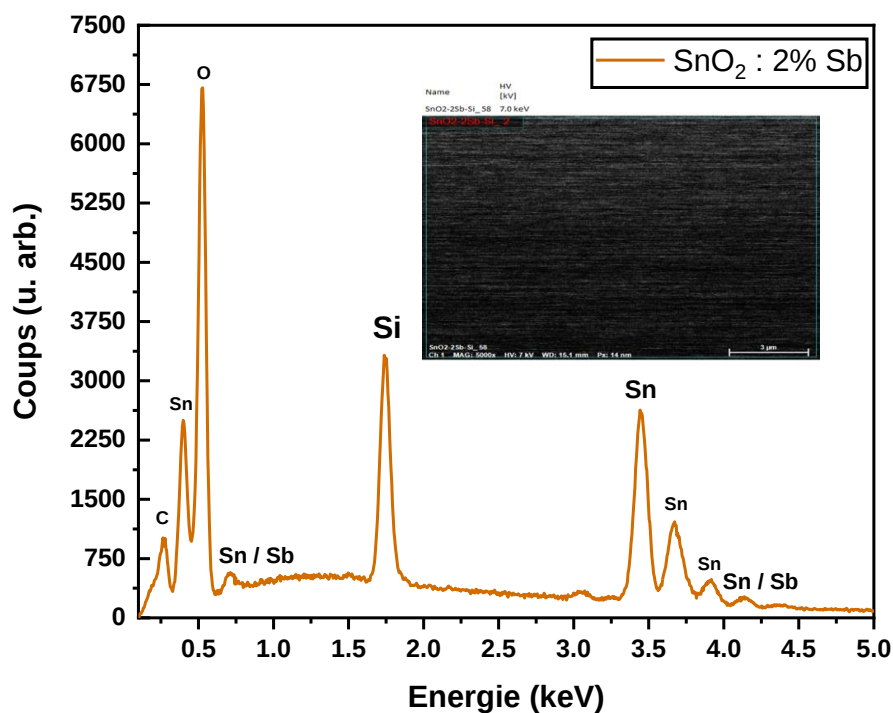


(b)

Figure 79 : Spectres EDX des films monocouches de SnO_2 dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L.



(a)



(b)

Figure 80 : Spectres EDX des films monocouches de SnO_2 dopé à l'antimoine (SnO_2 : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L.

2.2. Propriétés optiques

Les spectres de transmission ainsi que les courbes de Tauc des films de SnO₂ non dopé et dopé à l'antimoine déposés sur un substrat de verre sont représentés sur la Figure 81 à la Figure 84.

Pour une concentration de 0.5 mol/L, la transmission moyenne T_{moy} dans le visible des films monocouches est aux alentours de 88% (Tableau 27). Ces valeurs sont supérieures à celles reportées dans la littérature pour les films de SnO₂ dopé à l'antimoine [195,199] et légèrement supérieures à celle d'un substrat d'ITO. Pour les films bicouches la transmission moyenne T_{moy} dans le visible diminue avec l'augmentation du pourcentage en dopant (Tableau 27) en passant de 89% à 85.2%. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature pour les films de SnO₂ dopé à l'antimoine [195,199] et légèrement supérieures à celle d'un substrat d'ITO. Cette diminution de la transmission en fonction de pourcentage en dopant a été constaté dans les études précédemment citées. Les valeurs du gap optique des films de SnO₂ obtenues (Tableau 27) sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour les couches de SnO₂ à structure tétragonale [187,200]. Pour les monocouches comme pour les bicouches le gap reste constant entre 4.05 et 4.08 eV

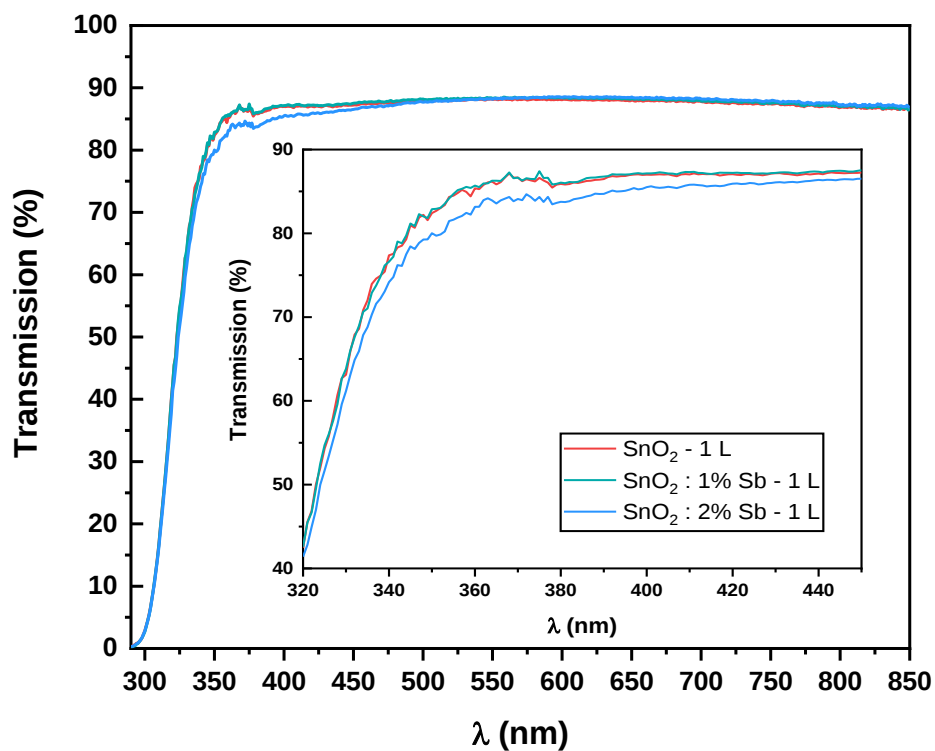
Dans le cas des films obtenus avec une concentration de 0.75 mol/L, la transmission moyenne T_{moy} dans le visible des monocouches est supérieure à 85% et augmente avec l'augmentation du pourcentage en dopant (Tableau 28) alors qu'elle reste constante pour les bicouches. Ces valeurs sont plus élevées que celles reportées dans la littérature pour les films de SnO₂ dopé à l'antimoine [195,199] et légèrement supérieures à celle d'un substrat d'ITO. Les valeurs du gap optique obtenues (Tableau 28) pour les monocouches sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour les couches de SnO₂ à structure tétragonale [187,200]. Aucune variation avec l'augmentation du pourcentage en dopant n'est constatée dans ce cas alors les valeurs du gap pour les bicouches (Tableau 28) sont supérieures aux valeurs reportées dans la littérature pour les couches de SnO₂ à structure tétragonale .

Tableau 27 : Épaisseur t , transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO_2 dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L.

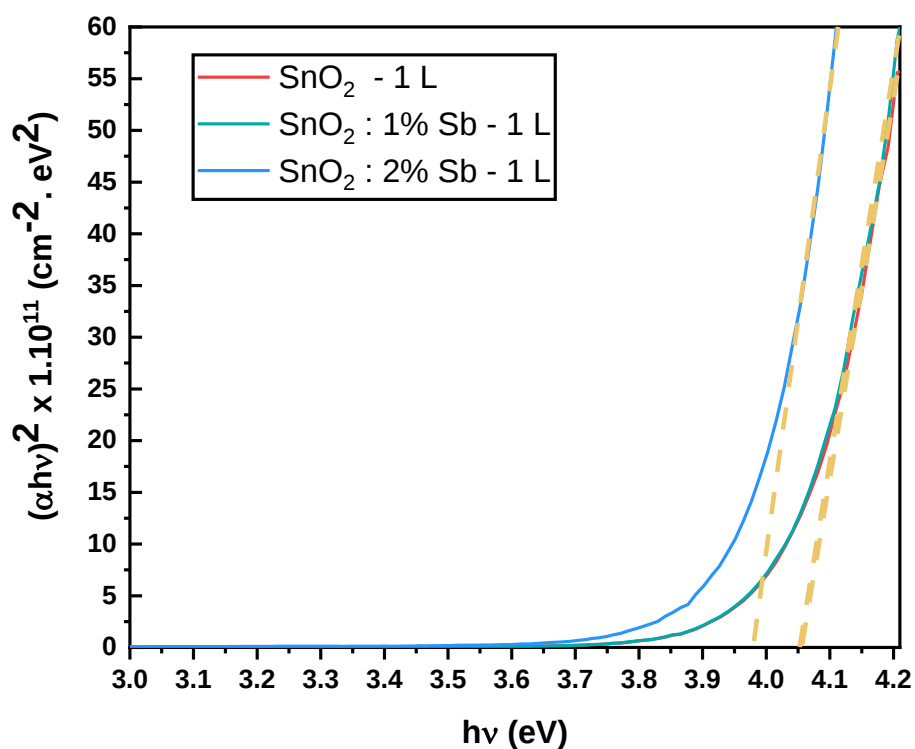
Échantillon	t (nm)	T_{moy} (%)	E_g (eV)
$\text{SnO}_2 - 1\text{L}$	85 ± 2	87.7	4.05 ± 0.02
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	84 ± 4	87.9	4.08 ± 0.02
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	55 ± 3	87.8	4.07 ± 0.02
ITO	165 ± 5	85.5	4.9
$\text{SnO}_2 - 2\text{L}$	125 ± 3	89.0	4.08 ± 0.02
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	116 ± 4	87.7	4.05 ± 0.02
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	86 ± 3	85.2	4.08 ± 0.02

Tableau 28 : Épaisseur t , transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO_2 dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L.

Échantillon	t (nm)	T_{moy} (%)	E_g (eV)
$\text{SnO}_2 - 1\text{L}$	100 ± 2	87.2	4.07 ± 0.02
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	106 ± 4	88.7	4.07 ± 0.02
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	146 ± 3	88.8	4.07 ± 0.02
$\text{SnO}_2 - 2\text{L}$	115 ± 3	86.6	4.16 ± 0.04
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	196 ± 4	86.8	4.09 ± 0.02
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	292 ± 10	86.6	4.18 ± 0.02

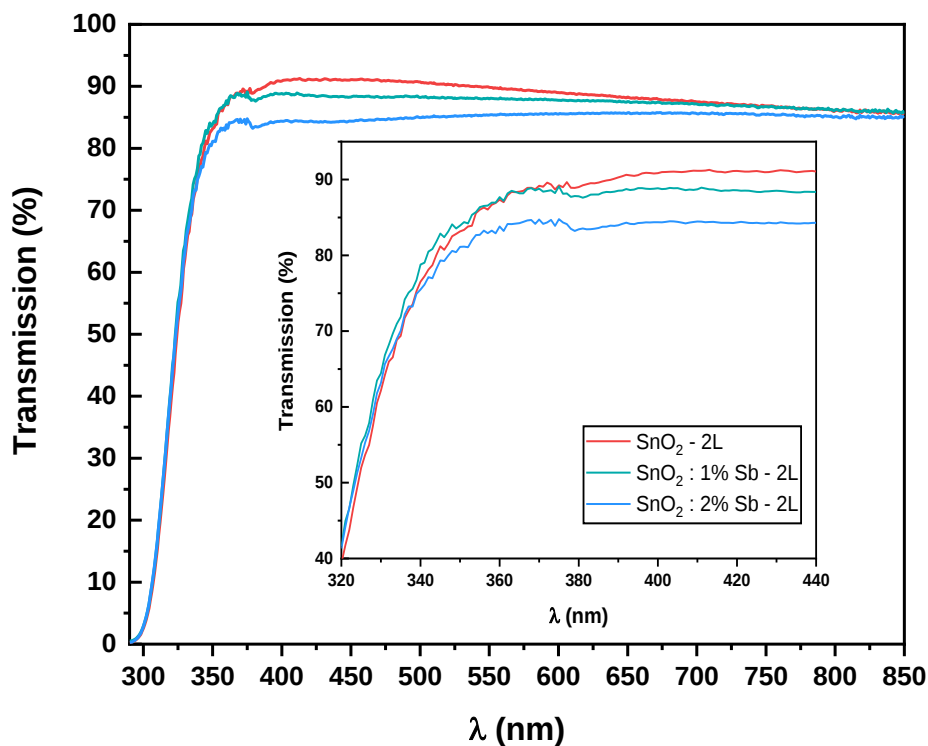


(a)

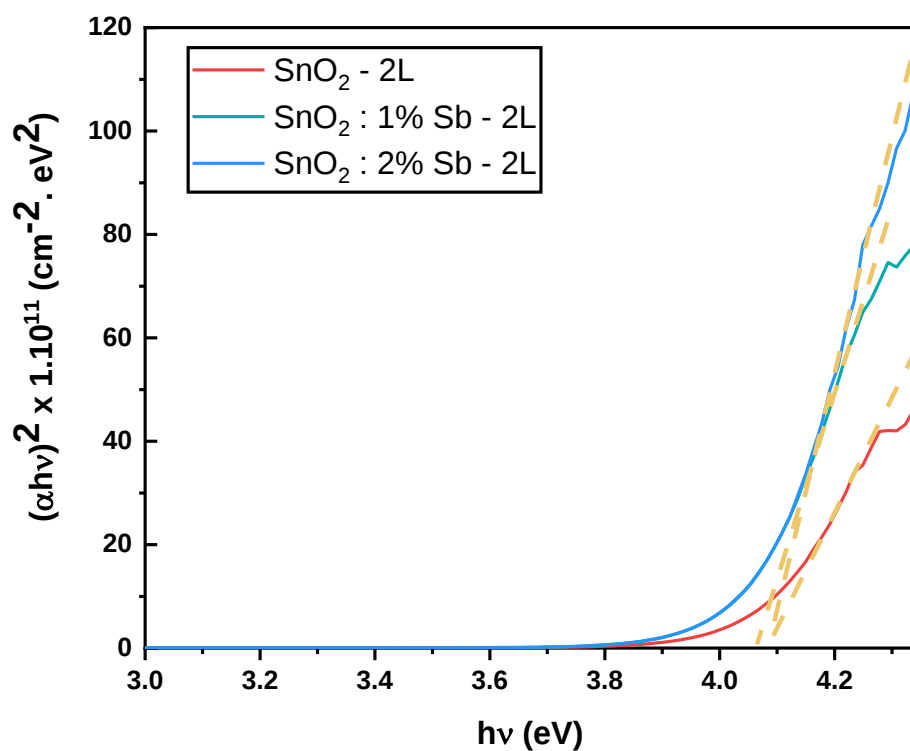


(b)

Figure 81 : a) Spectres de transmission des films monocouche de SnO_2 dopé à l'antimoine (SnO_2 : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L et b) les courbes de Tauc correspondant.

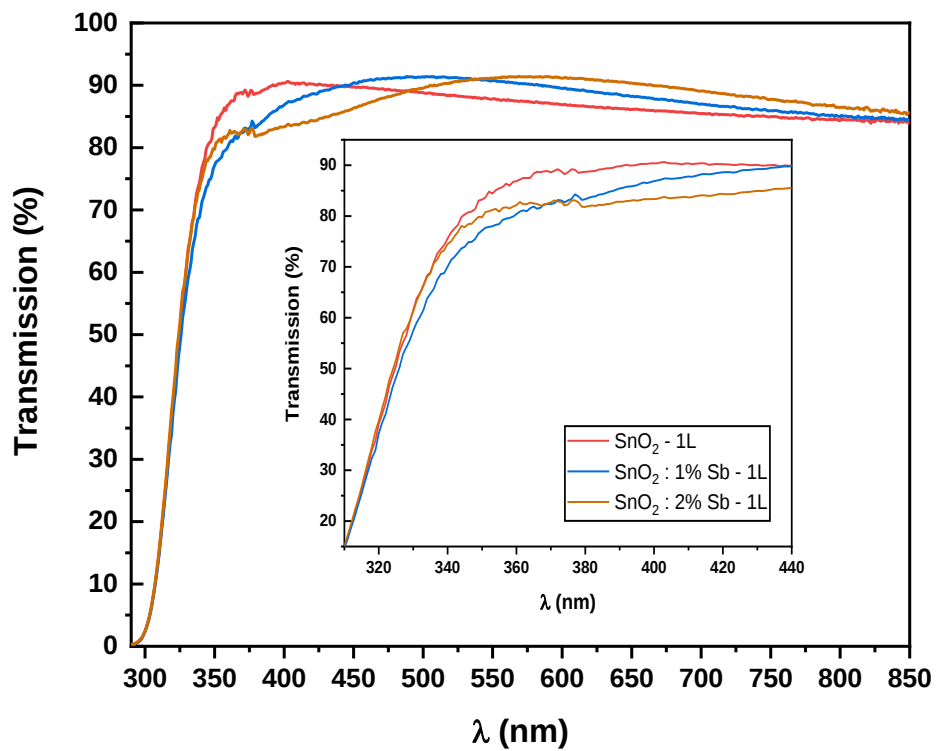


(a)

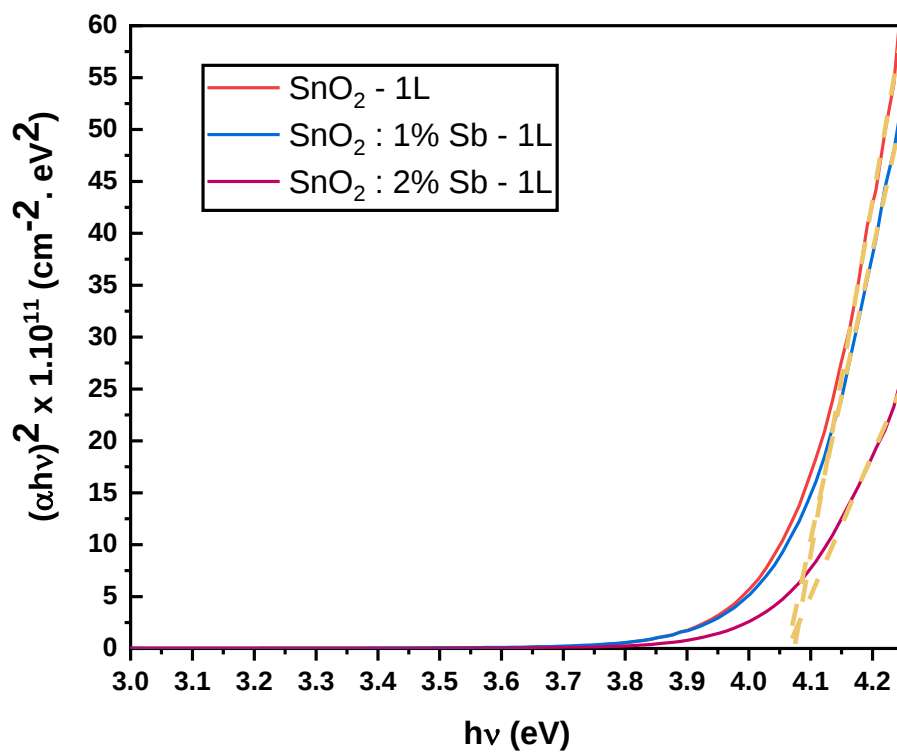


(b)

Figure 82 : a) Spectres de transmission des films bicouches de SnO_2 dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L et b) les courbes de Tauc correspondant.

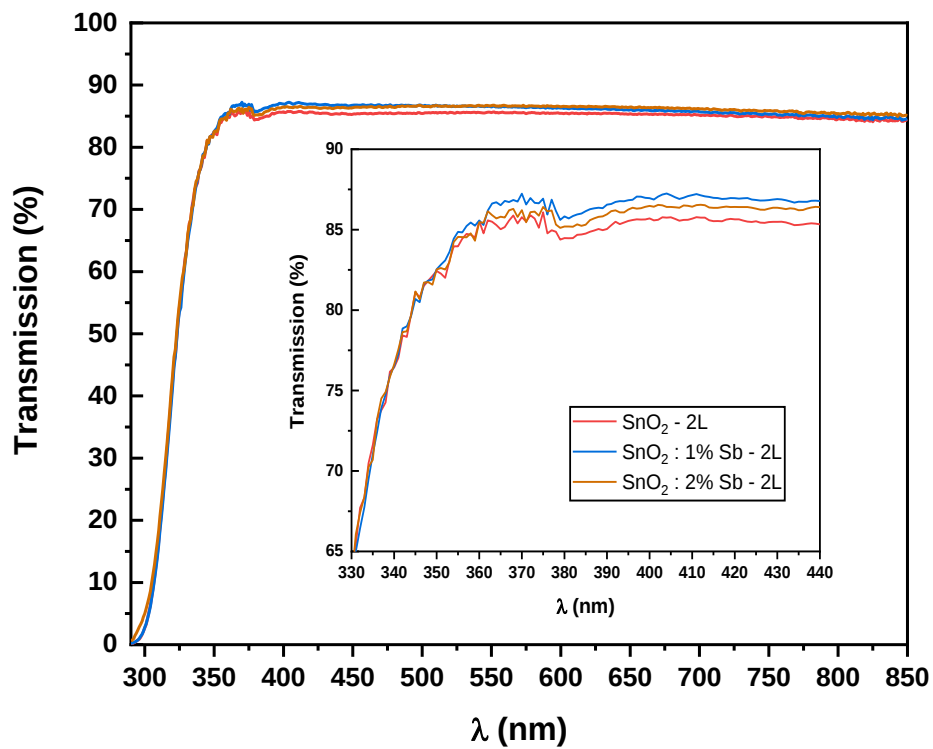


(a)

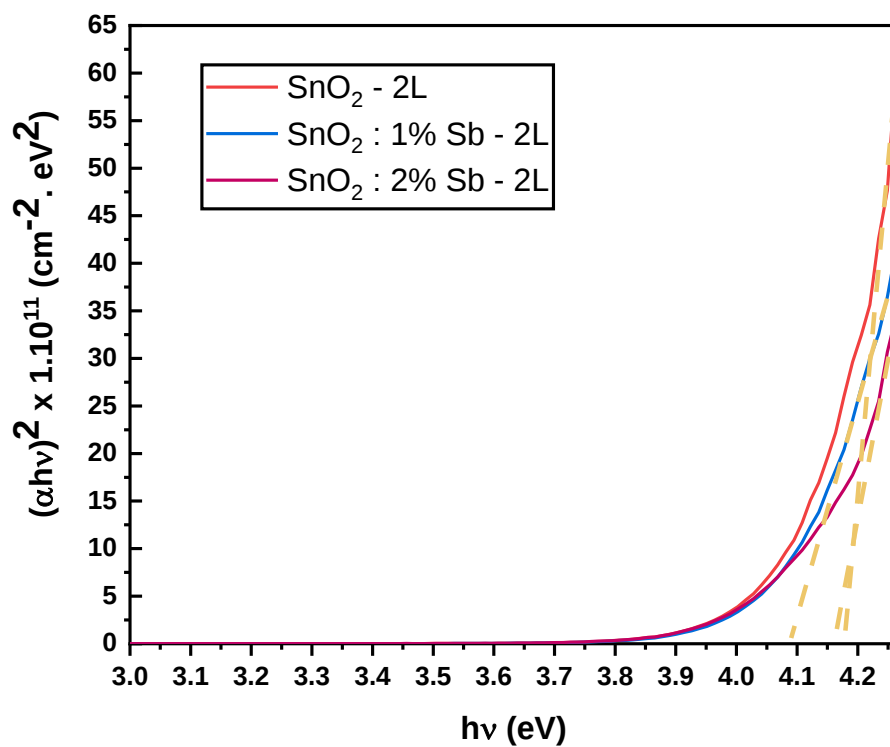


(b)

Figure 83 : a) Spectres de transmission des films monocouche de SnO_2 dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L et b) les courbes de Tauc correspondant.



(a)



(d)

Figure 84 : a) Spectres de transmission des films bicouches de SnO_2 dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L et b) les courbes de Tauc correspondant.

2.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des films de SnO₂ non dopé et dopé, déposés sur un substrat de quartz à partir des solutions de concentrations de 0.50 mol/L et 0.75 mol/L, sont regroupées dans le Tableau 29 et le Tableau 30. Les mesures effectuées par Effet Hall ont permis de confirmer la nature N des films et de déterminer aussi leur densité de porteurs majoritaires.

Dans le cas des monocouches l'accroissement du pourcentage du dopant entraîne d'abord une diminution de la résistivité électrique ρ puis une augmentation, cette dernière passant d'abord de 1.28×10^{-2} à $1.14 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ puis à $1.52 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. La concentration des porteurs de chargeur possède un comportement inverse en passant de 3.43×10^{20} à $4.36 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ puis chute à $3.66 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Quant à la mobilité des électrons libres, elle diminue avec l'augmentation du pourcentage en antimoine en passant de 1.47 à 1.18 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. L'accroissement du pourcentage du dopant, pour les bicouches, entraîne d'abord une augmentation de la résistivité électrique ρ suivi d'une diminution, cette dernière passant d'abord de 2.25×10^{-2} à $3.74 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ puis à $1.67 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. La concentration des porteurs de chargeur possède une variation inverse à celle de la résistivité en passant de 2.02×10^{20} à $1.71 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ puis à $2.24 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Quant à la mobilité des électrons libres, elle diminue avec l'augmentation du pourcentage en antimoine en passant de 1.46 à 1.00 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Aussi, on constate que pour un même pourcentage de dopant la résistivité des monocouches est inférieure à celle des bicouches alors que la concentration des porteurs majoritaires est supérieure, quant à la mobilité elle reste pratiquement la même.

Le facteur de mérite Φ_{TC} a été déterminé et les valeurs sont données dans le Tableau 29. Φ_{TC} décroît avec l'accroissement du pourcentage en antimoine pour les monocouches alors qu'il décroît puis croît à nouveau pour les films bicouches. Les films de SnO₂ non dopé présentent les meilleurs facteurs de mérite. Par comparaison avec le substrat commercial d'ITO, la résistivité électrique de l'ensemble des films élaborés est supérieure de deux ordres de grandeur. Pour des pourcentages de dopage similaires, les films de SnO₂ ont une résistivité de l'ordre de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, ainsi qu'une mobilité des électrons importante allant jusqu'à 32 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ [125,194,199].

Pour la concentration de 0.75 mol/L, l'accroissement du pourcentage du dopant dans les monocouches entraîne d'abord une diminution de la résistivité électrique ρ puis une augmentation de cette dernière qui passe d'abord de 1.98 à 0.303 $\Omega \cdot \text{cm}$ puis à 0.651 $\Omega \cdot \text{cm}$. La

concentration des porteurs de charge, qui a une variation inverse, augmente de 6.79×10^{19} à $1.47 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ puis diminue à nouveau à $6.81 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La mobilité des électrons libres croît avec l'augmentation du pourcentage en antimoine en passant de 6.77×10^{-2} à $1.18 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. La résistivité électrique des films est très élevée, comparée aux résultats attendus pour un dopage similaire à l'antimoine [125,194,199]. On note une nette dégradation des propriétés électriques comparées aux films de SnO_2 non dopé et dopé réalisés avec des solutions à concentration inférieure. Le facteur de mérite Φ_{TC} dont les valeurs sont données dans le Tableau 30, a la même évolution que la résistivité électrique. Le film monocouche de SnO_2 dopé à 1% d'antimoine présente le meilleur facteur de mérite. L'accroissement du pourcentage du dopant entraîne une forte augmentation de la résistivité électrique ρ , cette dernière est beaucoup plus élevée dans le cas des films bicouches que dans le cas des films monocouche. La concentration en porteurs de charges à l'inverse est beaucoup plus faible. Seule la mobilité des électrons libres est meilleure dans le cas des films bicouches. Elle croît avec l'augmentation du pourcentage en antimoine en passant de 0.0221 à $1.18 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Le facteur de mérite Φ_{TC} dont les valeurs sont données dans le Tableau 30, croit avec l'augmentation du pourcentage en dopant. Le film bicouche de SnO_2 dopé à 2% d'antimoine présente le meilleur facteur de mérite.

Tableau 29 : Paramètres électriques (n , ρ , μ), et facteur de mérite Φ_{TC} des films monocouches de SnO_2 dopé à l'antimoine (SnO_2 : Sb) élaborés à partir des solutions de concentration 0.50 mol/L.

Échantillon	$n (\text{cm}^{-3})$	$\rho (\Omega.\text{cm})$	$\mu (\text{cm}^2/\text{V.s})$	$\Phi_{TC} (\Omega^{-1})$
$\text{SnO}_2 - 1\text{L}$	3.43×10^{20}	1.28×10^{-2}	1.47	1.79×10^{-4}
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	4.36×10^{20}	1.14×10^{-2}	1.30	2.03×10^{-4}
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	3.66×10^{20}	1.52×10^{-2}	1.18	9.85×10^{-5}
ITO	1.38×10^{21}	1.91×10^{-4}	26.3	3.53×10^{-3}
$\text{SnO}_2 - 2\text{L}$	2.02×10^{20}	2.25×10^{-2}	1.46	1.73×10^{-4}
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	1.71×10^{20}	3.74×10^{-2}	1.30	8.35×10^{-5}
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	2.24×10^{21}	1.67×10^{-2}	1.00	1.04×10^{-4}

Tableau 30 : Paramètres électriques (n , ρ , μ), et facteur de mérite Φ_{TC} des films monocouches de SnO_2 dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$) élaborés à partir des solutions de concentration 0.75 mol/L.

Échantillon	$n \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\rho \text{ (}\Omega\text{.cm)}$	$\mu \text{ (cm}^2\text{/V.s)}$	$\Phi_{TC} \text{ (}\Omega^{-1}\text{)}$
$\text{SnO}_2 - 1\text{L}$	-6.79×10^{19}	1.98	6.77×10^{-2}	1.28×10^{-6}
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	-1.47×10^{20}	0.303	0.0634	1.05×10^{-5}
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 1\text{L}$	-6.81×10^{19}	0.651	0.155	6.84×10^{-6}
$\text{SnO}_2 - 2\text{L}$	-2.58×10^{17}	0.331	0.0221	8.24×10^{-8}
$\text{SnO}_2 : 1\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	-8.32×10^{16}	6.46	1.16	7.37×10^{-7}
$\text{SnO}_2 : 2\% \text{ Sb} - 2\text{L}$	-1.54×10^{17}	14.9	2.72	4.65×10^{-7}

2.4. Conclusion

En conclusion aussi bien pour les deux concentrations que pour la nature des films mono ou bicouches le dopage à l'antimoine n'affecte pas la structure tétragonale des films de SnO_2 , les paramètres de maille restant quasi-constant, avec une faible variation de la taille moyenne des cristallites mais qui est légèrement supérieure pour la concentration de 0.75 mol/L par rapport à 0.5 mol/L. Quant à la morphologie elle ne subit aucune modification dans tous les cas. L'ensemble des films présentent une transmission optique moyenne supérieure à 85% et proche de celle de l'ITO. La valeur du gap elle ne subit pas de variation importante sauf pour les films bicouches pour la concentration 0.75 mol/L pour lesquels E_g est légèrement supérieure aux valeurs reportées dans la littérature. Pour les propriétés électriques on note que la résistivité électrique augmente nettement avec le passage de la concentration des solutions de 0.50 mol/L à 0.75 mol/L. Le changement de concentration a eu donc l'effet inverse que celui souhaité. De plus, la mobilité des porteurs de charge est très faible et la résistivité électrique demeure toujours supérieure par deux ordres de grandeur à celle de l'ITO.

3. Étude de films d'oxyde d'étain dopé et non dopé à l'indium

Cette étude porte sur l'indium en tant que dopant. Les solutions, à partir desquels les films de SnO_2 non dopé et dopé sont réalisés, ont une concentration de 0.65 mol/L. les pourcentages de dopage sont de 0, 5 et 10 en pourcentage molaire dans les solutions. En plus de présenter des

trous en surface, nous avons constaté que les films monocouches de SnO_2 dopé à l'indium sont résistifs. Des films bicouches sont réalisés pour résoudre le problème des trous et déterminer si les films bicouches ont une meilleure conductivité. Les solutions à partir desquels les films de SnO_2 non dopé et dopé sont réalisés ont la même concentration et pourcentages de dopage que pour l'étude des films monocouche.

3.1. Propriétés structurales et morphologiques

3.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des films, monocouches et bicouches, de SnO_2 non dopé et dopé à l'indium déposés sur SiO_2 sont présentés dans la Figure 85. L'ensemble des pics de diffraction observés correspondent au SnO_2 cassitérite à structure tétragonale (fiche JCPDS n° 01-071-5323). Aucun pic caractéristique à l'indium ou à un oxyde d'indium ou d'étain n'est présent indiquant une bonne insertion du dopant dans la structure du SnO_2 . L'augmentation du pourcentage en dopant entraîne une perte de définition de pics (220), (002), (310) et (301) et un élargissement des pics (110), (101), (200) et (211). Ce phénomène a été reporté par M. Caglar et K. C. Atar [201]. Pour les bicouches les pics de faible intensité tel que les pics (200), (002), (310) et (301) perdent en définition avec l'augmentation du pourcentage en indium. L'élargissement et la perte en intensité des pics a lieu avec le dopage, suggère une dégradation de la cristallinité des films.

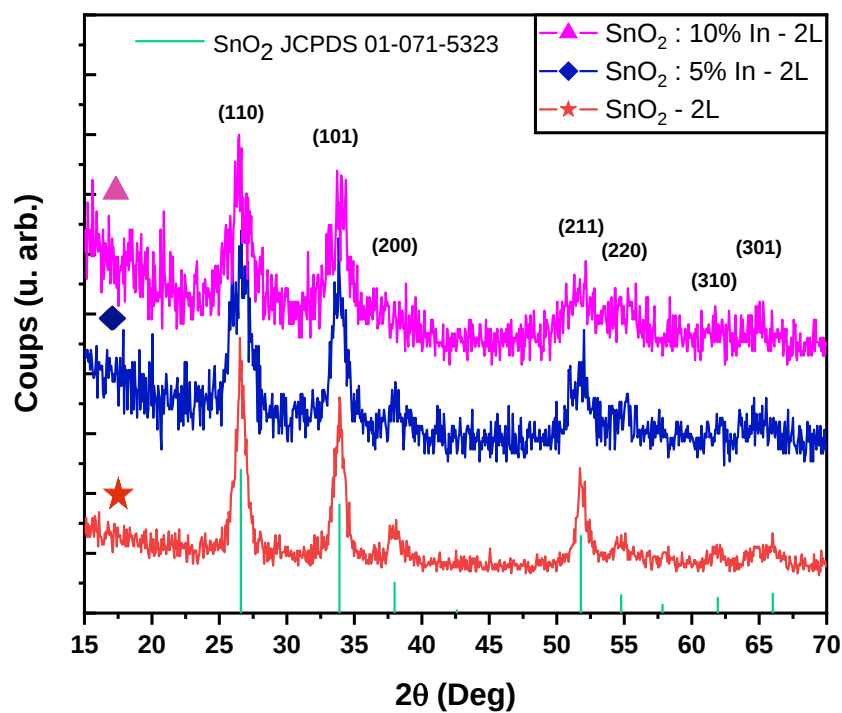
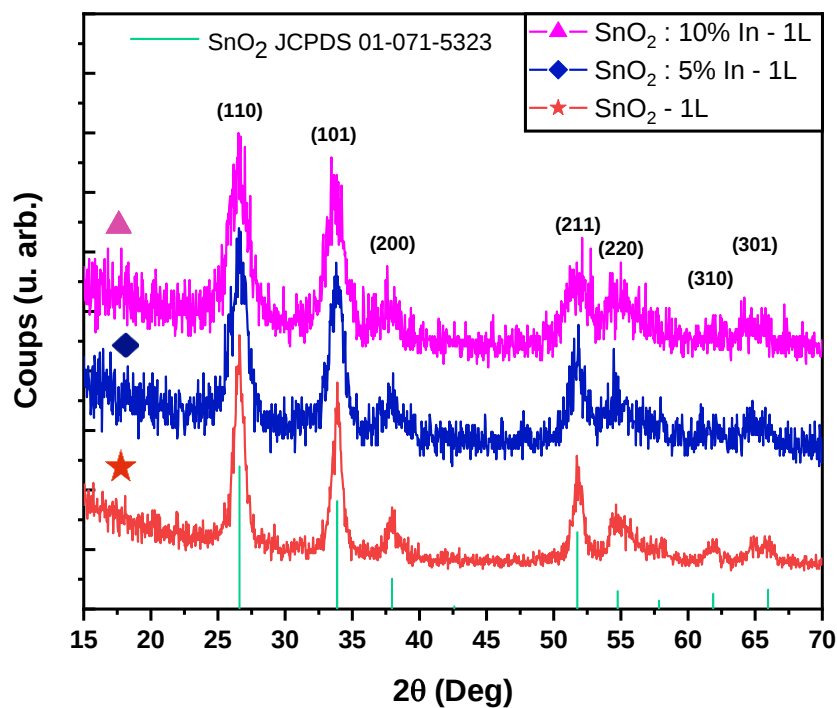


Figure 85 : Diffractogrammes des films a) monocouches et b) bicouches de SnO_2 dopé à l'indium ($\text{SnO}_2 : \text{In}$). Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.

Les paramètres de maille a et c , résumés dans le Tableau 31, sont légèrement inférieurs aux paramètres standards pour l'ensemble des échantillons. Les paramètres de maille varient peu. Cependant on note une légère augmentation du volume de la maille avec l'augmentation le taux de dopage en indium en accord avec les résultats de M. Caglar et K. C. Atar [201]. Comme reporté dans l'étude précédemment citée, nous observons que la décroissance de la taille moyenne des cristallites D due à l'élargissement des pics. En effet dans le cas des films bicouches, comme pour les films monocouches, la taille moyenne des cristallites D diminue avec l'augmentation du pourcentage en dopant comme le montre le Tableau 31. Par conséquent, la quantité de défauts présents dans les films non dopé et dopé à l'indium élaborées, donnée par la densité de dislocation δ (Tableau 31), augmente avec l'augmentation du pourcentage en indium aussi bien pour les monocouches que pour les bicouches.

En conclusion l'ensemble des films sont cristallins et présentent une structure tétragonale avec une faible variation du volume de la maille due aux remplacements des ions Sn^{4+} par les ions In^{3+} . Le dopage à l'indium induit une détérioration de la cristallinité des films, résultant en la présence d'un nombre supérieur de défauts dans les films de SnO_2 dopé.

Tableau 31 : Paramètres du réseau a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et la densité de dislocations δ des films de SnO_2 dopé à l'indium ($\text{SnO}_2 : \text{In}$).

Échantillon	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)	δ (10 ² lignes/μm ²)
$\text{SnO}_2 - 1\text{L}$	4.633 ± 0.008	3.109 ± 0.008	66.87 ± 0.18	9.34 ± 2.8	114.6 ± 6.9
$\text{SnO}_2 : 5\% \text{ In} - 1\text{L}$	4.635 ± 0.011	3.111 ± 0.012	67.02 ± 0.26	6.56 ± 2.0	232 ± 14
$\text{SnO}_2 : 10\% \text{ In} - 1\text{L}$	4.647 ± 0.020	3.108 ± 0.034	67.64 ± 0.73	5.30 ± 1.6	356 ± 22
$\text{SnO}_2 - 2\text{L}$	4.629 ± 0.002	3.110 ± 0.009	66.64 ± 0.17	8.52 ± 2.6	137.8 ± 8.3
$\text{SnO}_2 : 5\% \text{ In} - 2\text{L}$	4.630 ± 0.007	3.115 ± 0.003	66.79 ± 0.18	7.01 ± 2.1	203 ± 13
$\text{SnO}_2 : 10\% \text{ In} - 2\text{L}$	4.646 ± 0.009	3.109 ± 0.002	67.13 ± 0.07	5.10 ± 1.5	384 ± 24

3.1.2. Analyse de la morphologie et composition

De point de vue morphologique, l'ensemble des films élaborés sont quasi-transparents, avec une surface réfléchissante caractéristique des films de SnO_2 . Les images en surface et en coupe des films de SnO_2 non dopé et dopé sont représentées sur la Figure 86 et sur la Figure 87. Les grains de faible taille sont distinguables en surface. Les films sont homogènes en surface à l'exception de trous dus à l'évaporation du solvant. Les images en coupe permettent d'affirmer que les films, composés de grains de forme sphérique, ont une épaisseur homogène et continue.

Les spectres d'analyse par énergie dispersive de rayons X des films sont donnés sur la Figure 88. Les pics majoritaires en énergie de l'indium sont confondus avec des pics mineurs de l'étain. L'analyse des spectres permet d'affirmer que pour un dopage à 5% en indium en solution le dopage effectif dans les films est de l'ordre de 4% alors que pour un dopage à 10% en indium en solution il est de l'ordre de 10% dans les films. En conclusion le dopage en solution est correctement retranscrit dans les films.

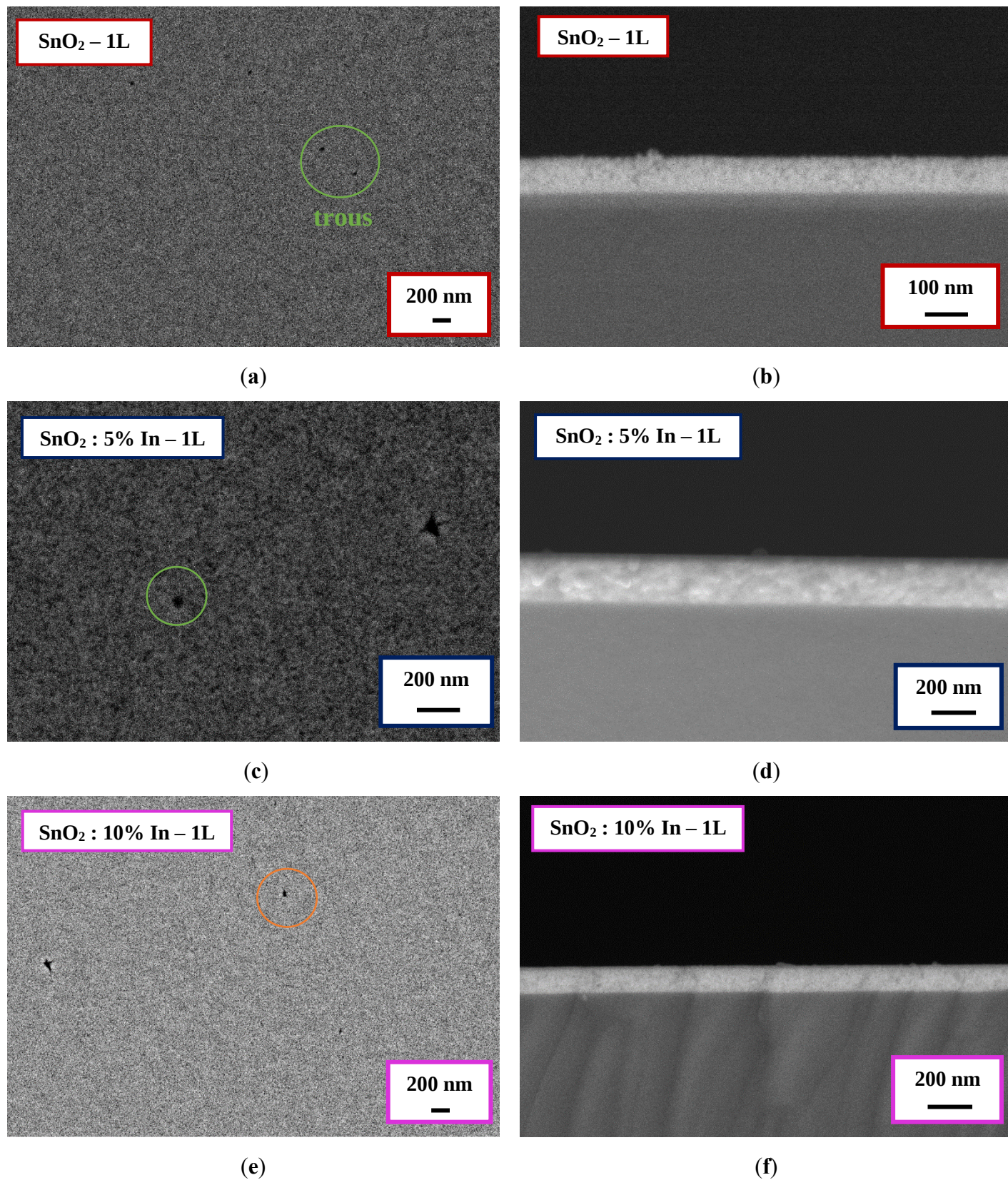


Figure 86 : Images MEB en surface et en coupe des films monocouches de SnO_2 dopé à l'indium ($\text{SnO}_2 : \text{In}$).

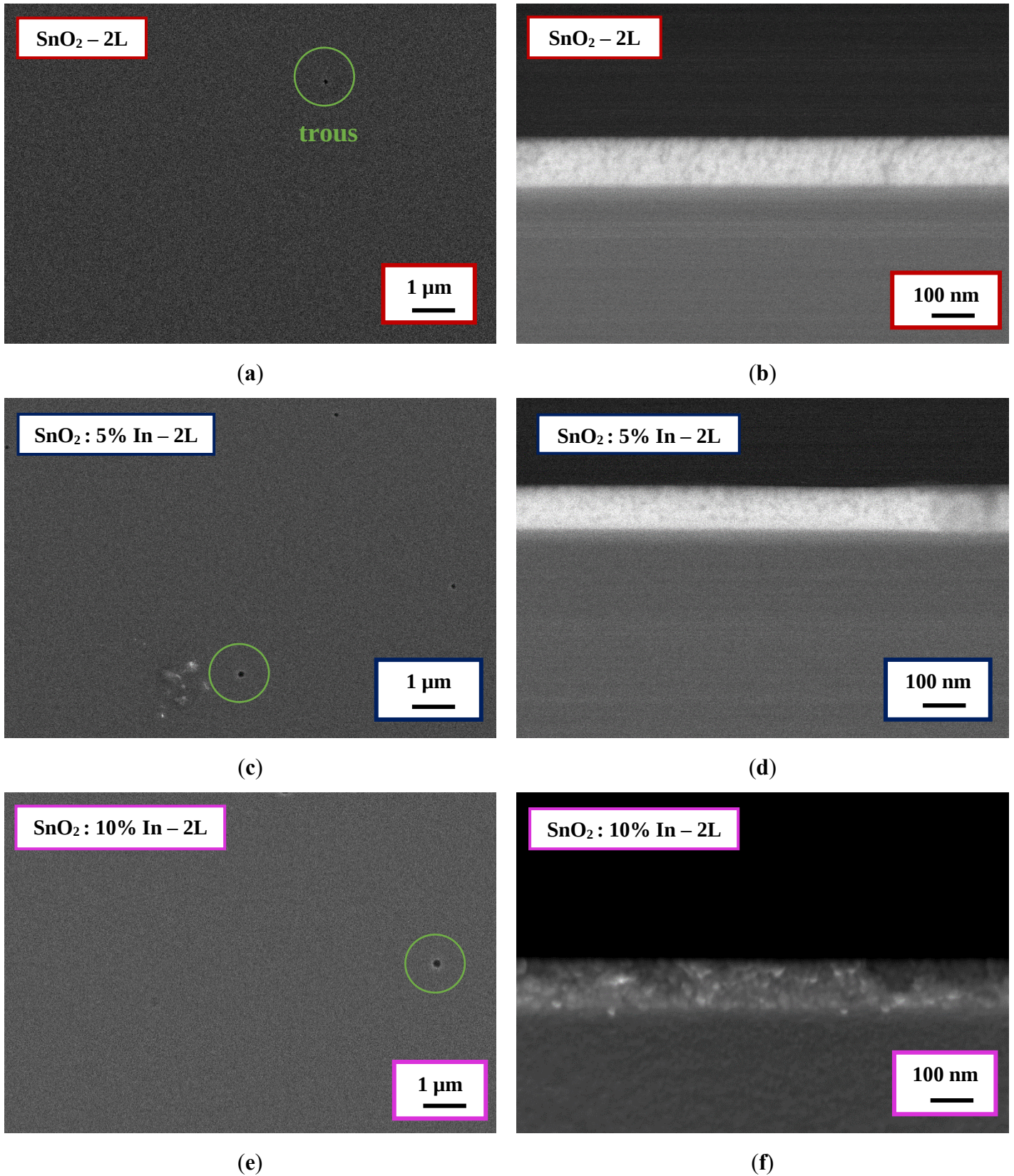
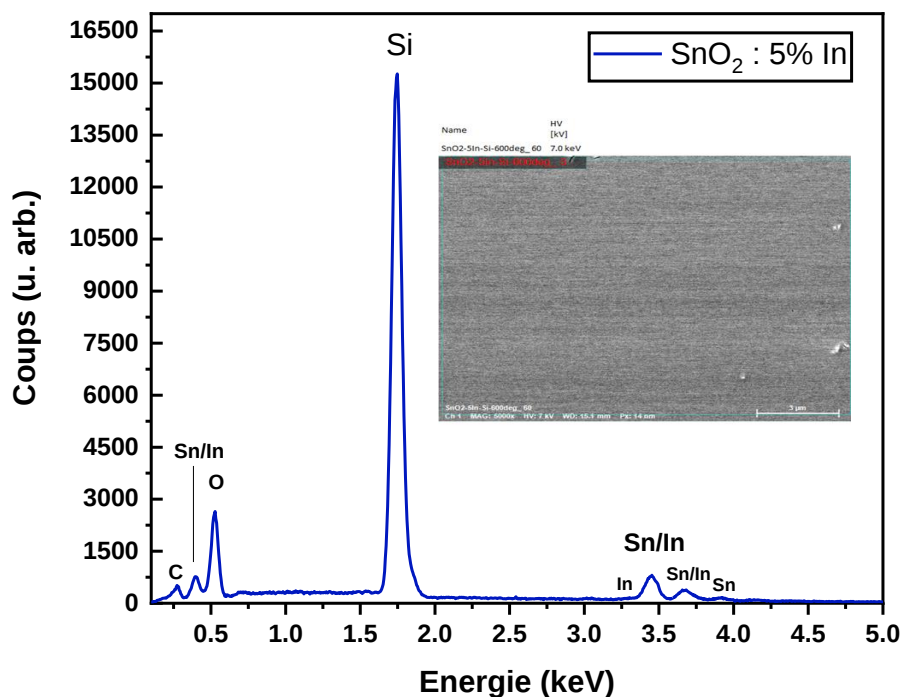
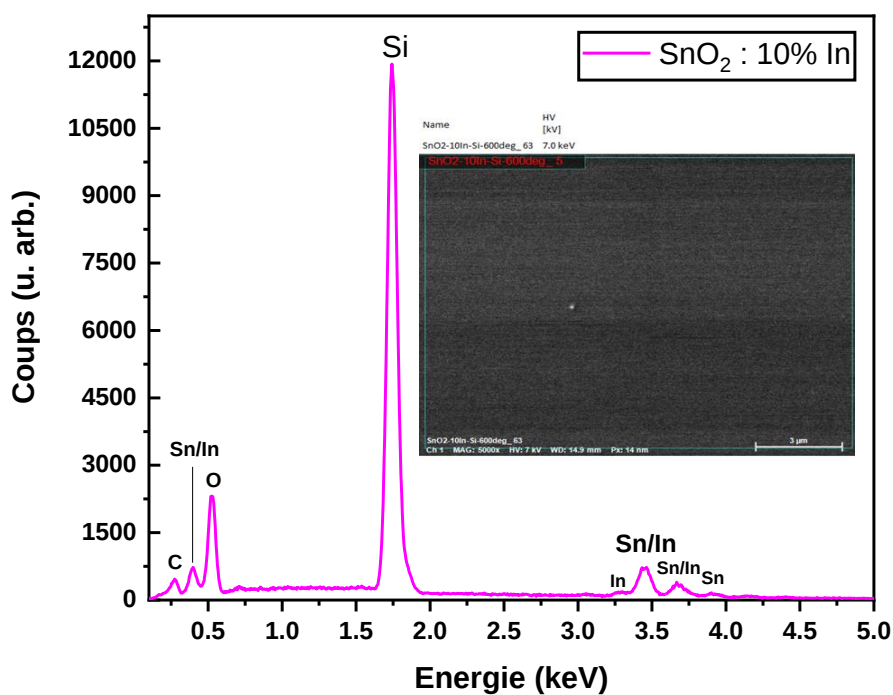


Figure 87 : Images MEB en surface et en coupe des films bicouches de SnO_2 dopé à l'indium ($\text{SnO}_2 : \text{In}$).



(a)



(b)

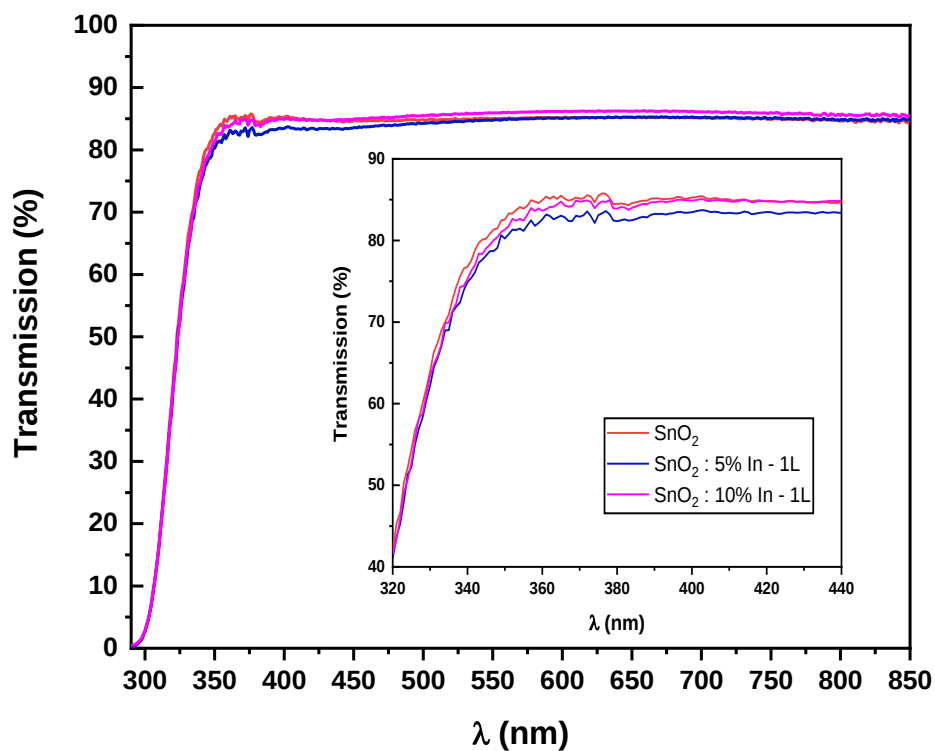
Figure 88 : Spectres EDX des films monocouches de SnO_2 dopé à l'indium ($\text{SnO}_2 : \text{In}$).

3.2. Propriétés optiques

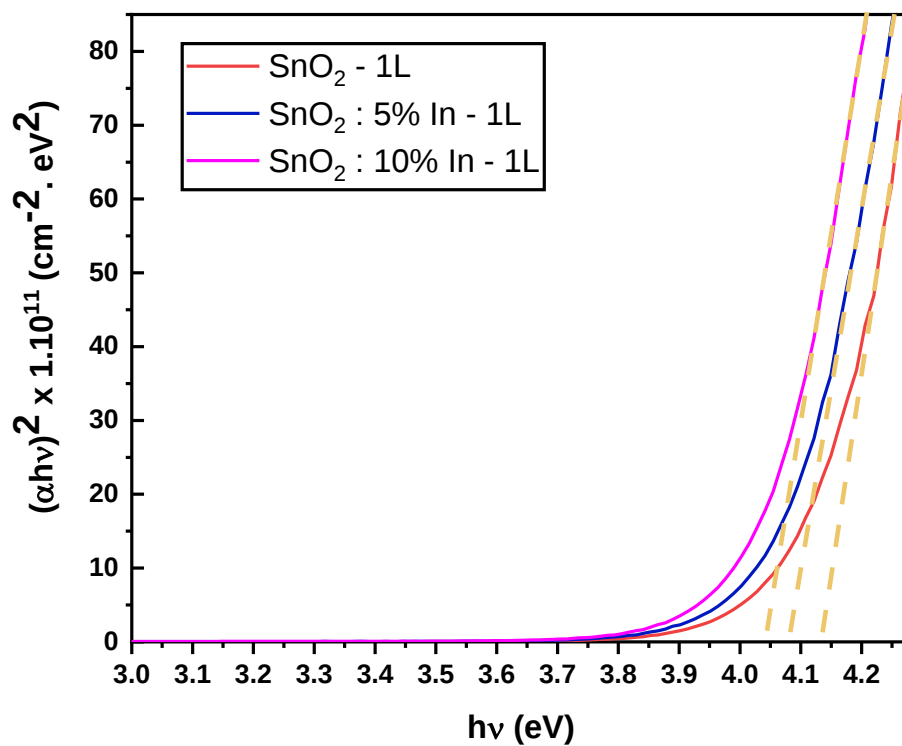
Les spectres de transmission des films de SnO_2 non dopé et dopé à l'indium déposés sur un substrat de verre sont représentés sur la Figure 89 et sur la Figure 90. Pour les monocouches la transmission moyenne T_{moy} dans le visible est aux alentours de 85% (Tableau 32), supérieure aux valeurs reportées pour le SnO_2 dopé à l'indium [201] et est proche de celle d'un substrat d'ITO. Dans le cas des bicouches la transmission moyenne T_{moy} dans le visible connaît une faible diminution avec l'ajout de l'indium (Tableau 32), mais reste supérieure aux valeurs reportées pour le SnO_2 dopé à l'indium [201] et proche de celle d'un substrat d'ITO. Pour des mêmes pourcentages de dopage en indium, M. Caglar et K. C. Atar observent une augmentation de la transmission moyenne avec un shift de la limite d'absorption vers des longueurs d'onde supérieures [201]. Dans notre cas ce shift est absent. Les valeurs du gap optique des films de SnO_2 déduites des courbes de Tauc représentées sur la Figure 89b et la Figure 90b et données dans le Tableau 32 sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour les couches de SnO_2 à structure tétragonale [187,200] mais sont supérieures à celles obtenues par M. Caglar et K. C. Atar dans le cas des monocouches.

Tableau 32 : Épaisseur t , transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO_2 dopé à l'indium ($\text{SnO}_2 : \text{In}$).

Échantillon	t (nm)	T_{moy} (%)	E_g (eV)
$\text{SnO}_2 - 1\text{L}$	100 ± 5	85.0	4.14 ± 0.02
$\text{SnO}_2 : 5\% \text{ In} - 1\text{L}$	83 ± 2	84.7	4.08 ± 0.02
$\text{SnO}_2 : 10\% \text{ In} - 1\text{L}$	67 ± 3	85.8	4.06 ± 0.03
$\text{SnO}_2 - 2\text{L}$	115 ± 3	86.8	4.02 ± 0.02
$\text{SnO}_2 : 5\% \text{ In} - 2\text{L}$	104 ± 2	86.6	4.05 ± 0.03
$\text{SnO}_2 : 10\% \text{ In} - 2\text{L}$	110 ± 3	86.3	4.08 ± 0.03

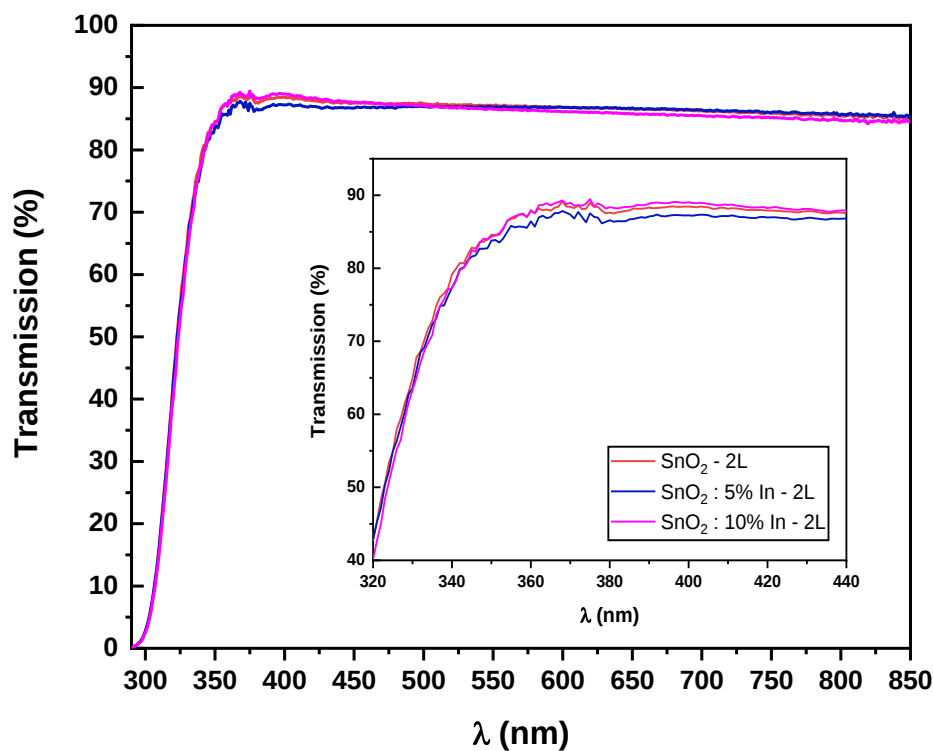


(a)

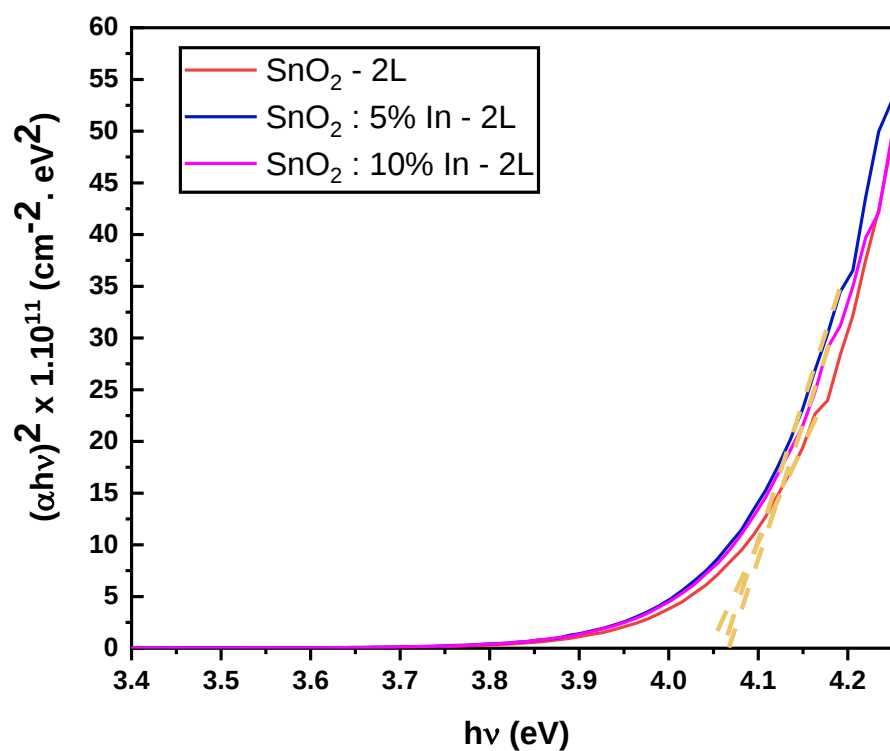


(b)

Figure 89 : a) Spectres de transmission des films de SnO_2 dopé à l'indium ($\text{SnO}_2 : \text{In}$) et b) les courbes de Tauc correspondant.



(a)



(a)

Figure 90 : a) Spectres de transmission des films de SnO_2 dopé à l'indium ($\text{SnO}_2 : \text{In}$) et b) les courbes de Tauc correspondant.

3.3. Propriétés électriques

Plusieurs études sont arrivées à la conclusion que le dopage du SnO_2 à 5% et 10% d'indium résulte en des films de conductivité de type P [196,201]. Dans notre cas nous ne pouvons confirmer ce résultat car les propriétés électriques des films de SnO_2 non dopé et dopé à l'indium n'ont pas pu être déterminées aussi bien pour les monocouches que pour les bicouches. Des films sur quartz ont été élaborés, cependant la mesure n'a pas pu être menée à terme en raison d'une résistivité des films supérieure à la limite de détection du montage à Effet Hall.

3.4. Conclusion

Les films bicouches de SnO_2 non dopé et dopé à l'indium sont cristallines comme dans le cas des films monocouches. Elles présentent la même détérioration de la qualité cristalline des films avec l'ajout de l'indium. Les films possèdent une transmission moyenne autour de 87% et proche de celle de l'ITO. Toujours est-il que les films sont toujours trop résistifs et une exploration complète des propriétés électriques des films n'a pas pu être menée.

4. Étude de films d'oxyde d'étain dopé et non dopé au germanium

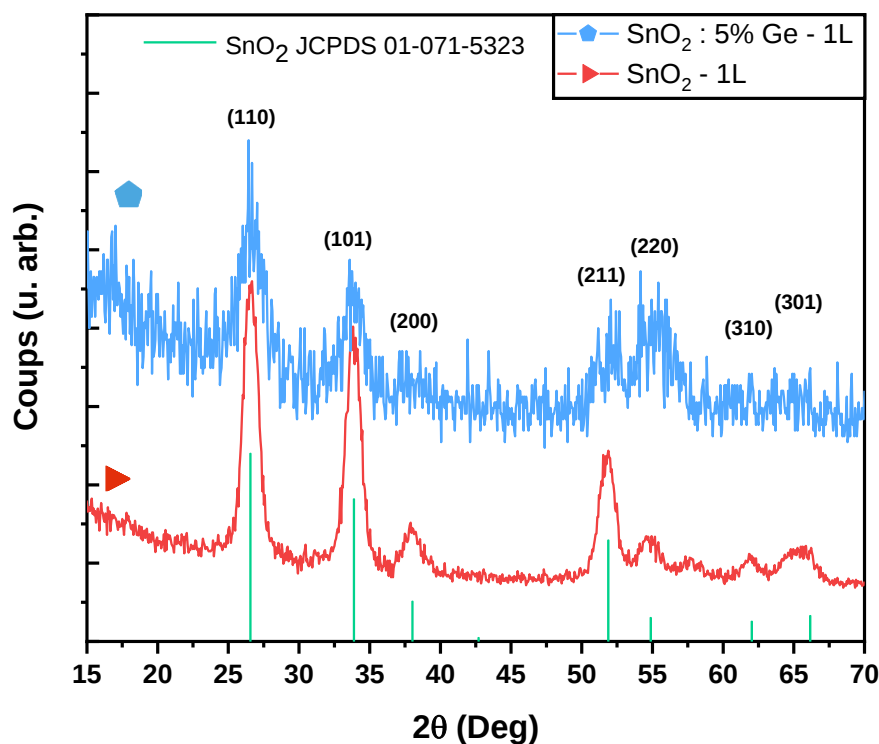
Dans ce paragraphe nous présentons les résultats de l'étude sur le germanium en tant que dopant pour SnO_2 . Les solutions à partir desquelles les films de SnO_2 non dopé et dopé au germanium sont réalisées ont une concentration de 0.50 mol/L. Les pourcentages de dopage sont de 0 et 5 en pourcentage molaire dans les solutions. Un unique pourcentage de dopage a été choisi dans le but d'obtenir une première idée de l'influence qu'a le germanium sur les propriétés du SnO_2 , vu qu'il n'y a aucune étude antérieure dans la littérature sur ce dopage. En plus de présenter des trous en surface, les films monocouches de SnO_2 dopé au germanium sont résistifs. Des films bicouches, avec la même concentration et le même taux de dopage que les monocouches, sont réalisés pour résoudre le problème des trous et déterminer si les films bicouches ont une meilleure conductivité.

4.1. Propriétés structurales et morphologiques

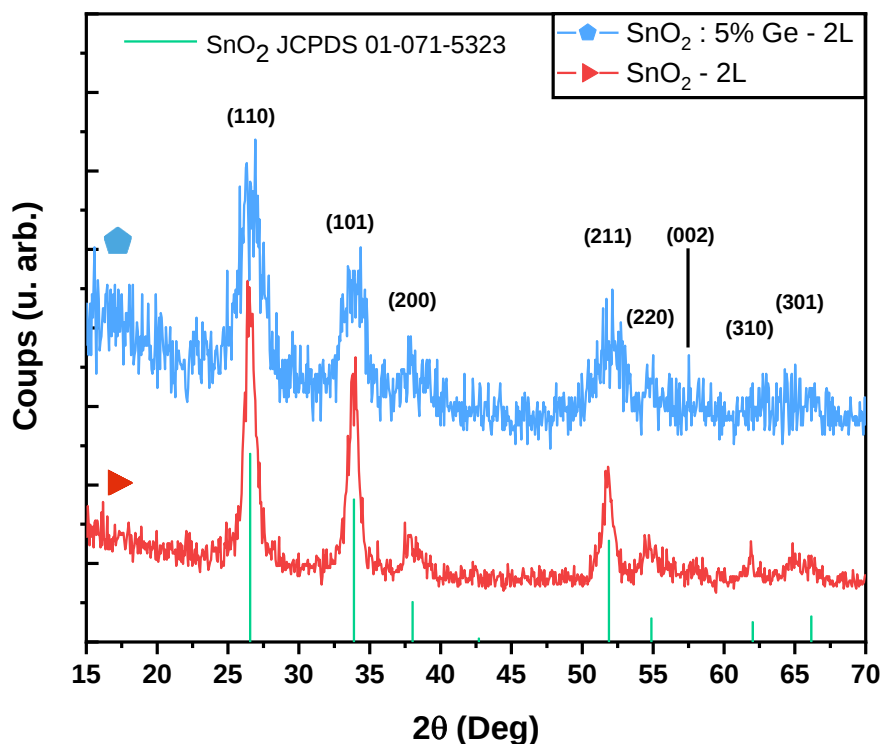
4.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des films monocouches et bicouches de SnO_2 non dopé et dopé au germanium et déposés sur SiO_2 , sont présentés sur la Figure 91. L'ensemble des pics de diffraction observés correspondent au SnO_2 cassitérite à structure tétragonale (fiche JCPDS n° 01-071-5323). Aucun pic caractéristique du germanium ou à une phase secondaire du germanium ou de l'étain n'est présent (dans la limite de détection de la technique DRX) indiquant une bonne insertion du dopant dans la structure du SnO_2 . L'augmentation du pourcentage en dopant entraîne une perte de définition de pics (310) et (301). Les pics perdent également en intensité et s'élargissent avec l'ajout du germanium

Les paramètres de la maille tétragonale pour l'ensemble des échantillons, sont donnés dans le Tableau 33. Ils sont légèrement inférieurs aux paramètres standards $a = 4.737 \text{ \AA}$, $c = 3.185 \text{ \AA}$ présents dans la littérature [179] (fiche JCPDS n° 01-071-5323). La faible variation des paramètres, avec l'ajout du germanium, entraîne une légère augmentation du volume de la maille plus importante pour les monocouches que pour les bicouches. La taille moyenne des cristallites D diminue avec l'augmentation du pourcentage en dopant en raison de l'élargissement des pics aussi bien pour les monocouches que pour les bicouches. La quantité de défauts présents dans les films élaborés, donnée par la densité de dislocation δ (Tableau 33) augmente avec l'augmentation du pourcentage en germanium. Cette augmentation est la conséquence de la diminution de la taille moyenne des cristallites D . L'ajout du germanium multiplie par quatre de la quantité de défauts présents dans les films bicouches.



(a)



(b)

Figure 91 : Diffractogrammes des films a) monocouches et b) bicouches de SnO_2 dopé au germanium ($\text{SnO}_2 : \text{Ge}$). Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.

Tableau 33 : Paramètres du réseau a , et c , volume d'une maille élémentaire V , taille des cristallites D , et densité de dislocations δ des films de SnO_2 dopé au germanium ($\text{SnO}_2 : \text{Ge}$).

Échantillon	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)	δ (10 ² lignes/μm ²)
$\text{SnO}_2 - 1\text{L}$	4.630 ± 0.003	3.084 ± 0.049	66.09 ± 0.85	6.57 ± 2.0	232 ± 14
$\text{SnO}_2 : 5\% \text{ Ge} - 1\text{L}$	4.635 ± 0.008	3.120 ± 0.036	67.03 ± 0.37	4.89 ± 1.5	418 ± 25
$\text{SnO}_2 - 2\text{L}$	4.631 ± 0.007	3.108 ± 0.011	66.67 ± 0.25	8.81 ± 2.6	128.7 ± 7.7
$\text{SnO}_2 : 5\% \text{ Ge} - 2\text{L}$	4.636 ± 0.005	3.094 ± 0.032	66.97 ± 0.87	4.43 ± 1.3	509 ± 31

4.1.2. Analyse de la morphologie et la composition

Tous les films de SnO_2 non dopé ou dopé au germanium, monocouches ou bicouches, sont quasi-transparents, avec une surface réfléchissante caractéristique des films de SnO_2 . Les images en surface et en coupe des films de SnO_2 de tous les échantillons sont représentées sur la Figure 92 et sur la Figure 93. On observe des films homogènes avec des grains de faible taille. Les trous en surface sont présents avec et sans dopage et sont dus à l'évaporation du solvant. Les images en coupe permettent d'affirmer que les films, composés de grains de forme sphérique, ont une épaisseur homogène et continue. Aucune distinction entre les deux couches déposées n'est visible pour les films bicouches.

L'analyse par énergie dispersive de rayons X résulte en les spectres représentés sur la Figure 94. Le pic en énergie caractéristique au germanium est clairement identifiable. L'analyse permet d'affirmer que pour un dopage à 5% en germanium en solution le dopage effectif dans les films est de l'ordre de 5%. Donc le dopage en solution est correctement retranscrit dans les films.

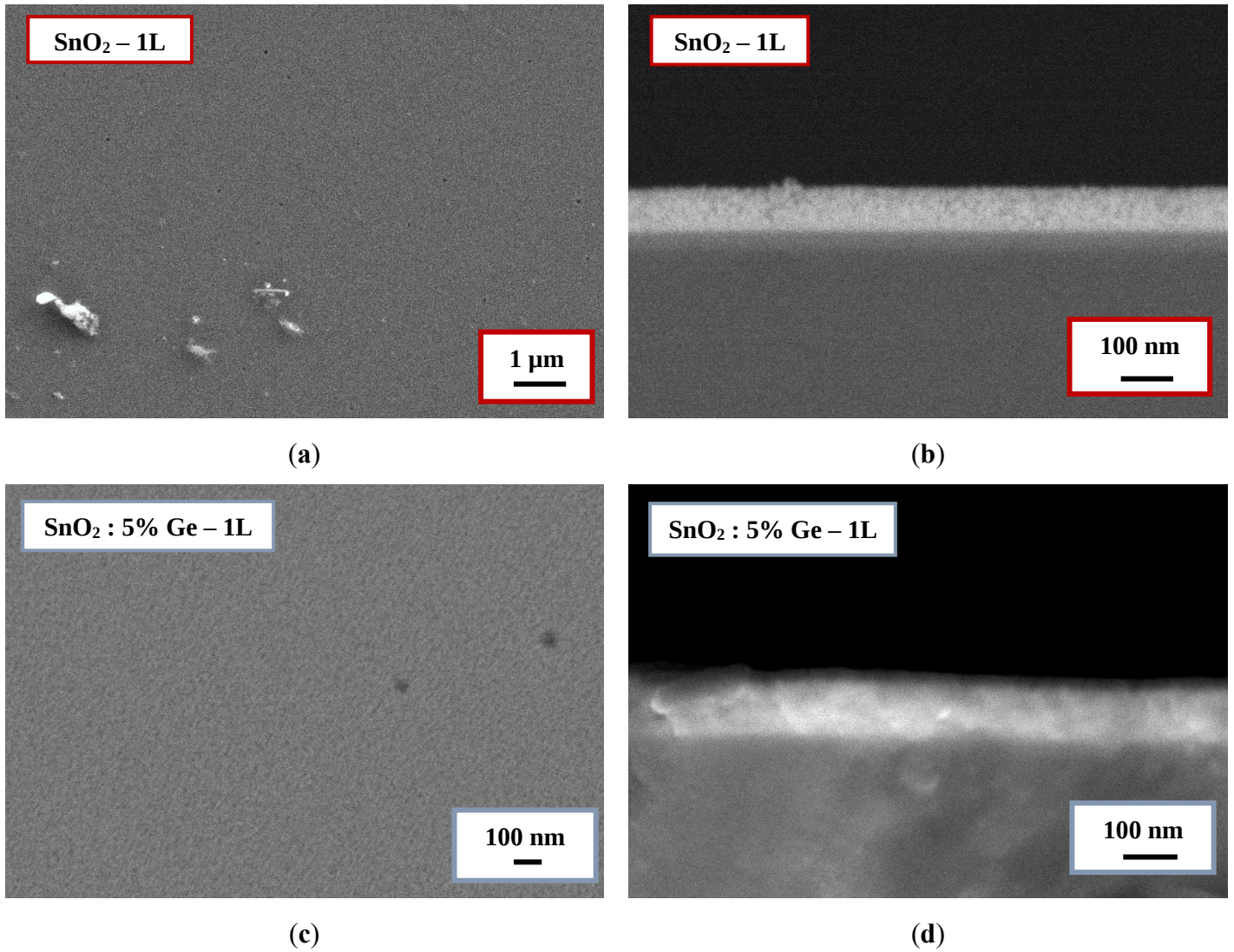


Figure 92 : Images MEB en surface et en coupe des films monocouches de SnO_2 dopé au germanium ($\text{SnO}_2 : \text{Ge}$).

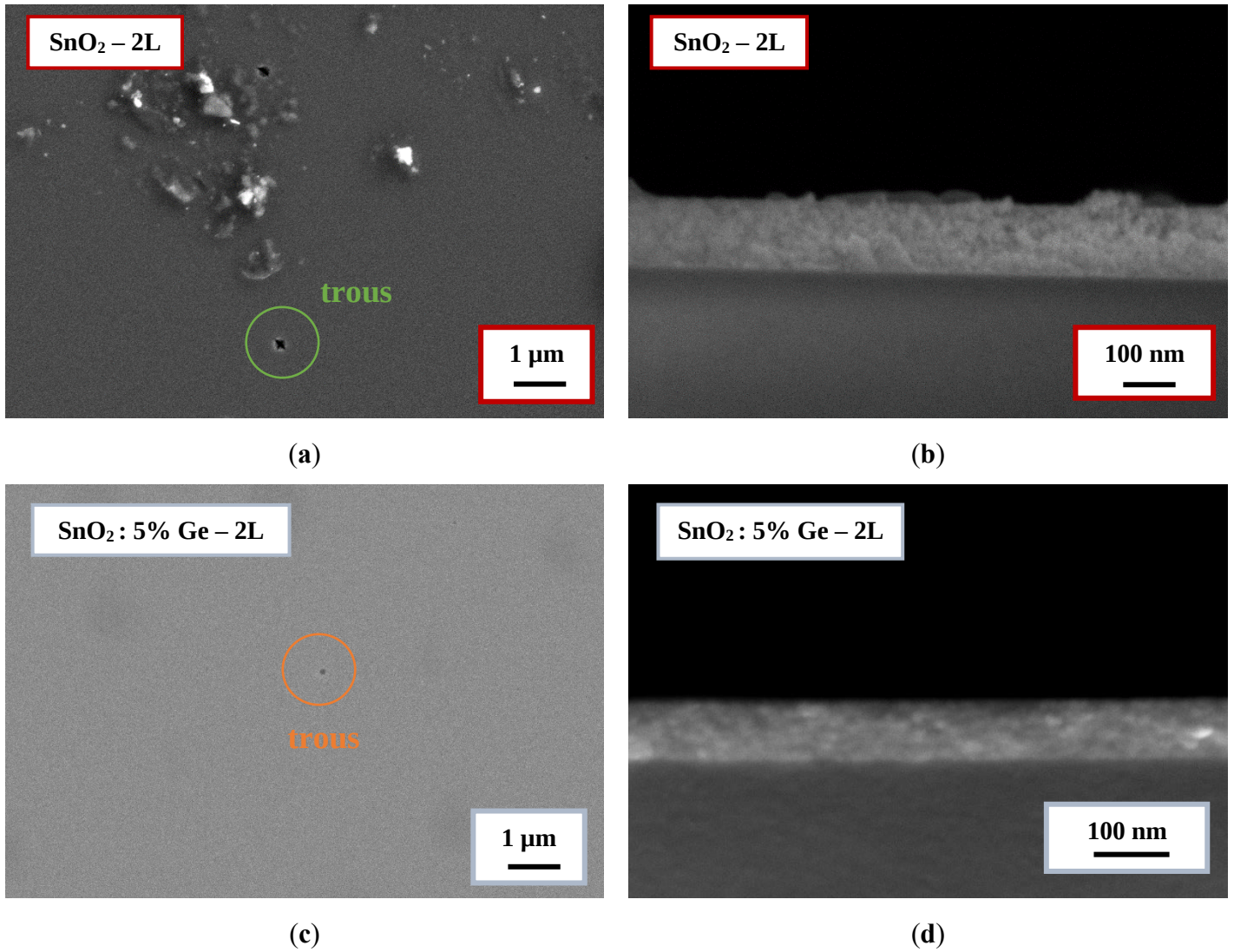


Figure 93 : Images MEB en surface et en coupe des films bicouches de SnO_2 dopé au germanium ($\text{SnO}_2 : \text{Ge}$).

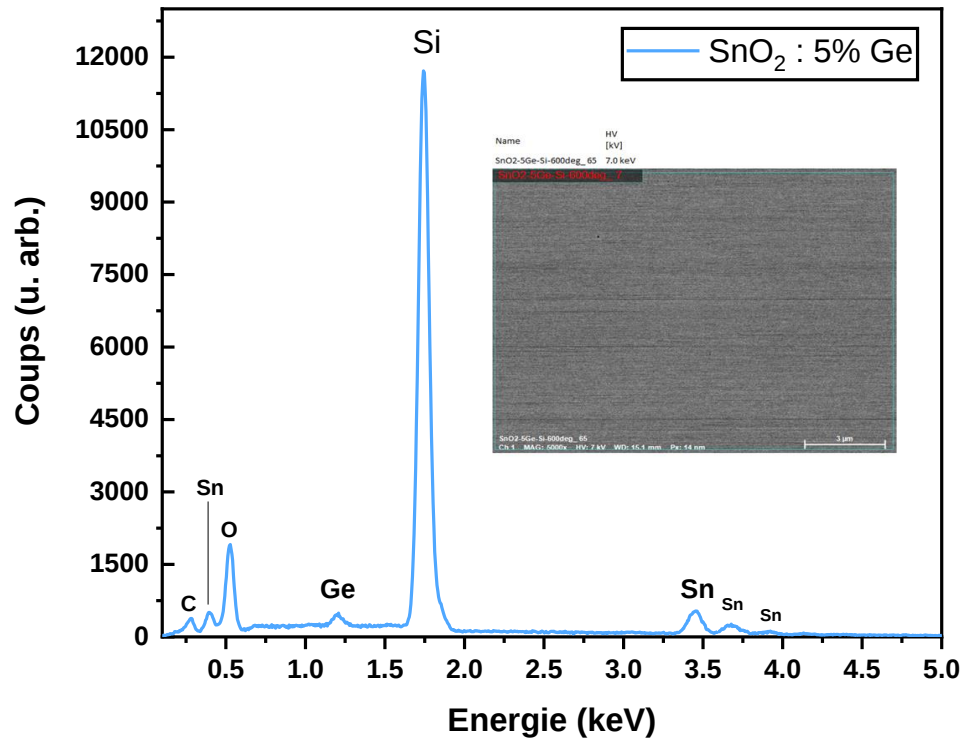


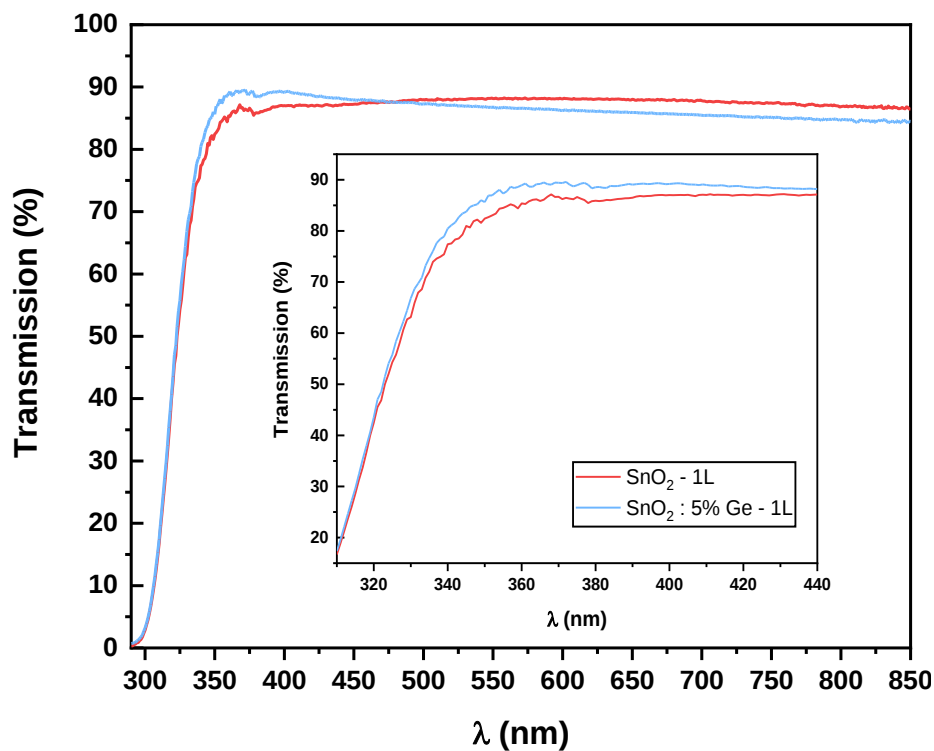
Figure 94 : Spectre EDX des films monocouches de SnO₂ dopé au germanium (SnO₂ : Ge).

4.2. Propriétés optiques

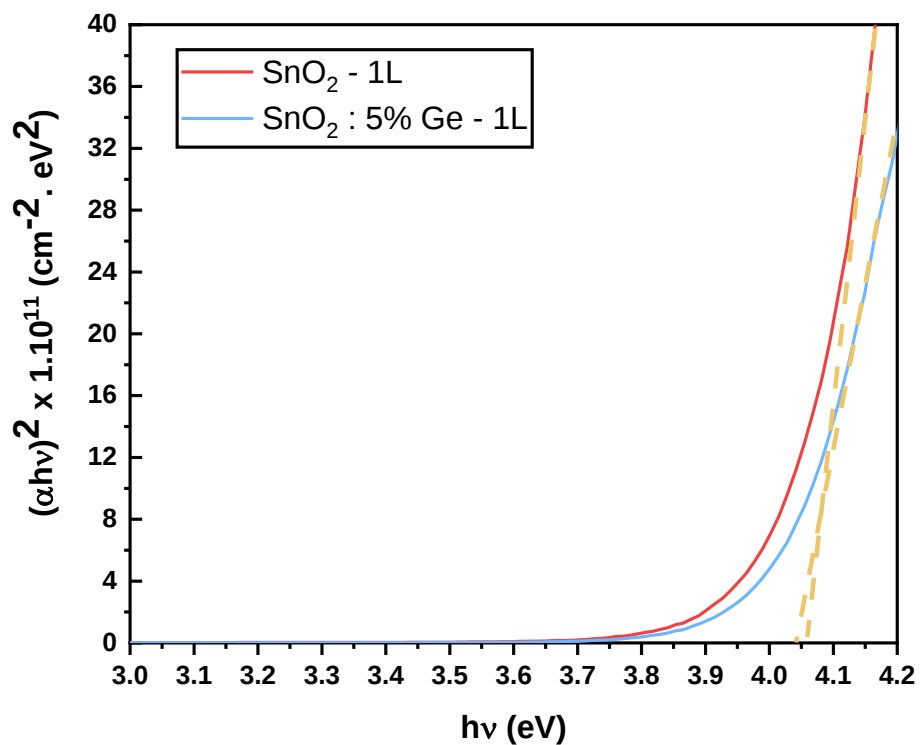
Comme le montrent la Figure 95 et la Figure 96, la transmission moyenne T_{moy} dans le visible diminue avec l'ajout du germanium mais reste supérieure à 85% (Tableau 34) aussi bien pour les monocouches que pour les bicouches. Elle est supérieure aux valeurs reportées pour le SnO₂ dopé à l'indium [201] et proche de celle d'un substrat d'ITO. Les valeurs du gap optique des films (Tableau 34) sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour les couches de SnO₂ de structure tétragonale [187,200] et sont indépendantes de l'ajout du germanium.

Tableau 34 : Épaisseur t , transmission moyenne T_{moy} dans le visible et gap optique E_g des films de SnO₂ dopé au germanium (SnO₂ : Ge).

Échantillon	t (nm)	T_{moy} (%)	E_g (eV)
SnO ₂ – 1L	85 ± 2	87.7	4.05 ± 0.02
SnO ₂ : 5% Ge – 1L	100 ± 3	86.5	4.03 ± 0.02
SnO ₂ – 2L	125 ± 3	89.0	4.08 ± 0.02
SnO ₂ : 5% Ge – 2L	89 ± 2	86.1	4.06 ± 0.02

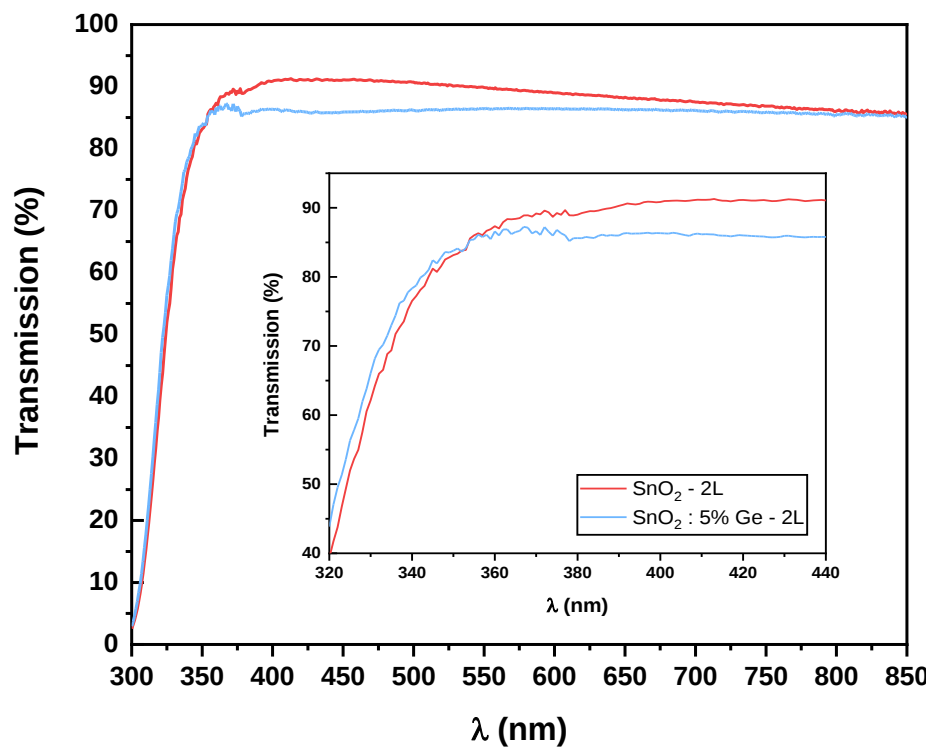


(a)

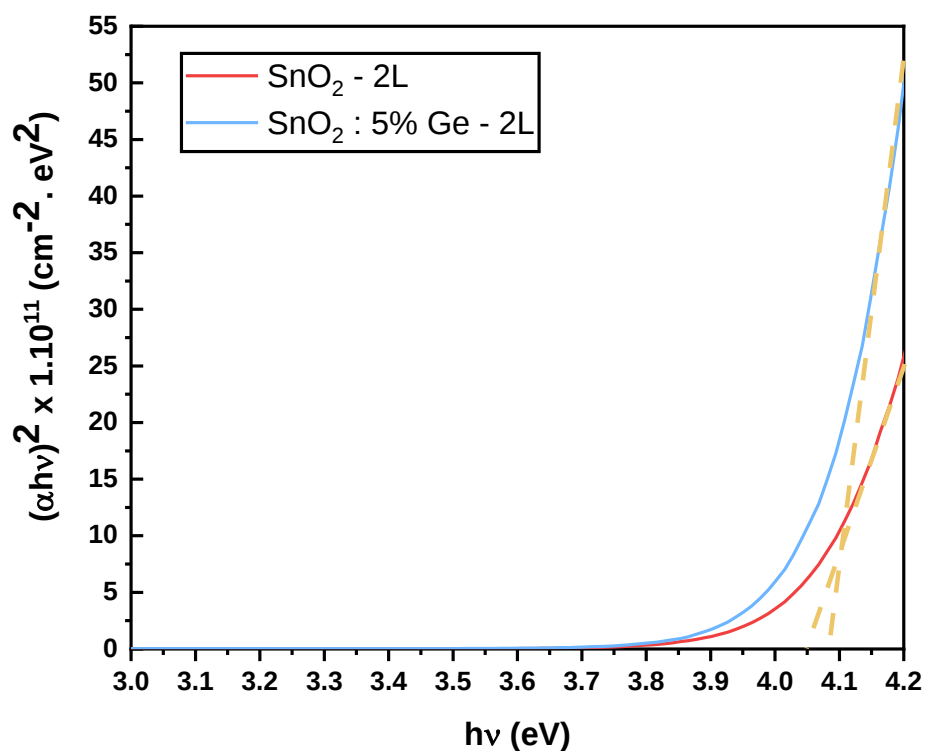


(b)

Figure 95 : a) Spectres de transmission des films de SnO_2 dopé au germanium (SnO_2 : Ge) et b) les courbes de Tauc correspondant.



(a)



(b)

Figure 96 : a) Spectres de transmission des films de SnO_2 dopé au germanium (SnO_2 : Ge) et b) les courbes de Tauc correspondant.

4.3. Propriétés électriques

Des films monocouches et bicouches ont été élaborés sur quartz afin de déterminer leurs propriétés électriques. Cependant, la mesure n'a pas pu être menée à terme en raison d'une résistivité des films supérieure à la limite de détection du montage à Effet Hall.

4.4. Conclusion

Dans cette étude préliminaire, nous avons réussi à synthétiser, par voie sol-gel, des films monocouches et bicouches de SnO_2 dopé au germanium. Les films obtenus sont cristallins avec une structure tétragonale. Les surfaces des films sont homogènes à l'exception de la présence de quelques trous provoqués par l'évaporation du solvant. Les films présentent de bonnes propriétés optiques avec une transmission moyenne supérieure à 85% et à celle de l'ITO. Néanmoins les films dopés au germanium sont très résistifs empêchant une étude complète de leurs propriétés électriques.

5. Intégration dans les cellules organiques en tant que couche de transport des électrons

Les films minces de SnO_2 non dopé et dopé élaborés voie sol gel ne présentent pas de résistivité électrique adéquate pour être employé à la place de l'ITO en tant qu'électrode pour des cellules solaires organiques. Par conséquent, les films monocouches et bicouches sont intégrés dans les cellules solaires organiques à structure à hétérojonction volumique en tant que couche de transport des électrons. Le processus d'élaboration est décrit au Chapitre 2. La couche active correspond à un mélange P3HT : PC_{60}BM , avec une concentration de 40 mol/L. Les performances de toutes les cellules étudiées dans ce paragraphe seront comparées par rapport à la cellule de référence ayant pour ETL le PEIE.

5.1. Intégration des films de SnO_2 dopé à l'antimoine dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : PC_{60}BM

5.1.1. Étude pour la concentration $C = 0.50$ mol/L

Les caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de films de SnO_2 non dopé et dopé à l'antimoine sont présentées sur la Figure 97 sur la Figure 99, et les performances photovoltaïques des cellules sont résumées dans le Tableau 35 et dans le Tableau 36.

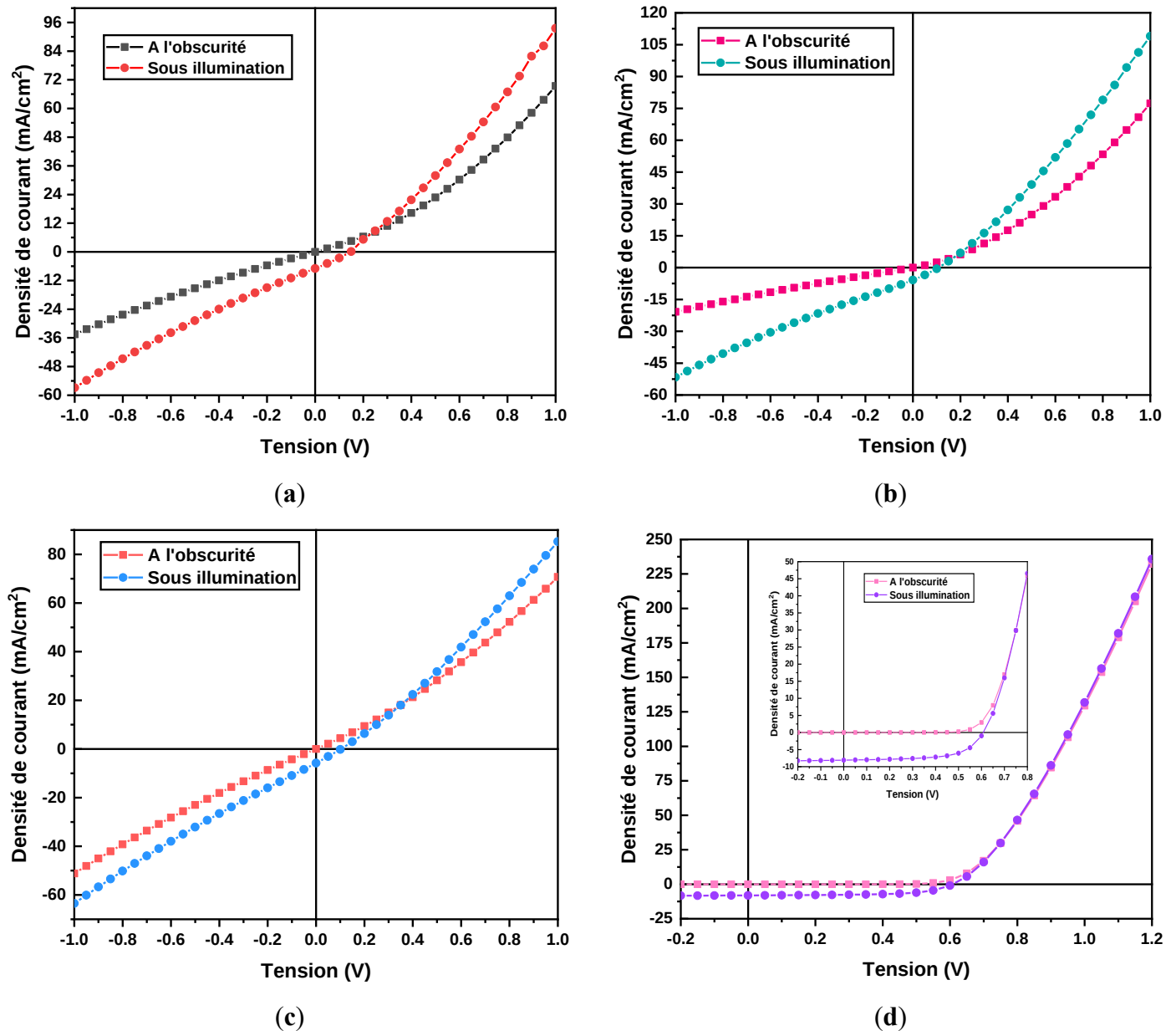


Figure 97 : Caractéristique densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO₂ ; b) SnO₂ : 1% Sb, c) SnO₂ : 2% Sb et d) une couche de PEIE.

Dans le cas des films SnO₂ monocouches c'est la cellule employant le SnO₂ non dopé qui possède les meilleures performances photovoltaïques comparée aux cellules à base de SnO₂ dopé. Elle a une tension en circuit ouvert (V_{CO}) de 148 mV, une densité de courant en court-circuit (J_{CC}) de 6.95 mA/cm², un facteur de forme (FF) de 23.6%, et un rendement de conversion η de 0.24%. Les performances des cellules à base des films monocouches de SnO₂ non dopé et dopé à l'antimoine sont loin de celles obtenues par la cellule de référence à base de PEIE. Ces faibles valeurs peuvent être expliquées par l'impact des résistances série (R_s) et shunt

(R_{Sh}). Les résistances séries sont 3 à 5 fois plus importantes pour les cellules à base de SnO_2 . Si une résistance série élevée est détrimentaire au facteur de forme, les résistances shunt impactent négativement les performances des cellules. Elles sont inférieures par deux ordres de grandeur à la résistance shunt de la cellule de référence, qui est de $1.41 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Une très faible résistance shunt indique l'existence d'un grand nombre de shunt de dérivation des charges, ce qui nuit à la puissance maximale de la cellule. L'origine de ce nombre important de shunt de dérivation provient généralement du processus d'élaboration des cellules. Les images MEB des coupes transversales des cellules élaborées (Figure 98) indiquent qu'à priori les couches sont correctement déposées. Le problème peut être lié au processus de déposition des films de SnO_2 . L'utilisation du scotch Kapton pour délimiter les zones de dépôts des films de SnO_2 peut créer des bords non uniformes à l'origine de shunt de dérivation et de soucis d'interface, non visible à travers les images MEB.

Tableau 35 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC_{60}BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO_2 ; b) SnO_2 : 1% Sb, c) SnO_2 : 2% Sb et d) une couche de PEIE.

ETL	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm ²)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{Sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO_2	148	6.95	2.92×10^{-5}	23.6	0.24	6.69	13.9
SnO_2 : 1% Sb	110	5.88	2.07×10^{-5}	26.7	0.17	6.23	14.2
SnO_2 : 2% Sb	103	5.82	1.87×10^{-5}	25.9	0.15	8.97	13.9
PEIE	607	8.09	3.46×10^{-4}	58.7	2.88	1.69	1.41×10^3

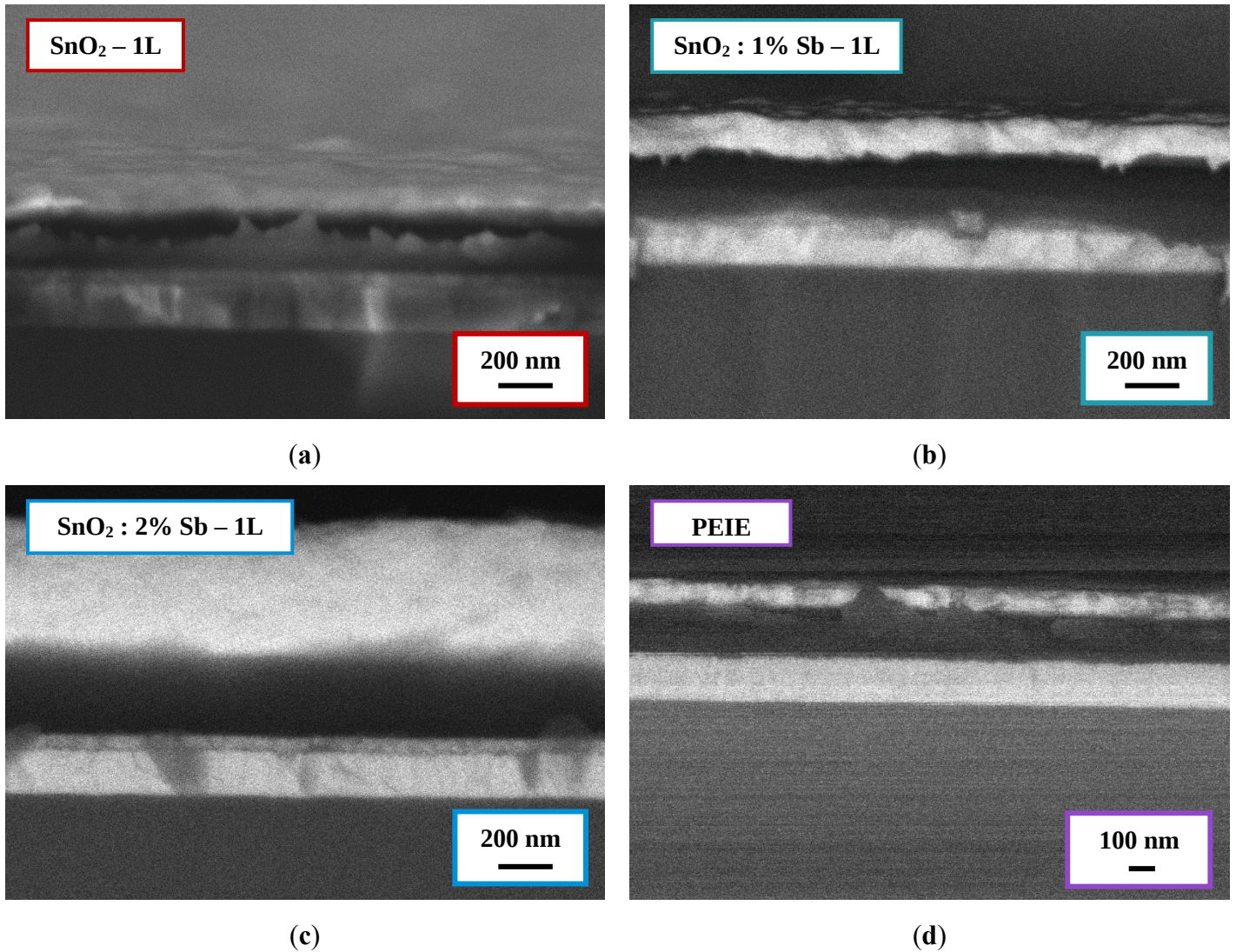


Figure 98 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC_{60}BM ayant pour ETL (a – c) des films monocouches de SnO_2 dopé à l'antimoine (SnO_2 : Sb) et d) une couche de PEIE.

Parmi les cellules élaborées en employant les films bicouches de SnO_2 non dopé et dopé à l'antimoine, la cellule à base de SnO_2 : 1% Sb possède les meilleures performances. Elle a un V_{CO} de 148 mV, un J_{CC} de 4.35 mA/cm^2 , un facteur de forme de 24.2%, et un rendement de conversion η de 0.16% mais ses performances sont encore inférieures à celles de la cellule de référence à base de PEIE. Comme pour les films monocouches, les résistances série (R_s) et shunt (R_{sh}) impactent négativement les performances d'une cellule photovoltaïque. Les résistances séries sont 4 à 5 fois plus importantes pour les cellules à base de SnO_2 et les résistances shunt sont à nouveau inférieures par deux ordres de grandeur à la résistance shunt de la cellule de référence. L'origine de ce nombre important de shunt de dérivation provient généralement du process d'élaboration des cellules.

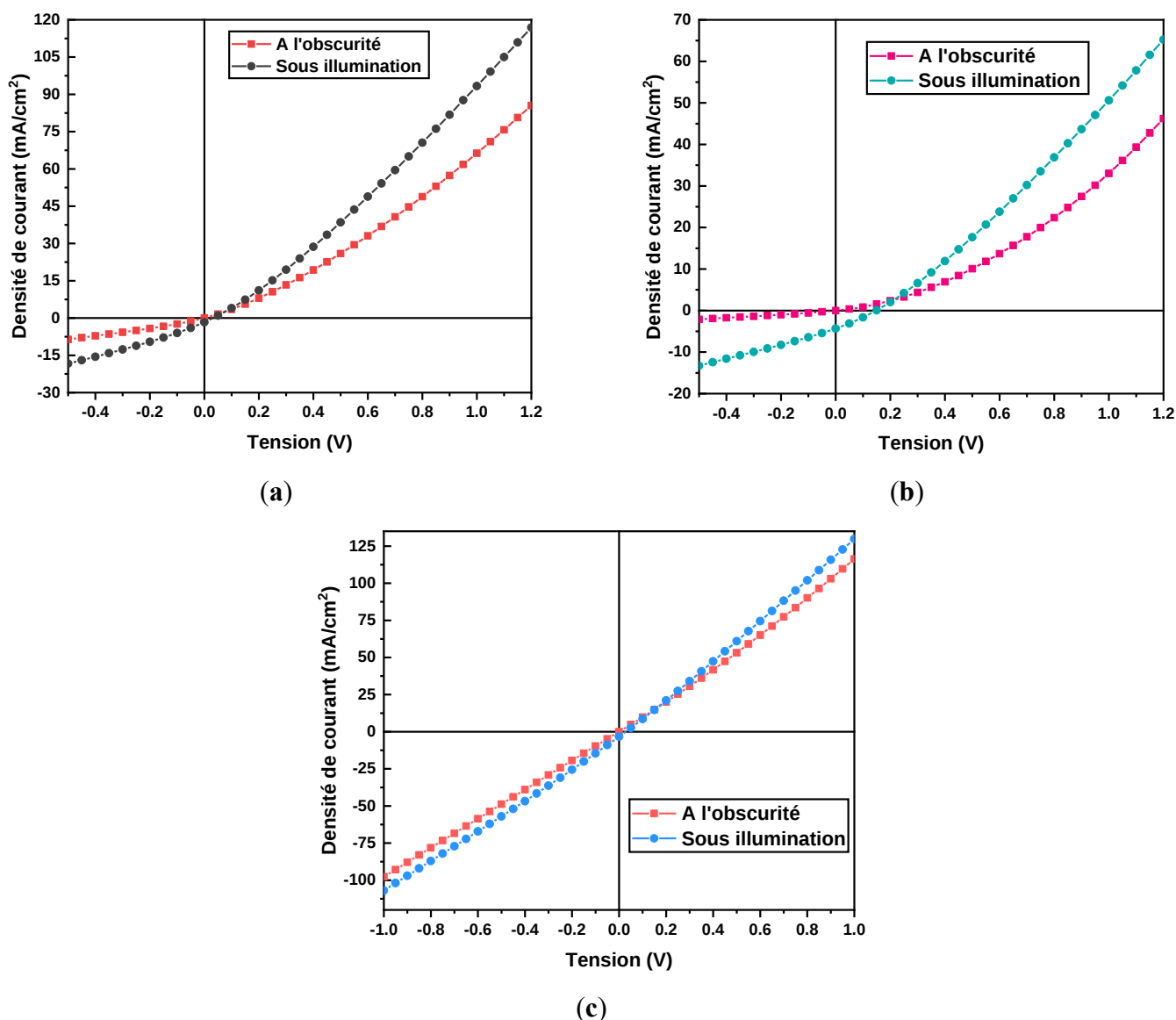


Figure 99 : Caractéristique densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films bicouches a) de SnO₂ ; b) SnO₂ : 1% Sb, c) SnO₂ : 2% Sb.

Les images MEB des coupes transversales des cellules élaborées (Figure 100) indiquent qu'à priori les couches sont correctement déposées, donc le problème vient probablement du processus de déposition des films de SnO₂. Effectivement, le dépôt de deux couches consécutives de SnO₂, en faisant appel à du scotch Kapton pour délimiter les zones de dépôts des films de SnO₂, augmente le risque de bords non uniformes et lieux de court-circuit, non visible à travers les images MEB et l'origine des faibles performances observées.

Tableau 36 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films bicouches de SnO₂ dopé à l'antimoine (SnO₂ : Sb).

ETL	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm ²)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO ₂	30	1.67	2.39×10^{-5}	-	0.20	8.91	33.9
SnO ₂ : 1% Sb	148	4.35	1.87×10^{-5}	24.2	0.16	7.33	38.4
SnO ₂ : 2% Sb	-	-	-	-	-	-	-

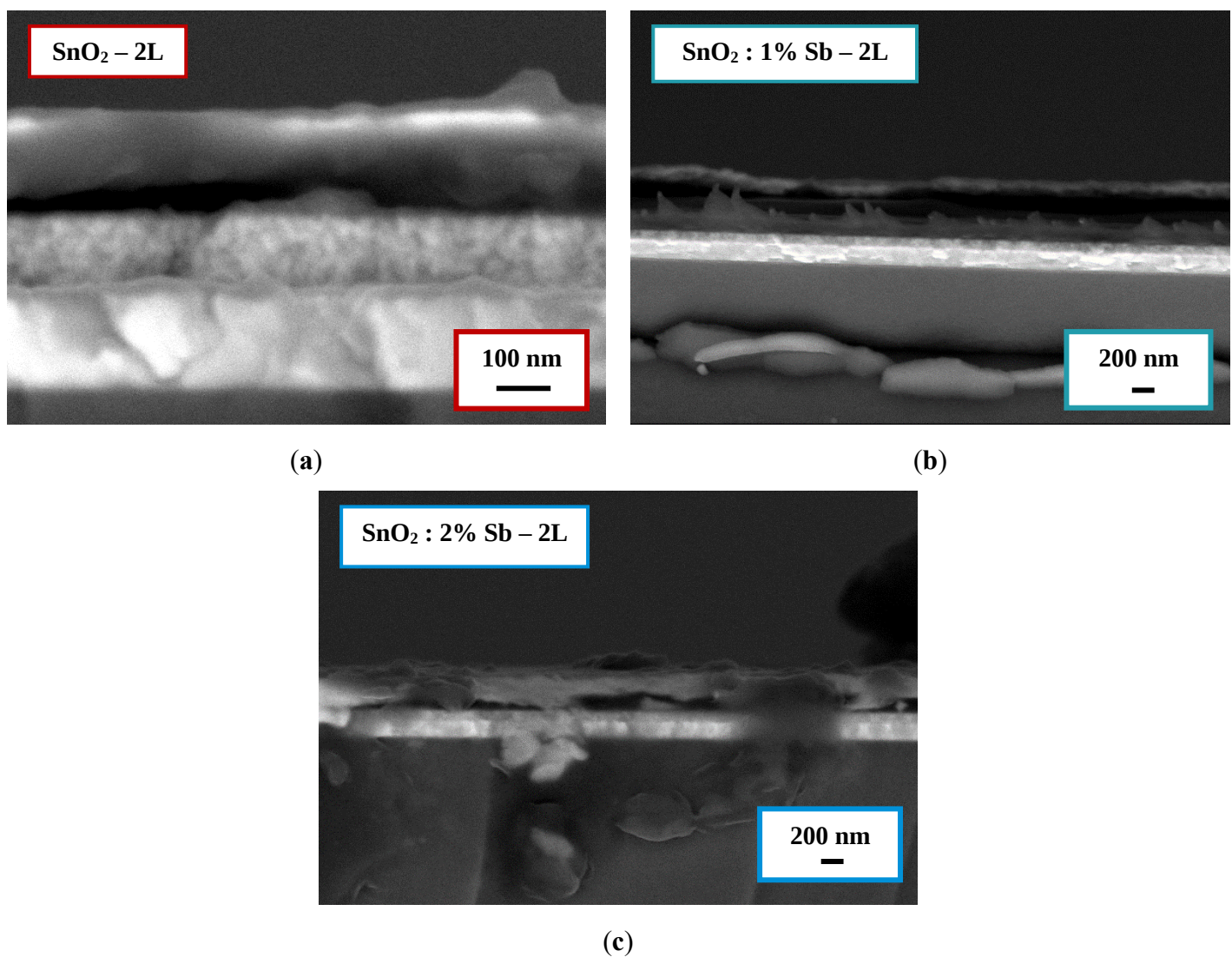


Figure 100 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL films bicouches de SnO₂ dopé à l'antimoine (SnO₂ : Sb).

5.1.2. Étude pour la concentration $C = 0.75 \text{ mol/L}$

Les caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de films de SnO_2 monocouches et bicouches, non dopé et dopé à l'antimoine, sont présentées sur la Figure 101 et sur la Figure 103. Les performances photovoltaïques des cellules sont résumées dans le Tableau 37 et dans le Tableau 38.

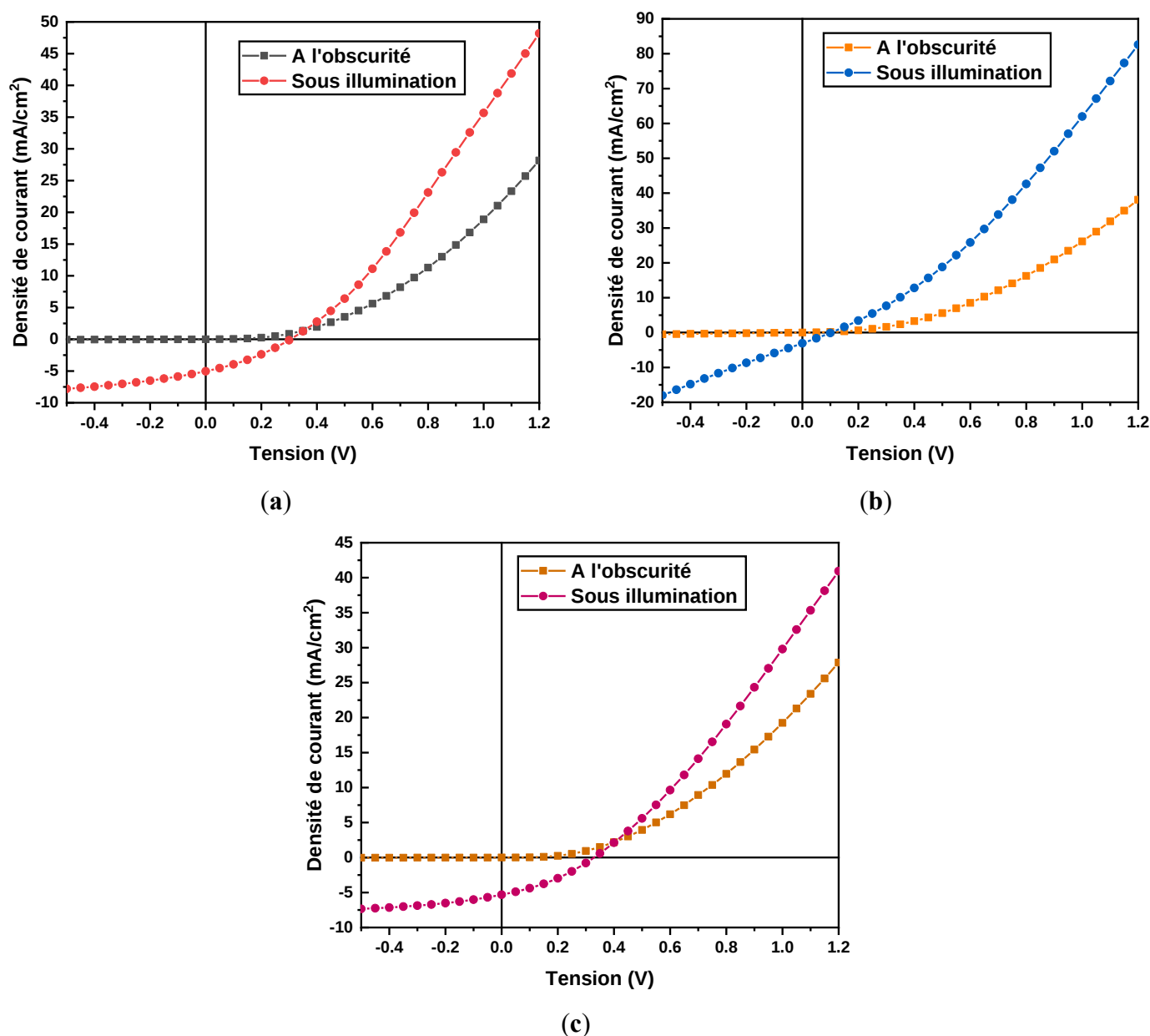


Figure 101 : Caractéristique densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO_2 ; b) SnO_2 : 1% Sb et c) SnO_2 : 2% Sb.

Les films monocouches de SnO_2 non dopé et dopé à l'antimoine employés sont moins conducteurs que les films précédemment employés pour les cellules solaires organiques. Pourtant, les cellules suivantes présentent de meilleures performances photovoltaïques, avec la cellule à base de SnO_2 : 2% Sb ayant le meilleur rendement de conversion. Elle a un V_{CO} de 327 mV, un J_{CC} de 5.31 mA/cm², un facteur de forme de 32.6%, et un rendement de conversion η de 0.57%. Les performances des cellules à base des films de SnO_2 sont loin de celles obtenues par la cellule de référence à base de PEIE. Ces faibles valeurs peuvent être expliquées par l'impact des résistances R_s et R_{sh} sur les performances d'une cellule photovoltaïque. Les résistances séries sont 10 fois plus importantes pour les cellules à base de SnO_2 . Quant aux résistances shunt, elles sont inférieures par un à deux ordres de grandeur par rapport à la cellule de référence. La très faible résistance shunt pour la cellule à base de SnO_2 : 1% Sb montre l'impact d'un nombre important de shunt de dérivation des charges sur la puissance maximale d'une la cellule. Les images MEB des coupes transversales des cellules élaborées (Figure 102) indiquent qu'à priori les couches sont correctement déposées.

Tableau 37 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films monocouches de SnO_2 dopé à l'antimoine (SnO_2 : Sb).

ETL	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm ²)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO_2	305	5.04	4.75×10^{-5}	25.8	0.40	15.3	2.66×10^2
SnO_2 : 1% Sb	103	3.08	1.91×10^{-8}	0.05	0.0002	10.6	22.8
SnO_2 : 2% Sb	327	5.31	6.79×10^{-5}	32.6	0.57	17.8	9.04×10^2

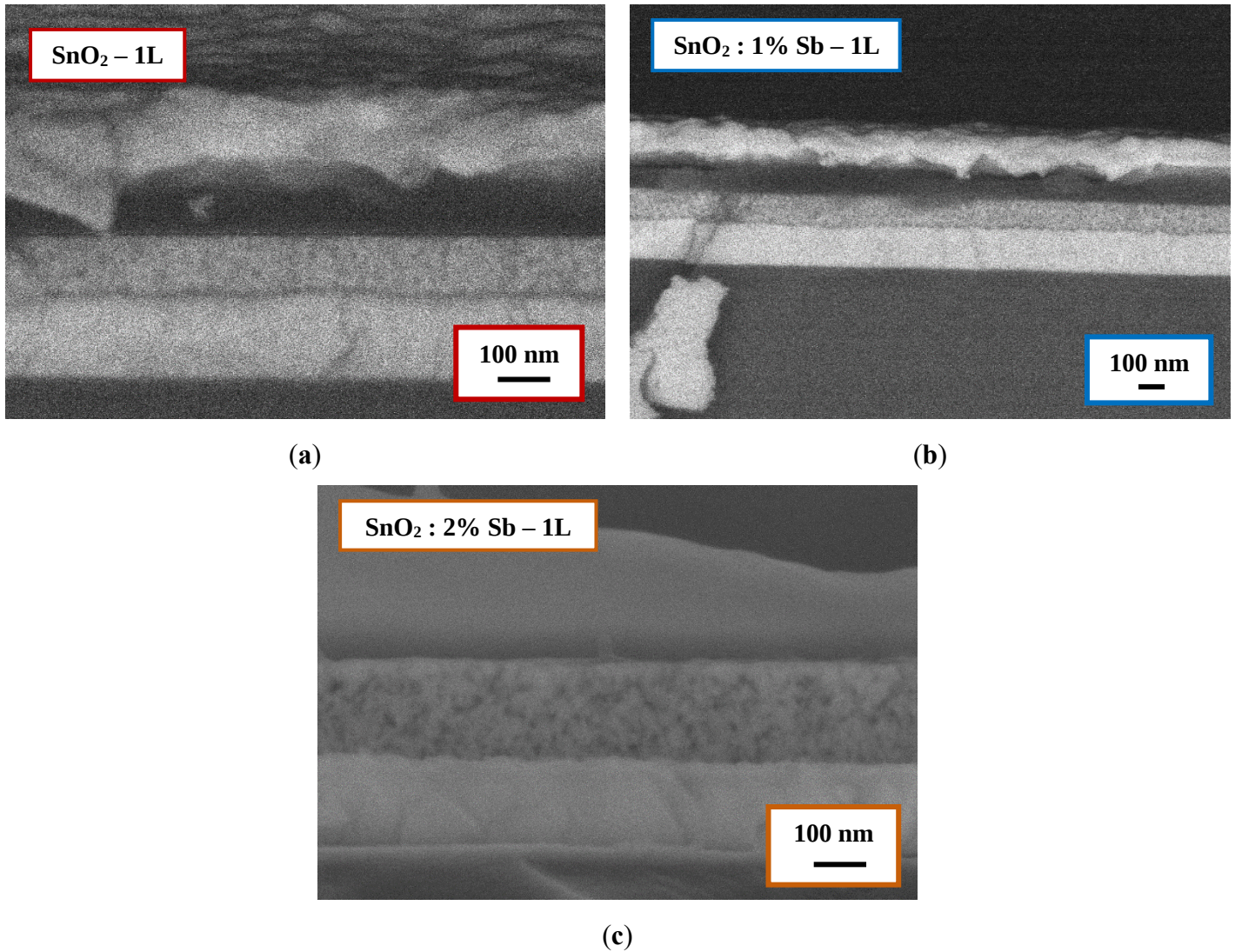


Figure 102 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC_{60}BM ayant pour ETL (a – c) des films monocouches de SnO_2 dopé à l'antimoine ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$).

Quant aux cellules élaborées en employant les films bicouches de SnO_2 non dopé et dopé à l'antimoine elles présentent un courant photovoltaïque très faible. Comme précédemment noté, ces performances peuvent être expliquées par l'impact des résistances R_s et R_{sh} , en plus des difficultés liées au procédé de dépôt de deux couches consécutives de SnO_2 en faisant appel à du scotch Kapton. Les images MEB des coupes transversales des cellules élaborées (Figure 104) indiquent qu'à priori les couches sont correctement déposées, donc le problème est lié au processus de déposition des films de SnO_2 .

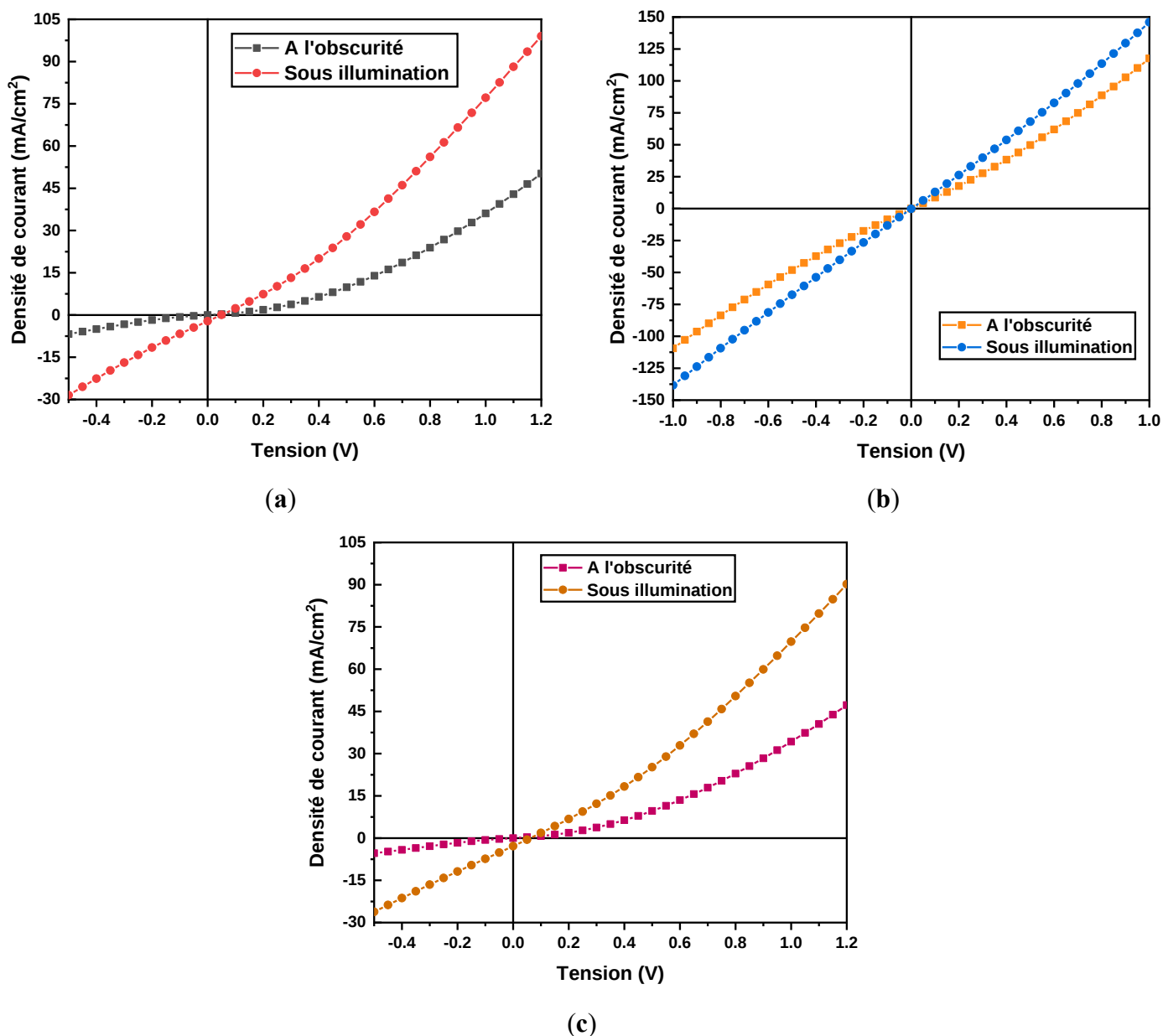


Figure 103 : Caractéristique densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films bicouches a) de SnO₂ ; b) SnO₂ : 1% Sb et c) SnO₂ : 2% Sb.

Tableau 38 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films bicouches de SnO₂ dopé à l'antimoine (SnO₂ : Sb).

ETL	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm ²)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{Sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO ₂	49	2.18	1.23×10^{-8}	0.1	1.03×10^{-3}	9.78	18.0
SnO ₂ : 1% Sb	-	-	-	-	-	-	-
SnO ₂ : 2% Sb	62	2.85	1.62×10^{-8}	0.1	1.35×10^{-3}	10.4	18.6

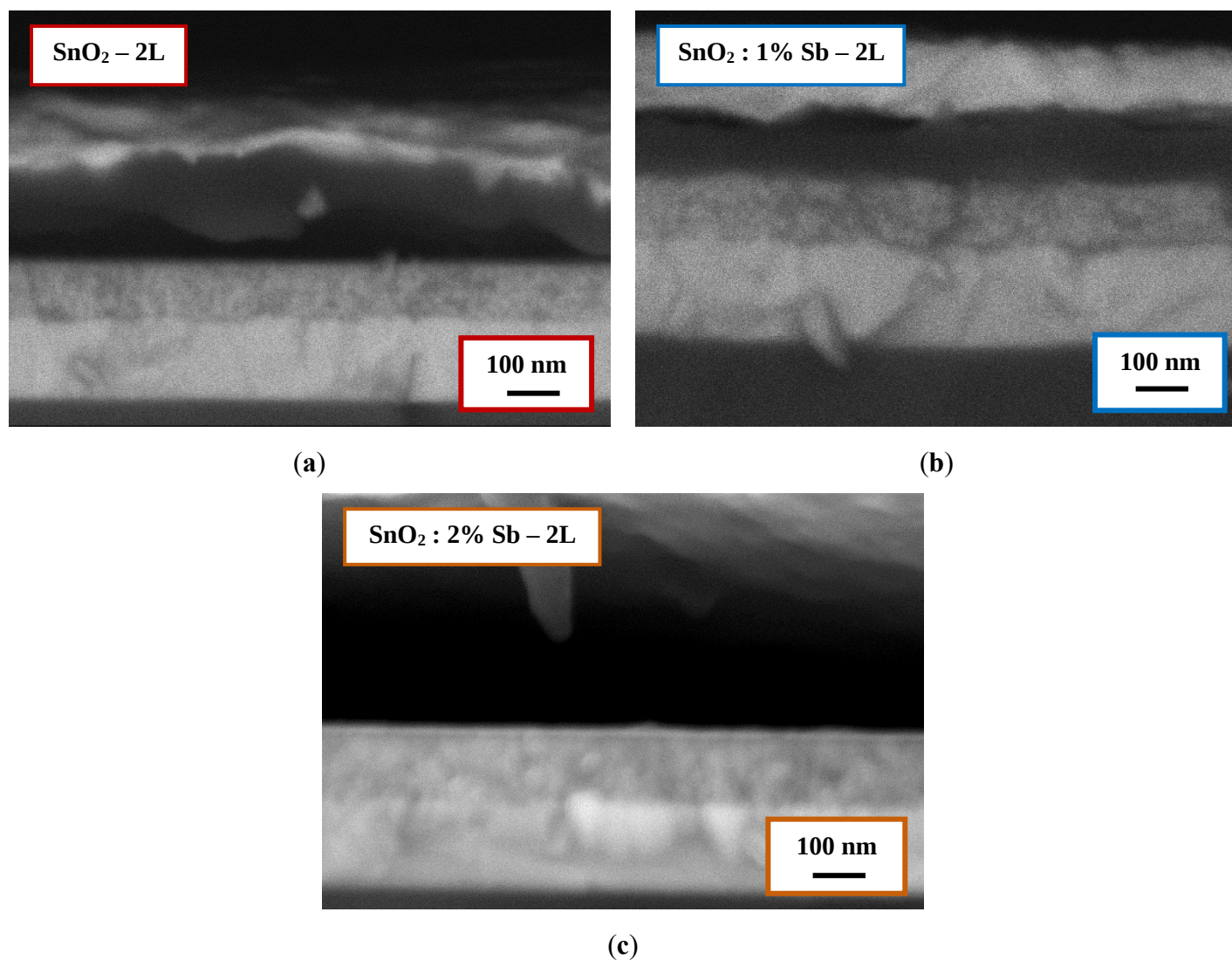


Figure 104 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL (a – c) des films bicouches de SnO₂ dopé à l'antimoine (SnO₂ : Sb).

5.2. Intégration des films de SnO₂ dopé à l'indium dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : PC₆₀BM

La Figure 105 et la Figure 107 donnent les caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de films monocouches et bicouches de SnO₂ et non dopé et dopé à l'indium. Leurs performances photovoltaïques sont résumées dans le Tableau 39 et dans le Tableau 40.

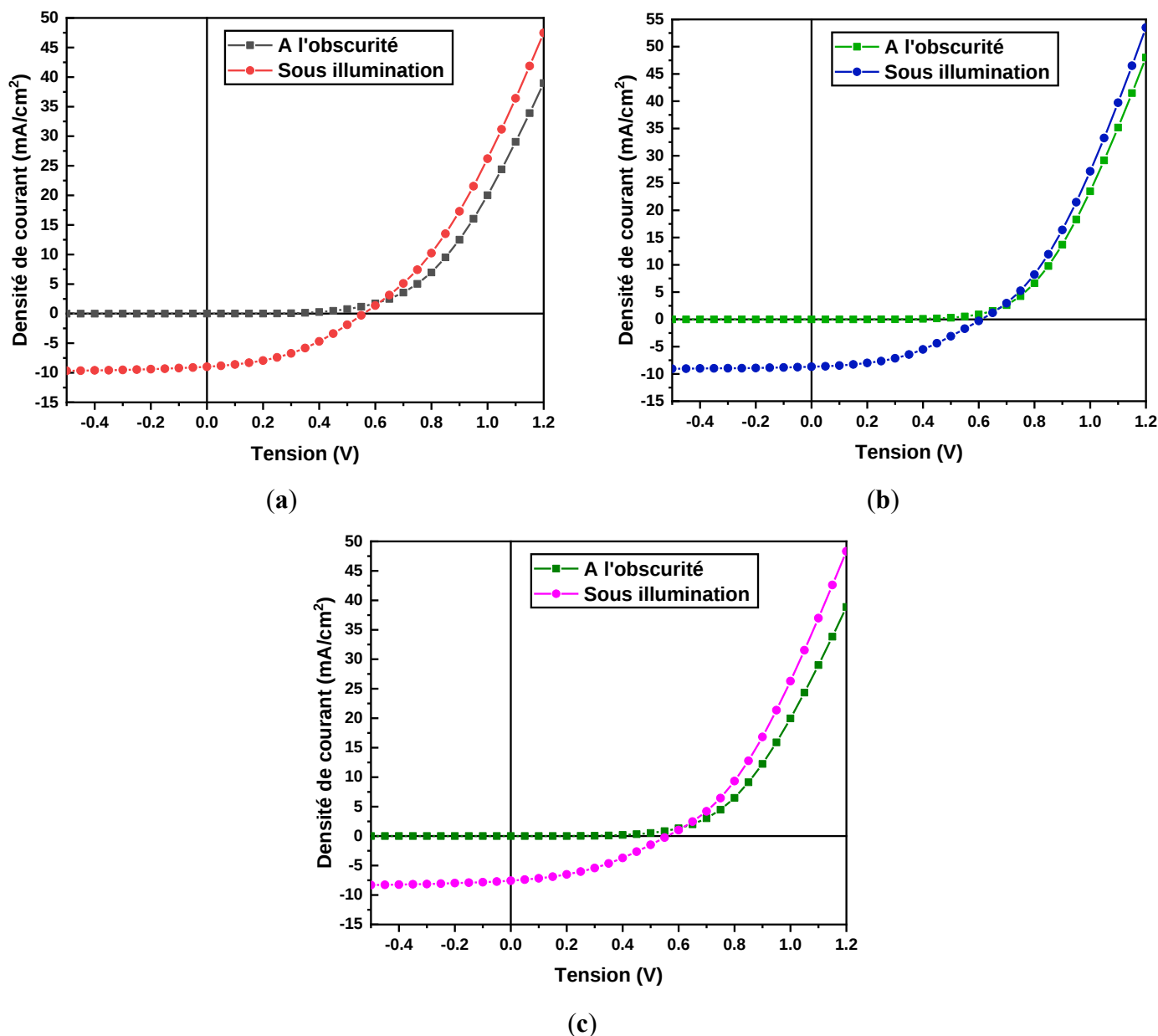


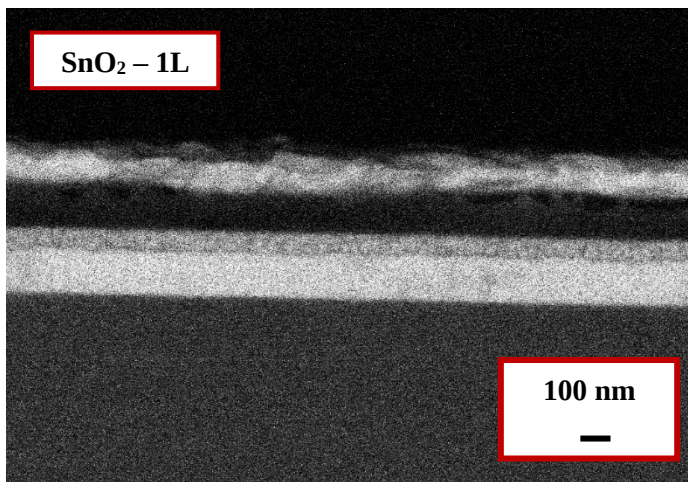
Figure 105 : Caractéristique densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO₂ ; b) SnO₂ : 5% In et c) SnO₂ : 10% In.

Bien que les films monocouches de SnO₂ non dopé et dopé à l'indium employés soient à priori très résistifs, les cellules suivantes présentent de bonnes performances photovoltaïques. En effet, la cellule à base de SnO₂ : 5% In est la cellule ayant le meilleur rendement de conversion. Elle a un V_{CO} de 609 mV, un J_{CC} de 8.66 mA/cm^2 , un facteur de forme de 40.6%, et un rendement de conversion η de 2.14%. Les performances des cellules à base des films de SnO₂ sont proches de celles obtenues par la cellule de référence à base de PEIE. Les films de SnO₂ non dopé et dopé à l'indium sont de bonnes couches de transport des électrons. Les images

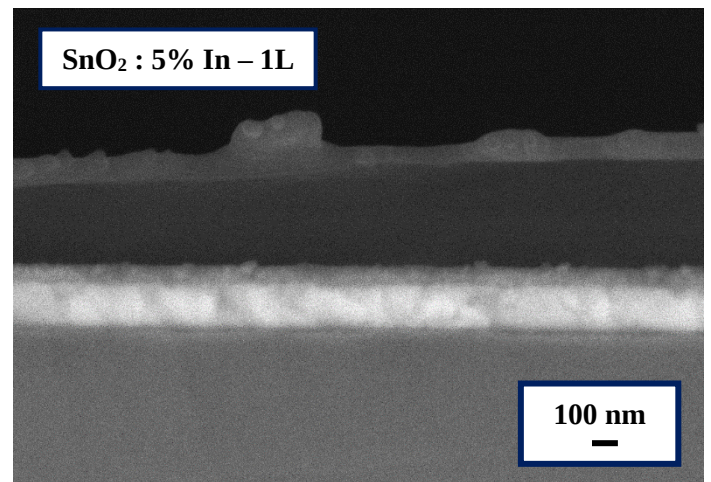
MEB des coupes transversales des cellules élaborées (Figure 106) indiquent qu'à priori les couches sont correctement déposées.

Tableau 39 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films monocouches de SnO₂ dopé à l'indium (SnO₂ : In).

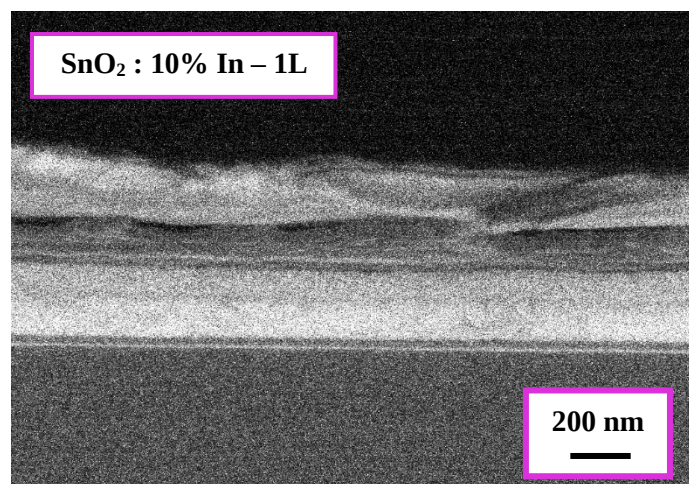
ETL	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm ²)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{Sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO ₂	559	8.99	2.42×10^{-4}	40.2	2.02	8.77	3.32×10^3
SnO ₂ : 5% In	609	8.66	2.57×10^{-4}	40.6	2.14	7.10	2.96×10^3
SnO ₂ : 10% In	560	7.55	1.95×10^{-4}	38.5	1.63	8.84	2.23×10^3



(a)



(b)



(c)

Figure 106 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL (a – c) des films monocouches de SnO₂ dopé à l'indium (SnO₂ : In).

Les cellules élaborées en employant les films bicouches de SnO_2 non dopé et dopé à l'indium présentent un courant photovoltaïque très faible. La cellule à base de SnO_2 : 5% In possède les meilleures performances, avec un V_{CO} de 193 mV, un J_{CC} de 2.70 mA/cm², un facteur de forme de 19.9%, et un rendement de conversion η de 0.10%. Ces performances sont inférieures à celles de la cellule de référence à base de PEIE. Les images MEB des coupes transversales des cellules élaborées (Figure 108) indiquent qu'à priori les couches sont correctement déposées, donc la faiblesse des performances de ces cellules est étroitement liée au processus de déposition des films de SnO_2 .

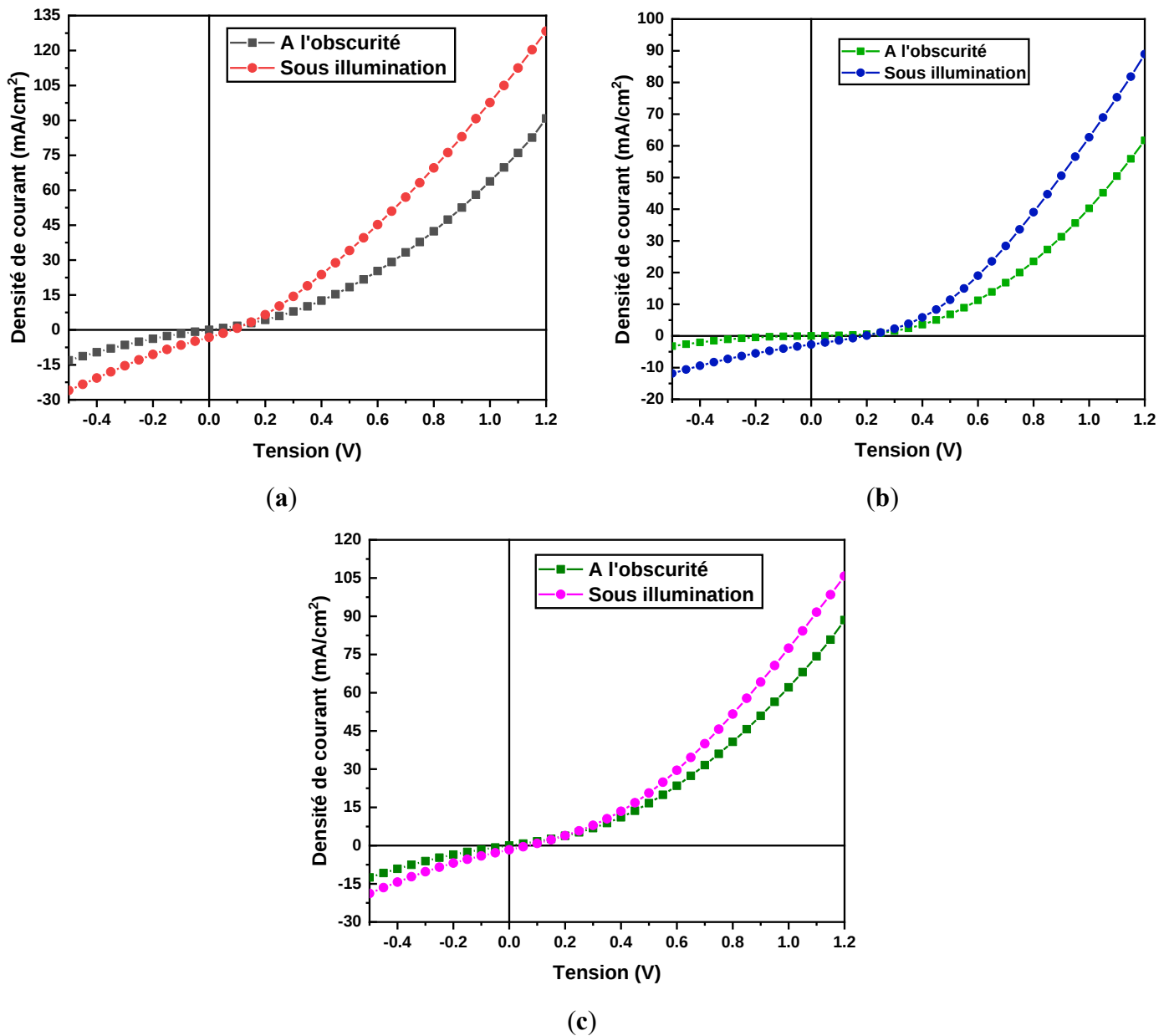


Figure 107 : Caractéristique densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films bicouches a) de SnO_2 ; b) SnO_2 : 5% In et c) SnO_2 : 10%.

Tableau 40 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO₂ ; b) SnO₂ : 5% In, c) SnO₂ : 10% In et d) une couche de PEIE.

ETL	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm ²)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO ₂	84	3.20	8.62×10^{-6}	26.7	0.07	6.14	15.7
SnO ₂ : 5% In	193	2.70	1.24×10^{-5}	19.9	0.10	7.02	52.4
SnO ₂ : 10% In	67	1.65	2.66×10^{-6}	20.1	0.02	6.74	22.3

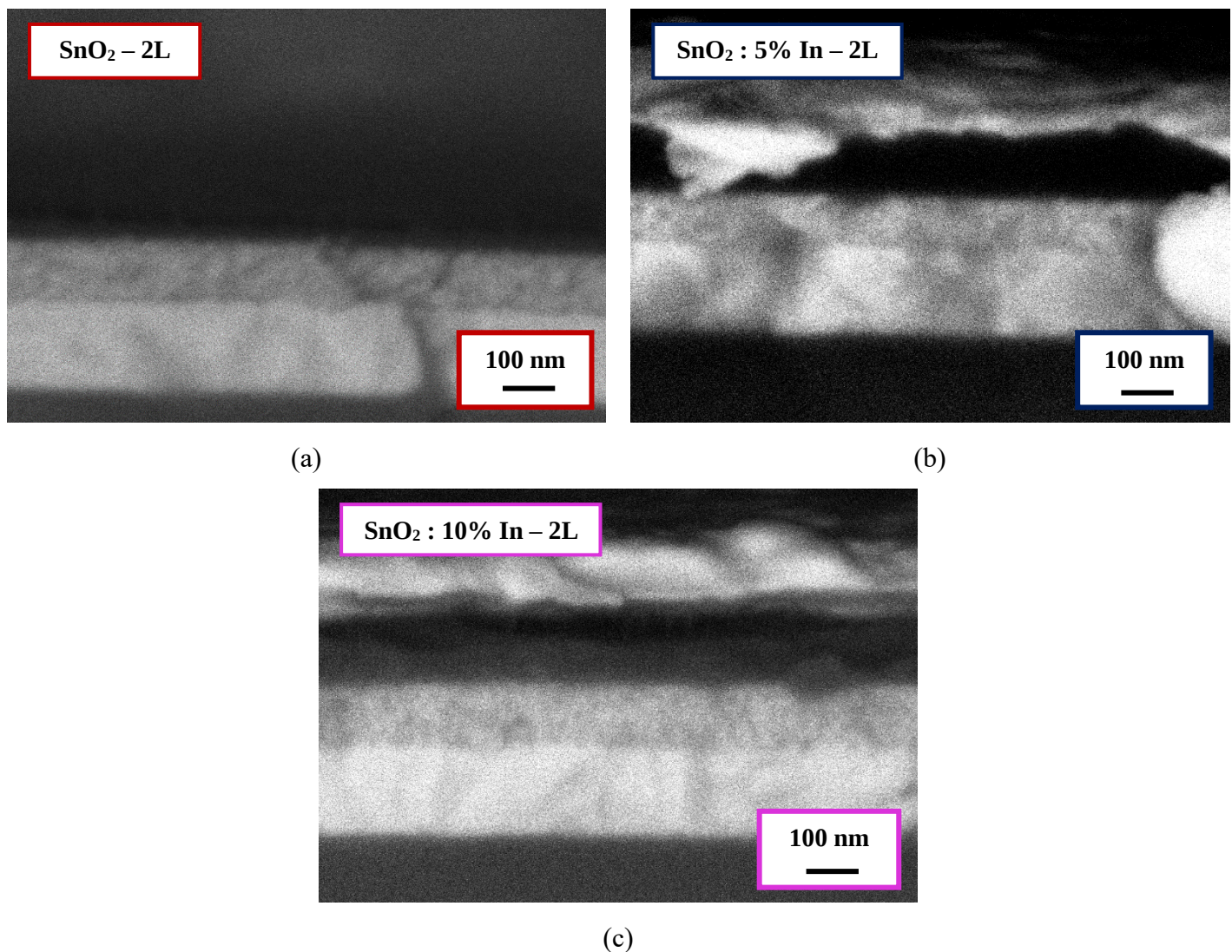


Figure 108 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL (a – c) des films bicouches de SnO₂ dopé à l'indium (SnO₂ : In) et d) une couche de PEIE.

5.3. Intégration des films de SnO₂ dopé au germanium dans des cellules solaires organiques à base de P3HT : PC₆₀BM

La Figure 109, la Figure 111, le Tableau 41 et le Tableau 42 donnent respectivement les caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de films monocouches et bicouches de SnO₂ non dopé et dopé au germanium et leurs performances photovoltaïques.

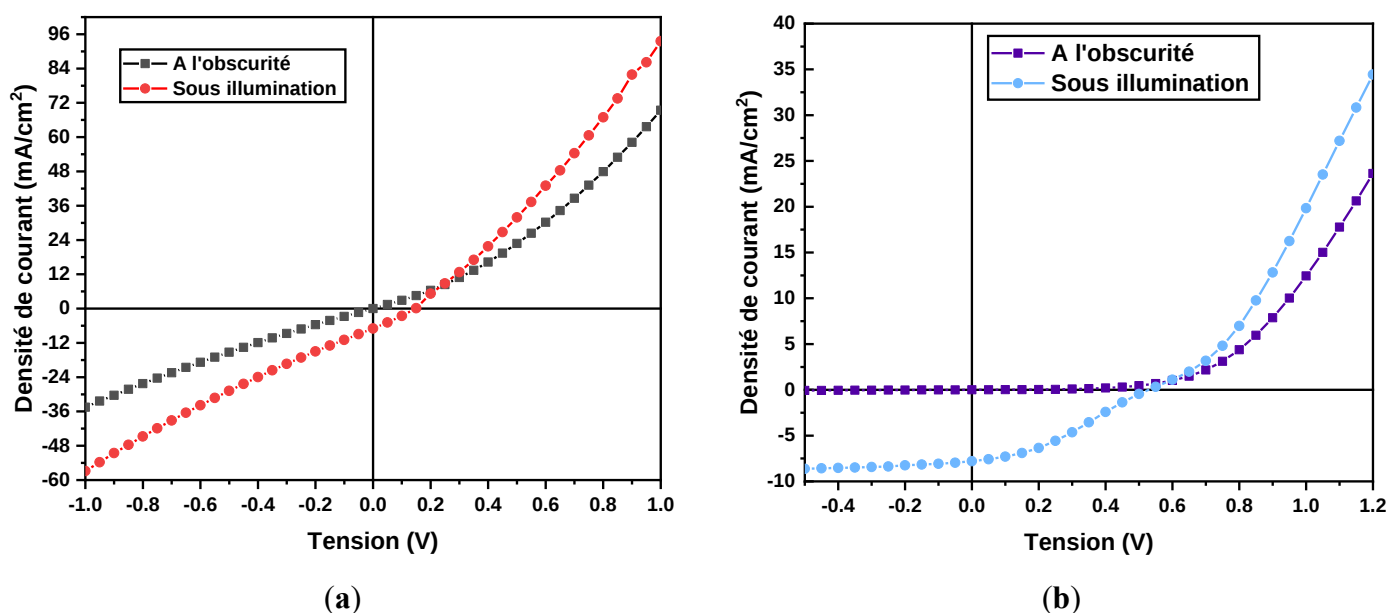


Figure 109 : Caractéristique densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO₂ et b) SnO₂ : 5% Ge.

Le caractère résistif des films de SnO₂ non dopé et dopé au germanium n'empêche pas les cellules à base de SnO₂ : 5% Ge d'avoir de bonnes performances photovoltaïques, avec une amélioration notable entre la cellule à base de SnO₂ non dopé et la cellule à base SnO₂ : 5% Ge. La cellule a un V_{CO} de 527 mV, un J_{CC} de 7.81 mA/cm², un facteur de forme de 30.9%, et un rendement de conversion η de 1.27%. Les performances des cellules à base des films de SnO₂ : 5% Ge sont proches de celles obtenues par la cellule de référence à base de PEIE. La résistance série élevée est l'élément avec l'impact le plus négatif sur les performances de la cellule, comme on peut le constater dans la valeur du facteur de forme et l'allure de la caractéristique $J(V)$. Les films de SnO₂ dopé au germanium sont de bonnes couches de transport des électrons. Les images MEB des coupes transversales des cellules élaborées (Figure 110) indiquent qu'à priori les couches sont correctement déposées.

Tableau 41 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO₂ ; b) SnO₂ : 5% Ge, et c) PEIE.

ETL	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm ²)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{Sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO ₂	148	6.95	2.92×10^{-5}	23.6	0.24	6.69	13.9
SnO ₂ : 5% Ge	527	7.81	1.53×10^{-4}	30.9	1.27	13.13	1.33×10^3

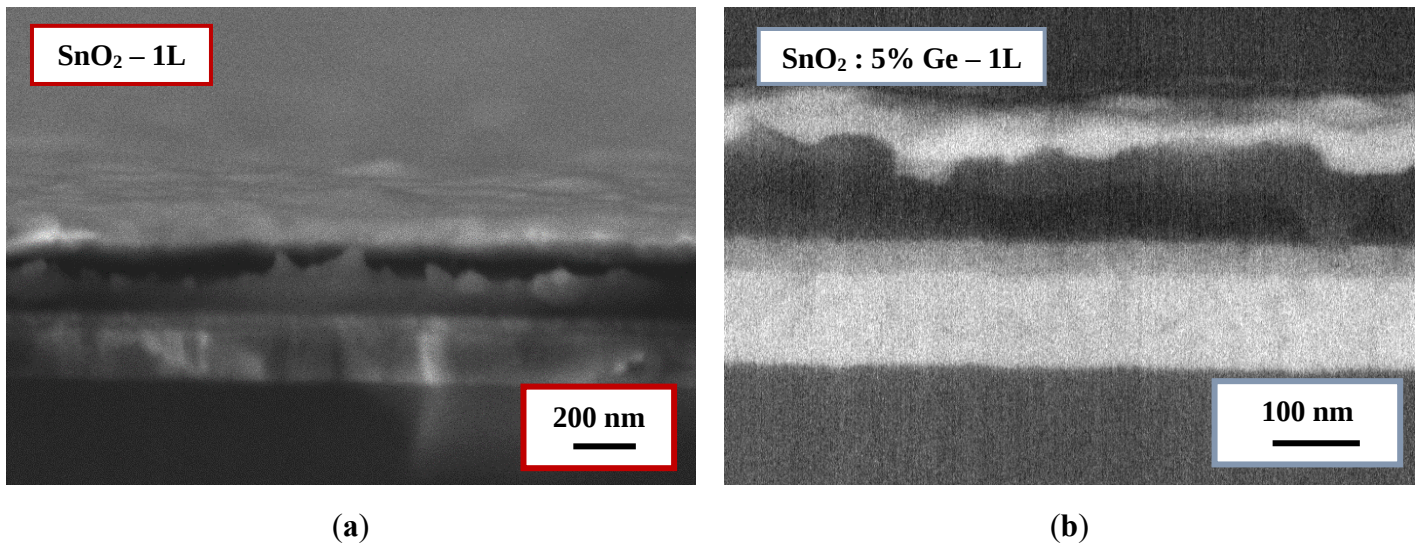


Figure 110 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films monocouches de SnO₂ dopé au germanium (SnO₂ : Ge).

Les cellules élaborées en employant les films bicouches de SnO₂ non dopé et dopé au germanium ont des performances inférieures à celles des films monocouches. La cellule à base de SnO₂ : 5% Ge présente un V_{CO} de 375 mV, un J_{CC} de 4.72 mA/cm², un facteur de forme de 47.0%, et un rendement de conversion η de 0.83%. Ces performances sont proches de celles de la cellule de référence à base de PEIE sauf pour le rendement de conversion qui est trois fois plus faible. Cette différence est due à l'impact des résistances série (R_s) et shunt (R_{Sh}). La résistance série est dix fois plus grande entraîne une chute du facteur de forme. Quant à la résistance shunt, elle est inférieure d'un ordre de grandeur entraînant une réduction de la puissance maximale et par conséquent du rendement de conversion. Les images MEB des coupes transversales des cellules élaborées (Figure 112) indiquent que les couches sont correctement déposées.

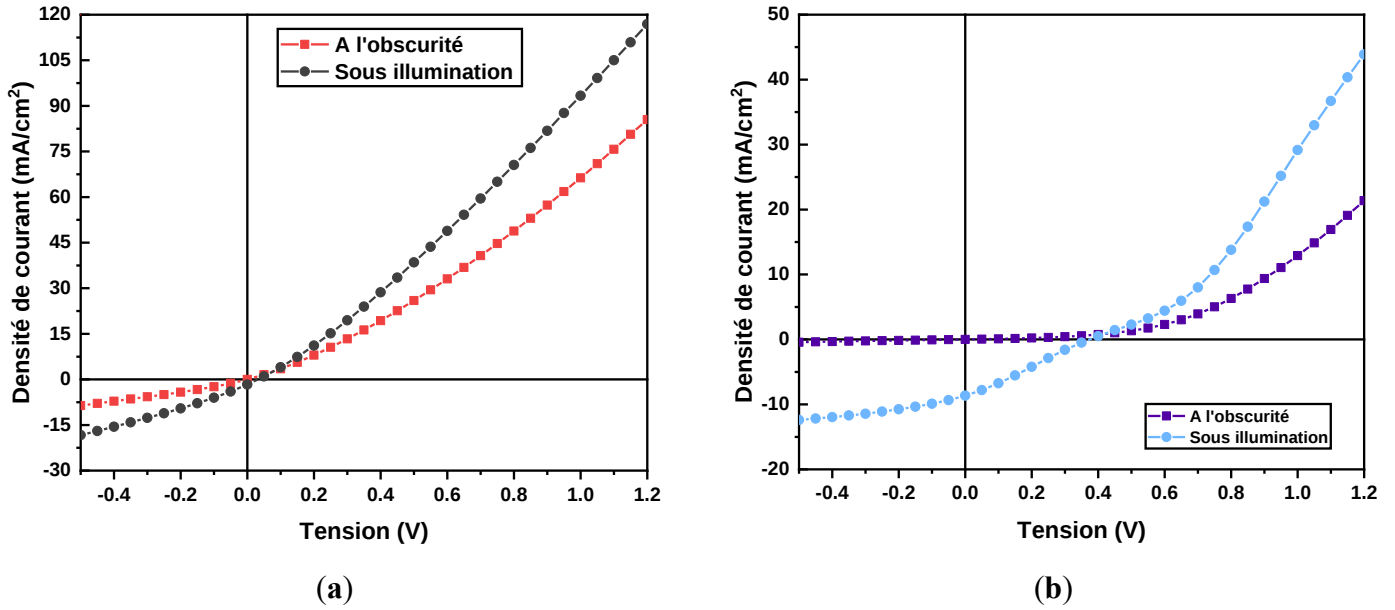


Figure 111 : Caractéristique densité de courant-tension $J(V)$ des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films bicouches dopé au germanium (SnO_2 : Ge).

Tableau 42 : Performances photovoltaïques des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL des films monocouches a) de SnO_2 ; b) SnO_2 : 5% Ge, et c) PEIE.

ETL	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm^2)	P_{Max} (mW)	FF (%)	η (%)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{Sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SnO_2	30	1.67	2.39×10^{-5}	397.1	0.20	8.91	33.9
SnO_2 : 5% Ge	375	4.72	9.97×10^{-5}	47.0	0.83	13.63	176.2

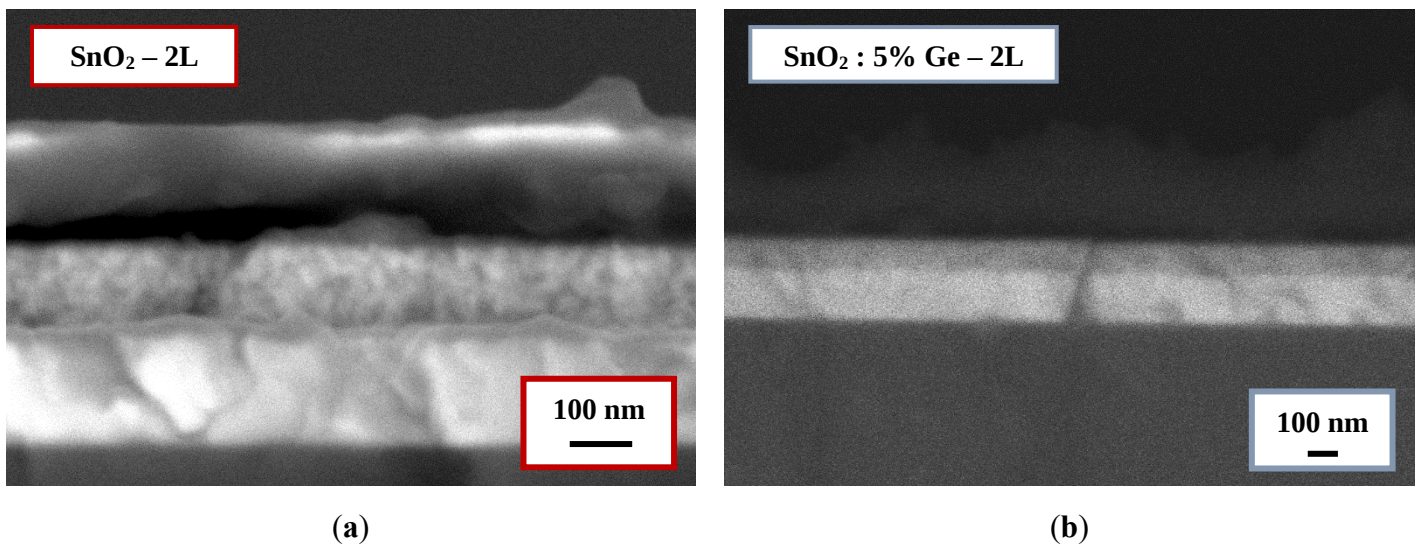


Figure 112 : Images MEB en coupe des cellules OPV à base de P3HT : PC₆₀BM ayant pour ETL (a – c) des films bicouches de SnO_2 dopé au germanium (SnO_2 : Ge).

6. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de SnO₂ non dopé et dopé ont été étudiées. Trois dopants (l'antimoine, l'indium et le germanium) ont été utilisés pour préparer, par voie sol-gel, des films minces de SnO₂ dopé.

L'analyse structurale a montré que l'insertion des trois dopants n'affecte pas la structure des films monocouches, structure tétragonale type cassitérite, et les paramètres de maille sont quasi-constant et une diminution de la taille moyenne des cristallites est observée. Ce résultat reste le même pour les deux concentrations utilisées et aussi pour les films bicouches.

D'un autre côté, tous les films présentent la même morphologie avec une surface homogène à l'exception de quelques trous dus à l'évaporation du solvant. Les images en coupe ont permis de constater que les films ont une épaisseur homogène et continue avec des grains de forme sphérique. L'analyse par énergie dispersive de rayons X permet d'affirmer que le dopage effectif dans les films est inférieur ou égal à sa valeur en solution.

Du point de vue optique, tous les films présentent des propriétés optiques similaires sans changement notable avec l'augmentation du pourcentage en dopant. Ils ont tous une transmission moyenne dans le visible supérieure à 85% du même ordre de grandeurs que celle d'un substrat d'ITO, et une largeur de la bande interdite qui varie faiblement.

Les propriétés électriques des films dépendent de la nature du dopant. La résistivité des films monocouches dopés à l'antimoine oscille entre 10⁻¹ et 1 Ω.cm en ordre de grandeur alors que la concentration en porteur de charge suit la même évolution autour de 10²⁰ cm⁻³. Quant à la mobilité, elle diminue avec l'augmentation de la concentration de l'antimoine. Le comportement pour les bicouches est différent, la conductivité et la mobilité décroissent alors que la concentration des porteurs, inférieure par rapport à celle des monocouches, oscille autour de 10¹⁷ cm⁻³. Pour les films dopés à l'indium et au germanium les propriétés électriques n'ont pas pu être étudiées car leur résistivité électrique est supérieure à la limite de détection de l'appareil de mesure de l'Effet Hall.

La faible conductivité des films étudiés empêche leur utilisation en tant qu'électrode pour des cellules solaires organiques à la place de l'ITO. Par conséquent, nos films monocouches et bicouches ont donc été intégrés dans les cellules solaires organiques à structure à hétérojonction volumique en tant que couche de transport des électrons. Dans les films monocouches dopés à

l'antimoine c'est la cellule employant le SnO_2 non dopé qui possède les meilleures performances photovoltaïques alors que pour les bicouches c'est la cellule à base de SnO_2 : 1% Sb. Dans le cas des films dopés à l'indium c'est la cellule à base de SnO_2 : 5% In qui a donné le meilleur rendement de conversion avec des performances proches de celles obtenues par la cellule de référence à base de PEIE. Enfin, la cellule à base de SnO_2 : 5% Ge présente un rendement de conversion η de 0.83%. L'explication de la différence entre nos cellules à base de SnO_2 est due à l'impact des résistances série (R_s) et shunt (R_{sh}). D'un côté la résistance série des cellules SnO_2 est plus grande que celle de la cellule de référence ce qui a pour conséquence une chute du facteur de forme. Quant à la résistance shunt, elle est inférieure entraînant une réduction de la puissance maximale et par conséquent une diminution du rendement de conversion. Vu que les images MEB des coupes transversales des cellules élaborées indiquent que les couches sont correctement déposées, le problème est probablement lié au processus de déposition des films de SnO_2 .

7. Références

194. Lekshmy, S.S.; Daniel, G.P.; Joy, K. Microstructure and Physical Properties of Sol Gel Derived SnO₂:Sb Thin Films for Optoelectronic Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *274*, 95–100, doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.109.
195. Sun, M.; Liu, J.; Dong, B. Effects of Sb Doping on the Structure and Properties of SnO₂ Films. *Curr. Appl. Phys.* **2020**, *20*, 462–469, doi:10.1016/j.cap.2020.01.009.
196. Ji, Z.; He, Z.; Song, Y.; Liu, K.; Ye, Z. Fabrication and Characterization of Indium-Doped p-Type SnO₂ Thin Films. *J. Cryst. Growth* **2003**, *259*, 282–285, doi:10.1016/j.jcrysgro.2003.07.003.
197. Deng, H.; Kong, J.; Yang, P. Optical and Structural Characteristics of Sb-Doped SnO₂ Thin Films Grown on Si (111) Substrates by Sol–Gel Technique. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2009**, *20*, 1078–1082, doi:10.1007/s10854-008-9829-4.
198. Chatelon, J.P.; Terrier, C.; Bernstein, E.; Berjoan, R.; Roger, J.A. Morphology of SnO₂ Thin Films Obtained by the Sol-Gel Technique. *Thin Solid Films* **1994**, *247*, 162–168, doi:10.1016/0040-6090(94)90794-3.
199. Lee, S.-Y.; Park, B.-O. Structural, Electrical and Optical Characteristics of SnO₂:Sb Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films* **2006**, *510*, 154–158, doi:10.1016/j.tsf.2006.01.001.
200. Terrier, C.; Chatelon, J.P.; Roger, J.A. Electrical and Optical Properties of Sb:SnO₂ Thin Films Obtained by the Sol-Gel Method. *Thin Solid Films* **1997**, *295*, 95–100, doi:10.1016/S0040-6090(96)09324-8.
201. Caglar, M.; Atar, K.C. Effect of Both Deposition Temperature and Indium Doping on the Properties of Sol–Gel Dip–Coated SnO₂ Films. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *96*, 882–888, doi:10.1016/j.saa.2012.07.108.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était d'élaborer des films de SnO_2 par deux techniques, la pulvérisation cathodique magnétron en mode réactive et la voie sol-gel, en vue de les intégrer dans des dispositifs photovoltaïques et plus précisément dans des cellules solaires organiques.

Dans un premier temps, nous avons entrepris une étude sur l'optimisation des conditions de déposition des couches d'oxyde SnO_2 par pulvérisation cathodique. Les paramètres étudiés étaient le débit d'oxygène, la température du substrat et la puissance RF. L'influence de l'épaisseur de la couche sur les propriétés des couches de SnO_2 a été également mise en évidence. Cette étude a permis de montrer le rôle important des conditions de préparation sur les propriétés des films de SnO_2 . L'ensemble des films synthétisés était cristallins avec une structure tétragonale dite cassitérite et des paramètres de maille légèrement inférieures aux paramètres standards pour le SnO_2 non dopé. Un pic caractéristique de la phase SnO_x est constamment présent sur les diffractogrammes RX des films élaborés, ce qui indique que les couches ne sont pas stœchiométriques. L'analyse morphologique de nos échantillons a mis en avant qu'elles étaient uniformes avec une épaisseur homogène et continue. Les surfaces des films sont quasi-transparentes, réfléchissantes et ont une très faible rugosité. Comme pour les propriétés structurales et morphologiques, les propriétés optiques varient peu avec les paramètres de dépôt. La transmission optique reste supérieure à 80% et la largeur de bande interdite optique varie sensiblement et est en moyenne autour de 3.8 eV. Nous avons remarqué que les propriétés électriques (résistivité, mobilité, et concentration en porteurs de charge) dépendaient le plus fortement des conditions de dépôt étudiées. La résistivité électrique varie grandement en fonction des paramètres de la pulvérisation. Le minimum atteint était de $3.85 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour le film élaboré avec un débit d'argon de $8 \text{ cm}^3/\text{min}$, un débit en dioxygène de $2.5 \text{ cm}^3/\text{min}$, une puissance RF de 50 W, une température du substrat fixée à 100°C , et pour une épaisseur de 180 nm. Pour l'intégration dans les cellules solaires organiques, le travail de sortie a été évalué et il a été constaté qu'il restait pratiquement constant, autour de 5 eV, indiquant la nécessité de l'utilisation d'une couche interfaciale pour assurer un parfait alignement des niveaux d'énergie avec les couches composant les cellules organiques, comme dans le cas de l'ITO. Enfin, la comparaison des propriétés pour deux épaisseurs distinctes a montré qu'une faible épaisseur était plus propice au maintien du compromis transmission-conductivité électrique, l'augmentation de l'épaisseur a montré une nette amélioration de la cristallinité des films mais a été détrimentaire de la conductivité électrique. Au terme de cette étude, les conditions de dépôts des films intégrés dans les cellules correspondent à un débit en argon de $8 \text{ cm}^3/\text{min}$, un débit en dioxygène de $3 \text{ cm}^3/\text{min}$, pour une puissance RF de 50 W, une

température du substrat fixée à 100 °C, une épaisseur et de film de 155 nm. L'efficacité de notre électrode a été déterminée en l'intégrant dans des cellules solaires organiques à base de deux couches actives différentes (P3HT : PC₆₀BM et P3HT : ICBA). Nous avons pu démontrer que les cellules solaires à base des électrodes de SnO₂ permettent d'avoir des rendements, certes inférieurs, mais parfois proches de ceux des cellules à base d'ITO pour la couche active P3HT : PC₆₀BM. Les résultats obtenus restent prometteurs, ce qui montre que nos électrodes présentent une alternative possible à l'ITO.

La deuxième partie de cette thèse a été consacrée à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des films monocouches et bicouches de SnO₂ non dopé et dopé réalisés par la voie sol-gel. Trois dopants ont été choisis : l'antimoine, l'indium et pour la première fois le germanium. Du point de vue structurale, l'insertion des trois dopants n'affecte pas la structure des films. Tous les films cristallisent dans une maille tétragonale avec des paramètres de maille quasi-constants et légèrement inférieurs aux paramètres standards pour le SnO₂ non dopé. Seule la taille moyenne des cristallites diminue avec l'augmentation du pourcentage en dopant. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage a montré que l'ensemble des échantillons préparés présentent la même morphologie avec une surface homogène, à l'exception de quelques trous dus à l'évaporation du solvant, avec une épaisseur homogène et continue. L'analyse par énergie dispersive de rayons X a permis d'affirmer que le dopage effectif dans les films est inférieur ou égal à sa valeur en solution. En ce qui concerne les propriétés optiques, tous les films présentent des propriétés similaires sans changement notable avec l'augmentation du pourcentage en dopant. Ils ont tous une transmission moyenne dans le visible supérieure ou égale à 85%, qui est donc du même ordre de grandeur que celle d'un substrat d'ITO, et une largeur de la bande interdite, autour de 4.0 eV, qui varie faiblement avec la nature et le taux de dopage. Les propriétés électriques des films varient en fonction de la nature du dopant. Les films dopés à l'antimoine présentent une résistivité électrique supérieure à 10⁻² Ω.cm. Pour les films dopés à l'indium et au germanium les propriétés électriques n'ont pas pu être étudiées car la résistivité des films est supérieure à la limite de détection de l'appareil de mesure de l'Effet Hall. Les films de SnO₂ non dopé et dopé ont été intégrés dans les cellules solaires organiques à structure de type hétérojonction volumique en tant que couche de transport des électrons. Dans les films monocouches dopés à l'antimoine, c'est la cellule employant le SnO₂ non dopé qui possède les meilleures performances photovoltaïques alors que pour les bicouches c'est la cellule à base de SnO₂ : 1% Sb. Dans le cas des films dopé à l'indium, c'est la cellule à base de SnO₂ : 5% In qui a donné le meilleur rendement de conversion avec des

performances proches de celles obtenues par la cellule de référence à base de PEIE. Enfin, la cellule à base de SnO_2 : 5% Ge présente un rendement de conversion η de 0.83%. La différence de performances photovoltaïques entre nos cellules à base de SnO_2 et la cellule de référence trouve son origine dans l'impact des résistances série (R_s) et shunt (R_{sh}). Les images MEB des coupes transversales des cellules élaborées indiquent que les couches sont correctement déposées, nous pouvons alors attribuer ce problème au processus de déposition des films de SnO_2 .

En conclusion, les travaux réalisés dans cette thèse ont permis de démontrer le potentiel des films de SnO_2 déposés par pulvérisation cathodique à jouer le rôle d'électrode transparente à la place de l'ITO. Quant aux films de SnO_2 dopé et non dopé, élaborés par la voie sol-gel nous les avons employés en tant que couche de transport des électrons dans des cellules solaires organiques, et les résultats obtenus sont prometteurs.

Ces travaux de thèse ont ouvert la porte à de nombreuses perspectives. Une amélioration des performances des cellules solaires organiques peut être atteinte en améliorant la conductivité électrique et l'état de surface des films de SnO_2 non dopé. Une fois des performances photovoltaïques semblables à celle de l'ITO seront atteintes, la possibilité de l'utilisation de dopants, tel que le zinc ou l'antimoine, peut être étudiée. Par la suite, ces électrodes peuvent être intégrées dans d'autres dispositifs optoélectroniques tel que les « Smart Windows » actuellement développées au sein de l'équipe MaCÉPV au laboratoire ICube. Le SnO_2 dopé peut être intégré en tant qu'électrode pour d'autres types de cellules en particulier le SnO_2 dopé à l'antimoine dont la résistivité électrique est proche de $10^{-2} \Omega.\text{cm}$.

Annexe 1. Techniques de caractérisation

1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique qui permet d'obtenir de nombreuses informations sur la structure cristalline des matériaux. Les mesures ont été réalisées avec un diffractomètre Rigaku Smartlab avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$). Ce système est constitué d'un goniomètre de géométrie $\theta - 2\theta$ totalement automatisé et commandé par un logiciel. Le diffractomètre opère sous une tension de 45 kV avec un courant de 200 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés sur l'intervalle 2θ allant de 15° à 70° avec un pas de 0.06° et une vitesse de balayage en 2θ de $0.3^\circ/\text{min}$.

Afin d'identifier les phases constituant les échantillons étudiés, les diffractogrammes obtenus sont comparés aux fiches JCPDS de la base de données ICDD. La position des pics de diffraction est obtenue en degrés (2θ) et reliée à la distance (d_{hkl}) entre les plans (hkl) de la structure par l'intermédiaire de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{A1.1})$$

2. Microscopie électronique à balayage et analyse EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de caractérisation non destructive qui fournit des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Lorsqu'un faisceau d'électrons primaires, accélérés dans une différence de potentiel de l'ordre de quelques kilovolts, balaye la surface de l'échantillon à analyser, l'interaction faisceau/échantillon entraîne l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. La détection des électrons secondaires permet la construction d'une image de la surface balayée. Au cours de notre étude les images en surface sont obtenues avec le microscope électronique à balayage Jeol 6700 F et les images en coupe avec le microscope électronique à balayage Zeiss Gemini 500. Les mesures ont été effectuées avec une distance de travail de 4 à 8 mm, des grossissements de 5 K, 50 K, et 80 K, et une tension d'accélération de 7 kV pour le Zeiss Gemini 500 et de 5 kV pour le Jeol 6700 F. Les films analysés étant déposé sur un substrat de verre non conducteur, subissent un traitement préalable.

L'analyse dispersive en énergie des photons X (EDX) permet une mesure qualitative et quantitative des éléments présents dans les échantillons. L'analyse quantitative est limitée aux éléments du tableau périodique dont le numéro atomique est supérieur à celui de l'hélium. Le

détecteur EDS et son système de microanalyse employés dans cette étude est couplée au microscope électronique à balayage Jeol 6700 F.

3. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant d'étudier la topographie de surface des échantillons. Cette technique se base sur l'interaction des atomes d'une pointe de courbure très faible (de 5 à 20 μm) et les atomes de la surface de l'échantillon analysé. La pointe très-fine est reliée à un levier (cantilever) capable grâce à des transducteurs piézo-électriques, de déplacer la pointe dans le plan de l'échantillon (x, y) ou perpendiculairement à celui-ci (z), et de mesurer les forces d'interaction entre celle-ci et la surface de l'échantillon. Le mouvement de la pointe est enregistré au moyen d'un faisceau laser focalisé sur l'extrémité du levier, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes.

Le microscope à force atomique XE7 de Parks Systems a été utilisé en mode non-contact. Le cantilever est excité à une fréquence de résonance d'environ 300 kHz. Le traitement des images AFM (en 2D et 3D) à l'aide du logiciel SEI permet d'extraire les informations sur leur rugosité des surfaces tout en donnant une description de l'état des surfaces. La rugosité mesure les variations de hauteur de l'échantillon par rapport à la hauteur moyenne.

4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique qui permet de caractériser les propriétés optiques des échantillons analysés dans les domaines proche ultraviolet, visible et proche infrarouge. L'échantillon est éclairé par un faisceau monochromatique en incidence normale ou proche de la normale, l'intensité lumineuse transmise ou réfléchie par l'échantillon est alors mesurée permettant alors de quantifier les propriétés optiques suivantes : la réflectance, l'absorbance et la transmission. Les spectrophotomètres sont équipés de différentes lampes comme source lumineuse, d'un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de différents détecteurs.

Le spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 950 est employé pour faire des mesures dans la gamme de longueurs d'onde s'étendant de 300 nm à 1000 nm. Le spectrophotomètre est muni d'une sphère d'intégration qui permet de collecter la lumière dans tout un demi-espace et par conséquent de mesurer les composantes totales de la transmission.

5. Profilométrie

Les épaisseurs de nos couches minces sont mesurées par profilométrie. Le profilomètre employé est le modèle Dektak 150 Surface Profiler commercialisé par Veeco. Ce système permet de déterminer des variations de hauteur dans une gamme comprise entre 1 mm et 1 Å. Le profilomètre est équipé d'un stylet, qui correspond à une pointe en diamant, de rayon de courbure 1.25 μm . Le profilomètre est placé sur une table équipée d'un châssis qui absorbe toute perturbation et vibration, maintenant ainsi le profilomètre dans une position stable en permanence.

Pour réaliser une mesure d'épaisseur, une marche physique doit être créée sur les échantillons. Pour les films de SnO_2 élaborés par pulvérisation cathodique magnétron réactive, la marche est obtenue à l'aide de ruban adhésif Kapton placé avant le processus de dépôt sur le substrat. Pour les films de SnO_2 élaborés par voie sol-gel, les échantillons sont gravés au moyen d'un coton tige imbibé d'éthanol qui permet de retirer une partie du film déposé par spin coating avant l'étape du recuit. Pour chaque mesure, la distance à parcourir par le stylet, la vitesse de balayage et la force d'appui du stylet sont à fixer. Les échantillons sont placés sur porte-substrat rotatif pouvant accueillir des échantillons d'épaisseur maximale de 90 mm et de largeur maximale de 200 mm.

6. Analyse par Effet Hall

La connaissance des propriétés électriques tel que la valeur de la résistivité électrique, la concentration en porteurs de charge et la mobilité est obtenue par mesure d'Effet Hall. Les mesures sont effectuées avec le système Ecopia HMS-5000. Ce dispositif permet de faire des mesures électriques selon la technique Van Der Pauw. Le dispositif des contacts utilisé est représenté sur la Figure 113. Des points de contact sont placés à la surface des échantillons avec de la laque d'argent pour assurer un bon contact avec les pointes. Les mesures sont effectuées à température ambiante. Un courant direct de 1 mA et un champ magnétique de 0.55 T sont appliqués. Chaque prise de mesure est effectuée cinq fois pour s'assurer de la reproductibilité des mesures et les résultats présentés correspondent à la moyenne des cinq mesures réalisées.

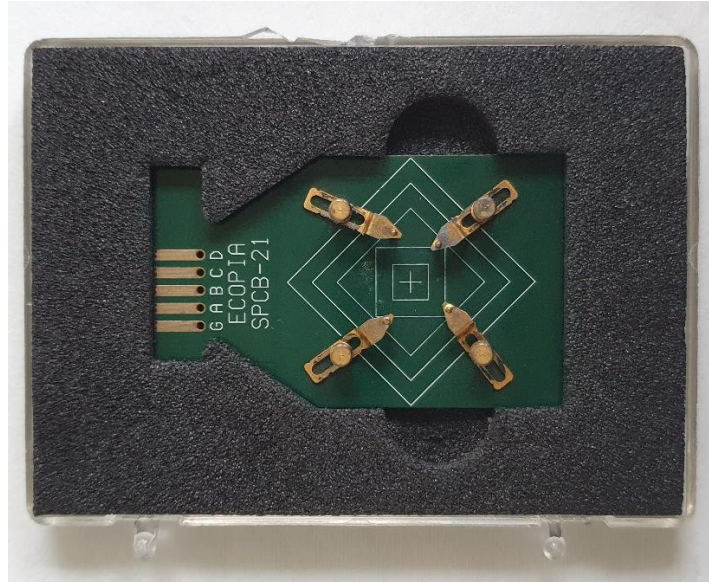


Figure 113 : Photographie de la prise de contact selon la technique Van der Pauw utilisée.

7. Kelvin Probe

Le travail de sortie des films de SnO_2 est déterminé par une mesure indirecte via une sonde de Kelvin-Probe. Cette technique mesure une différence de potentiel de contact entre la surface à analyser et une surface de référence (la pointe utilisée). La pointe est placée à l'extrémité d'une sonde qui oscille. Lorsque la pointe s'approche de la surface de l'échantillon, une force électrique est générée due à la différence entre les énergies de Fermi des deux matériaux. Une différence de potentiel (DDP) doit être appliquée pour annuler cette force. Cette différence de potentiel permet alors de déterminer le travail de sortie de notre échantillon selon la formule suivante :

$$WF_{\text{échantillon}} = WF_{\text{pointe}} + DDP_{\text{mesurée}} \quad (\text{A1.2})$$

Les mesures sont effectuées au moyen d'un système KP020 manufacturé par KP Technologie à l'air ambiant et température ambiante. Le système est placé dans une cage de Faraday pour limiter les perturbations électromagnétiques extérieures. Le travail de sortie de la pointe doit être calculé avant chaque prise de mesure. Pour cela, une calibration de la pointe a lieu au moyen d'un échantillon en or, dont le travail de sortie est connu. Le travail de sortie de la pointe est calculée grâce à la relation suivante :

$$WF_{\text{pointe}} = WF_{\text{Or}} - DP_{\text{mesurée}} \quad (\text{A1.3})$$

8. Simulateur solaire

La mesure de la caractéristique $I(V)$ des cellules photovoltaïques, représentant la densité de photocourant en fonction de la tension, permet de déterminer les paramètres photovoltaïques de chaque cellule. La mesure s'effectue dans une boîte à gants. L'éclairement auquel sont soumises les cellules possède un spectre proche du standard AM1.5 normalisé à 100 mW/cm^{-2} . Il est fourni par un simulateur solaire Sun 3000 connecté à une unité de source Keithley 2400. Cette dernière permet de balayer la gamme de tension souhaitée et de mesurer le courant émis par les cellules. La gamme de tension choisie pour cette étude est de -2 V à 2 V avec un pas de 0.5 V . Les dispositifs réalisés sont placés dans un boîtier de mesure relié au Keithley. Il contient des pointes qui permettent la prise de contact. Nos dispositifs contenant quatre cellules solaires organiques, un interrupteur « switch » est inclus dans le boîtier permettant une prise de mesure sans déplacement des dispositifs. Un masque est employé lors de la mesure pour délimiter la surface active pour chaque cellule, qui est de 0.12 cm^2 .

Annexe 2. Liste des publications

- ***Study of hybrid organic-inorganic halide perovskite solar cells based on MAI(PbI₂)_{1-x}(CuI)_x absorber layers***; Wissal Belayachi, Salma Boujmiraz, Salma Zouhair, Kübra Yasaroglu, Guy Schmerber, Cédric Leuvrey, Marc Lenertz, Jean-Luc Rehspringer, Thomas Fix, Nicolas Zimmerman, Abdelilah Slaoui, Mohammed Abd-Lefdil and Aziz Dinia. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(15), pp. 20684–20697

<https://doi-org.scd-rproxy.u-strasbg.fr/10.1007/s10854-021-06582-2>

- ***SnO₂ films elaborated by radio frequency (RF)-magnetron sputtering as a potential TCOs alternative for organic solar cells***; Wissal Belayachi, Gérald Ferblantier, Thomas Fix, Guy Schmerber, Jean-Luc Rehspringer, Thomas Heiser, Abdelilah Slaoui, Mohammed Abd-Lefdil and Aziz Dinia. *ACS Appl. Energy Mater.* 2022, 5, 1, 170–177

<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02711>

- ***Effect of rare earth on structural, morphological, vibrational, magnetic and dielectric properties of RFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ (R = Nd, Eu) perovskites***; Boudad, L., Taibi, M., Belayachi, W., Abd-Lefdil, M., Sajieddine, M. *Vacuum*, 2022, 201, 111103

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111103>

- ***Investigation of Structural and Magnetic Properties of GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ Perovskite Prepared by Solid-State Route***; Boudad, L., Taibi, M., Belayachi, W. et al., *J Supercond Nov Magn* 33, 1365–1368 (2020).

<https://doi.org/10.1007/s10948-019-05355-7>

- ***High temperature dielectric investigation, optical and conduction properties of GdFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃ perovskite*** L. Boudad, M. Taibi, W. Belayachi, M. Sajieddine, M. Abd-Lefdil, *Journal of Applied Physics* 127(17), (2020): 174103.

<https://doi.org/10.1063/1.5141991>

- ***Investigation of magnetic, dielectric, optical, and electrical properties of Fe half-doped PrCrO_3 perovskite*** L. Boudad, M. Taibi, W. Belayachi, M. Abd-Lefdil, Journal of Solid State Chemistry, 2022, 309, 122933.

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.122933>