



HAL
open science

Réalisation et modélisation d'électrodes transparentes à base de nanofils d'argent appliquées aux cellules solaires organiques

Issoufou Ibrahim Zamkoye

► To cite this version:

Issoufou Ibrahim Zamkoye. Réalisation et modélisation d'électrodes transparentes à base de nanofils d'argent appliquées aux cellules solaires organiques. Electronique. Université de Limoges, 2023. Français. NNT : 2023LIMO0001 . tel-04002370

HAL Id: tel-04002370

<https://theses.hal.science/tel-04002370v1>

Submitted on 23 Feb 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Limoges
ED 653 : SCIENCES ET INGENIERIE
XLIM

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Sciences et ingénierie pour l'information

Présentée et soutenue par
Issoufou IBRAHIM ZAMKOYE

Le 12/01/2023

Réalisation et modélisation d'électrodes transparentes à base de nanofils d'argent appliquées aux cellules solaires organiques

Thèse dirigée par Bruno LUCAS et Sylvain VEDRAINE

JURY :

Présidente du jury

Mme. Laurence Vignau, PR, IMS, Université de Bordeaux

Rapporteurs

Mme. Mihaela Girtan , MCF HDR, Département de physique/ Laboratoire Photonique, Université d'Angers

M. Jörg Ackermann, Directeur de Recherche, Laboratoire CINaM, Université Aix Marseille, Faculté des Sciences de Luminy Case 913

Examineurs

M. Pierre Audebert, PR, Laboratoire PPSM, Université Paris-Saclay/ENS

M. Bruno Lucas, MCF HDR, XLIM, Université de Limoges

M. Sylvain Vedraïne, MCF, XLIM, Université de Limoges



À ma mère

Si vous voulez comprendre l'univers, pensez en termes d'énergie de fréquence et de vibration.
Nikola Tesla

Remerciements

Je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à la réussite de ces travaux en particulier mes encadrants M. Bruno LUCAS et M. Sylvain VEDRAINE qui m'ont mis dans de bonnes conditions pour effectuer cette thèse à travers un soutien scientifique et une bonne ambiance de travail. Leurs conseils et leurs compétences pédagogiques m'ont permis de finaliser cette thèse dans le temps imparti malgré le COVID 19. Merci à eux pour leur capacité à me léguer certaines responsabilités tout au cours de cette thèse ce fut un réel honneur.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Mihaela GIRTAN et Monsieur Jörg ACKERMANN qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Madame Laurence VIGNAU, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Cette thèse a été réalisée dans l'équipe ELITE de l'institut de Recherche et développement XLIM. Merci à tous les membres permanents de cette équipe. À M. Johann BOUCLÉ, directeur de l'équipe ELITE pour son dynamisme sa réactivité et ses précieux conseil. Merci : à M. Bernard RATIER pour les discussions enrichissantes que nous avons eu ; à M. Thierry TRIGAUD et Rémi ANTONY pour les importants échanges que nous avons eu, leur soutien sur la résolution des problèmes expérimentaux et l'agréable ambiance de travail, à M. Pierre AUDEBERT pour son aide dans la compréhension de certains problèmes liés aux matériaux utilisés ; à Mme Marie-Laure GUILLAT pour sa réactivité dans la préparation des dossiers de conférences, des bons de commandes, et sa rigueur de travail ; à Mme Françoise COSSET pour les informations importantes qu'elle transmet, aux Doctorants et Docteur de l'équipe : Ceren YILDIRIM, Huy DO QUNG, Gabin GALNON, Ruoxue HE, Daniel RIBEIRO DOS SANTOS, et Hesham HAWASHIN pour les échanges et les moments passés ensemble.

Mes remerciements à l'équipe technique composé de M. Nicolas PAROU, Matthieu MICOLE, et Cyril GUINNESS pour leur assistance sur les équipements que nous utilisons.

Merci à Mme Annie BEASSAUDOU et Mme Agnès DESFARGES-BERTHELEMOT pour les discussions intéressantes que nous avons eu sur le doctorat.

Merci à tous les membres de l'association Sigma DocX de la promotion 2020 à 2022 pour leur implication dans la vie du laboratoire et le rayonnement des doctorants dans les événements organisés.

Des remerciements particuliers à ma mère pour son soutien indéfectible tout au long de mon parcours académique.

Un grand merci à tous les membres de ma famille à mes sœurs et mon frère, à mes professeurs que je n'ai pas pu citer ici et à mes amis.

Mes remerciements à Mme Maggie ROUSSELL pour ses prestigieux conseils tout au long de mon parcours.

Merci !

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Liste des abréviations sigles et acronymes

PV : photovoltaïque
AgNWs : Nanofils d'argent
CuNWs : nanofils de cuivres
ZnO : Nanoparticules de ZnO
ZAZ : ZnO/AgNWs/ZnO
OPV : photovoltaïque organique
LSPR : résonance plasmon de surface localisé (localised plasmon resonance)
SPP : surface plasmon polariton
FDTD : différences finies en domaine temporel (finite difference time domain)
Si : silicium
ITO : oxyde d'indium dopé à l'étain
OMO : oxyde métal oxyde
OLED : LED organique (organic light emitting diode)
BHJ : hétérojonction volumique
OSC : organic solar cell
D-A : donneur – accepteur
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital
MPP : Maximum Power Point
HTL : hole transport layer (couche de transport de trou)
ETL : electron transport layer (couche de transport d'électron)
EA : electron affinity
IP : potentiel d'ionisation
E_g : énergie de la bande interdite
R_{sh} : résistance shunt
R_s : résistance série
V_{oc} : open circuit voltage (tension de circuit ouvert)
J_{sc} : short circuit current (courant de court-circuit)
FF : Fill Factor (facteur de remplissage)
P3HT : poly-3-hexylthiophène
PCBM : ester méthylique de l'acide phényl-C61-butyrique
TCF : transparent conductive film
R_□ : résistance carrée
T : transmission
COS : Crack Onset Strain
FTO : l'oxyde d'étain dopé au fluor
TCO : transparent conductive oxide
CdO : oxyde de cadmium
F : fluor,
SnO₂ : dioxyde d'étain
Sb : antimoine
Al : aluminium
Ag : Argent
Ga : gallium
IZO : oxyde d'indium et de zinc
In : indium

Sq : square
NTC : nanotube de carbon
SWCNT : Single-Walled Carbon Nanotube
IR : infrarouge
Cl : chlore
Asp5 : pentafluorure d'arsenic
PANI : polyaniline
PPY : polypyrrole
PEDOT:PSS : poly(3,4-éthylènedioxythiophène) :poly(4-styrénesulfonate
CSA : camphre-sulfonique
PAM : pre-adding method
ELED : Elastomeric Polymer Light-Emitting Device
TFSC : thin film solar cell
HJSC : cellules solaires à hétérojonction
DSSC : cellules solaires à colorant
PSC : pérovskite solar cell
PCE : power conversion efficiency
CRI : color rendering index
ST : semi-transparent
MEB : micorsoft électronique à balayage
AFM : atomic force microscope
PR : plasmon resonance
SPR : surface plasmon resonance
PCE 12 OU PBDB-T : poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]
ITIC : 3,9-bis(2-méthylène-(3-(1,1-dicyanométhylène)-indanone))-5,5,11,11-tétrakis(4-hexylphényl)-dithiéno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophène
PF2 : copolymères di-fluorés
MoO3 : trioxyde de molybdène

Table des matières

Introduction générale.....	17
Chapitre I. Etat de l'art sur les cellules solaires organiques et les électrodes transparentes .	19
I.1. Bref historique du photovoltaïque (PV).....	20
I.2.1. Paramètres caractéristiques des cellules solaires.....	22
I.2.2. Les différentes structures de cellules solaires.....	25
I.2.2.1. Cellule solaire organique monocouche.....	25
I.2.2.2. Cellule solaire organique bicouche.....	26
I.2.2.3. Cellule solaire organique à hétérojonction volumique.....	27
I.2.2.3.1. Principe de fonctionnement	27
I.2.3. Les différentes architectures de cellules solaires organiques	29
I.3. Electrodes transparentes	30
I.3.1 Les oxydes conducteurs et transparents	31
I.3.2. Les nanotubes de carbones	33
I.3.3. Polymère transparent conducteur.....	34
I.3.4. Graphene	37
I.3.5. Les électrodes à base de nanofils métalliques.....	40
I.3.5.1. Nanofils d'argent (AgNWs).....	41
I.3.5.2. Nanofils de cuivre (CuNWs)	43
I.3.5.3. Nanofils d'or.....	44
I.3.5.4. Nanofils de Nickel	44
I.4. Conclusion	44
Chapitre II. Fabrication et caractérisation optoélectronique des électrodes à base de nanofils d'argent	46
II.1. Introduction	47
II.2. Techniques de fabrications	47
II.2.1. Dépôt par impression jet d'encre (Inkjet Printing).....	47
II.2.2. Dépôt par pulvérisation (Spray coating).....	48
II.2.3. L'enduction centrifuge (Spin coating).....	49
II.3. Dépôt d'électrode à base de AgNWs	51
II.4. Caractérisation optoélectroniques	51
II.4.1. Caractérisations morphologiques	51
II.4.2. Caractérisations optiques	52
II.4.3. Caractérisation électrique	53
II.4.4. Optimisation des performances des électrodes ZAZ.....	54
II.4.4.1. Effet de la concentration de la solution de AgNWs dans de l'eau	54
II.4.4.2. Etude de l'ajout d'éthanol dans le solvant	56
II.4.4.3. Optimisation de la hauteur maximale des pics et de la rugosité	57
II.4.4.4. Recuit thermique de la couche de AgNWs	62
II.5. Conclusion	63
Chapitre III. Mise en évidence de la résonance Plasmonique des nanofils d'argent	65
III.1. Introduction	66
III.2. Concept de la résonance plasmonique pour l'OPV	66
III.2.1. Effets plasmoniques en champ lointain : diffusion.....	68
III.2.2. Effets plasmoniques en champ proche	69
III.2.2.1. Les modes non propagatifs	69

III.2.2.1.1. La résonance du plasmon de surface localisée (LSPR pour Localised Surface Plasmon Resonance).....	69
III.2.2.1.2. Mode cavité plasmonique	70
III.2.2.2. Les modes propagatifs	70
III.2.2.2.1. Polariton de plasmon de surface (SPP pour Surface Plasmon Polariton)	70
III.2.2.2.2. Le mode guide d'ondes photonique	70
III.2.3. Matériaux et condition de résonance	71
III.2.3.1. Pour une structure sphérique	71
III.2.3.2. Pour des films minces	72
III.3. Méthode de modélisation numérique	74
III.3.1. Méthode FDTD	74
III.3.2. Stabilité du calcul.....	77
III.4. Modélisation de l'électrode ZAZ	78
III.4.1. Paramètres numériques de l'électrode ZAZ utilisée	78
III.4.2. Modélisation d'une électrode ZAZ avec un seul nanofil d'argent.....	80
III.4.3. Modélisation d'une électrode ZAZ avec plusieurs nanofils d'argent	85
III.5. Conclusion	88
Chapitre IV. Intégration des électrodes à base de nanofils d'argent dans des cellules solaires organiques	89
IV.1. Introduction.....	90
IV.2. Procédé de fabrication de cellule solaires organiques à base de PCE12:ITIC	90
IV.2.1. Architecture de la cellule solaire.....	90
IV.2.2. Fabrication du dispositif.....	92
IV.2.2.1. Préparation de la couche active	92
IV.2.2.2. Dépôt de la couche active et réalisation d'un dispositif complet	93
IV.2.2.3. Optimisation du dispositif	95
IV.3. Intégration des électrodes ZAZ dans de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC	97
IV.4. Fabrication et caractérisations de cellules solaires organiques à base de PF2:PC71BM.....	100
IV.4.1. Préparation de la couche active	100
IV.4.2. Fabrication et caractérisation du dispositif.....	100
IV.5. Conclusion.....	107
Conclusion générale.....	108
Références bibliographiques	110
Annexe	130

Table des illustrations

Figure 1 : Cellules solaires flexibles issue de projets européens [24], [25].....	21
Figure 2 : Utilisation de cellules solaires organiques dans : a. un bâtiment au design futuriste [26] ; b. une installation agricole [27] ; c. un dispositif électronique autonome intégrant des modules de cellules solaires organiques [28].	22
Figure 3 : Caractéristiques densité de courant-tension (J-V) d'un dispositif photovoltaïque sous éclairage et dans l'obscurité. La densité de courant en court-circuit J_{sc} , la tension en circuit ouvert V_{oc} , la densité de courant J_m , et la tension V_m au point de puissance maximale sont indiquées sur cette figure [29].	23
Figure 4 : Le schéma de circuit équivalent d'une cellule solaire comprend la résistance shunt R_{SH} et la résistance série R_S . Plus la résistance shunt R_{SH} est grande, moins il y a de fuite de courant dans le dispositif. Plus la résistance série R_S est petite, plus la perte résistive est faible [35].	25
Figure 5 : a. Schéma de la structure monocouche d'une cellule solaire organique ; b. diagramme de courbure énergétique de la structure du dispositif avec un contact Schottky du côté de l'aluminium, par conséquent, seuls les porteurs induits par la lumière avec la région de largeur W peuvent être séparés, ce qui est décrit comme une diffusion limitée d'exciton [36].	25
Figure 6 : a. Schéma d'une cellule solaire organique à hétérojonction bicouche, où D et A désignent respectivement le donneur et l'accepteur ; b. Diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à hétérojonction bicouche. L'HOMO du donneur est en contact avec le métal ayant le travail de sortie le plus élevé, et le LUMO de l'accepteur est en contact avec le métal ayant le travail de sortie le moins élevé [36].	26
Figure 7 : a. Étapes de la production d'énergie lors de l'illumination (de la génération d'exciton à la collecte de porteurs de charge) ; b. Principe de fonctionnement de base d'une cellule solaire organique à hétérojonction volumique [39], [40].	28
Figure 8 : Structure schématique (à gauche) d'un dispositif à hétérojonction volumique (BHJ) standard et (à droite) d'un dispositif BHJ inversé [40].	30
Figure 9 : Transparence visuelle et flexibilité des électrodes en matériaux composites. a. Spectres de transmission d'un film PUA pur et de films composites AgNW- PUA avec une résistance carrée spécifiée (épaisseur, 150 μm) ; b. Caractéristiques d'efficacité lumineuse du courant du dispositif. Encadrés : photographies du PLEC (zone d'émission originale, 3,0 \times 7,0 mm^2) non polarisé, polarisé à 12 V et déformé pour montrer l'émission de lumière des deux côtés ; c. Caractéristiques d'efficacité électrique du dispositif avec la déformation ; d. , Résistance carrée pour les électrodes composites AgNW-PUA avec une déformation croissante (zone de l'échantillon, 7 \times 10 mm^2 ; vitesse d'étirement, 1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) [114].	36
Figure 10 : Electrode transparente à base de graphène pour des applications de cellules solaires ; (a) cellule solaire inorganique (TFSC, HJSC et PSC) ; (b) cellule solaire organique (OSC et OPV) ; et (c) DSSC [125].	38
Figure 11 : Illustration pour l'élimination du PVP des AgNWs par l'eau afin de former des anneaux de AgNWs enrobés de PVP et des nœuds de AgNWs [158].	42
Figure 12 :Schéma d'illustration du process de dépôt de film mince par jet d'encre [175].	48

Figure 13 : Schéma de l'équipement de pulvérisation à l'échelle du laboratoire (à gauche) et photo de la buse de pulvérisation en fonctionnement (à droite) [177].	49
Figure 14 : Principe de dépôt par spin coating [180].	50
Figure 15 : Structure multicouches de l'électrode à base de AgNWs.	51
Figure 16 : Illustration de la topographie de l'électrode ZAZ ; a. par imagerie AFM ; b. par microscopie électronique à balayage (MEB).	52
Figure 17 : Transmission de l'électrode ZAZ de 200 à 800 nm.	53
Figure 18 : Spectre de transmission UV-Visible de l'ITO et de l'électrode ZAZ pour différentes valeurs de concentration (substrat inclut). Epaisseur de la couche inférieure de ZnO : 20 nm, épaisseur de la couche supérieure de ZnO : 30 nm.	55
Figure 19 : Vue transversale d'un nanofil d'argent enrobé avec du Polyvinilpyrrolidone (PVP).	56
Figure 20 : Transmission de l'électrode ITO et de l'électrode ZAZ réalisée avec une solution de 15 mg.ml ⁻¹ obtenue en diluant la solution initiale de 30 mg.ml ⁻¹ avec de l'eau déionisée (courbe rouge) et de l'éthanol (courbe bleue).	57
Figure 21 : Coupe transversale d'un dispositif OPV intégrant une électrode ZAZ. Mise en évidence de court-circuit provoquer par la hauteur maximale des pics.	58
Figure 22 : Imagerie MEB de : a. Electrode ZAZ sans presse mécanique, b. Electrode ZAZ pressée à 10 Bar pendant 30s à température ambiante, c. Electrode ZAZ pressée à 10 Bar pendant 30s à 70°C, d. électrode ZAZ précédente (10 Bar, 30s, 70°C) vue à une plus grande	59
Figure 23 : Images AFM de : a. ZnO(20nm)/AgNWs; b. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(30nm); c. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(60nm); d. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(90nm); e. ITO	61
Figure 24 : a. Variation de la résistance carrée en fonction de la température ; b. Transmission de l'électrode ZAZ optimisée et de l'ITO	62
Figure 25 : La coupe de Lycurgue a. en réflexion (lumière venant de l'extérieure); b. en transmission (lumière venant de l'intérieur) [203]; c. représentation du plasmon de surface localisé sur les nanoparticules ; d. configuration de couplage de la SPR, dans laquelle un faisceau lumineux entre en incidence avec un film métallique mince déposé sur un substrat transparent [204].	68
Figure 26 : (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire des fonctions diélectriques de métaux (données de : Au, Ag, et Cu viennent de la référence [223] ; Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, et Pd de la référence [202] ; et le Pt de la référence [224]).	72
Figure 27 : Configuration de la méthode ATR (a) configuration Otto (b) configuration Kretschmann [226].	73
Figure 28 : Chronogramme de l'algorithme de la méthode FDTD [228] avec B le module du champ magnétique et D le module du vecteur déplacement électrique.	75
Figure 29 : Le schéma unidimensionnel de Yee pour le calcul des champs EM dans l'espace et le temps.	76
Figure 30 : a. Structure du modèle numérique de l'électrode ZAZ et les conditions limites ; indices optiques de : b. SiO ₂ ; c. ZnO ; d. AgNWs [55].	79

Figure 31 : a. Absorption de l'électrode ZAZ modélisée ; b. Répartition spatiale du module au carré du champ électrique autour du AgNW au pic d'absorption (347 nm)	80
Figure 32 : Répartition spatiale du champ électrique d'une section de nanofil d'argent pour différentes longueurs d'ondes.....	81
Figure 33 : Répartition longitudinale du champ électrique 10 nm au-dessus du nanofil d'argent pour différentes longueurs d'ondes. La polarisation des 2 sources onde-plane est présenté en bas à gauche de la première figure. Elle permet de mieux comprendre la résultante « diagonale » représentant le sens des exaltations observées.....	83
Figure 34 : Diagrammes schématiques illustrant un polariton de plasmon de surface [232].	84
Figure 35 : Variation du champ électrique en fonction de la distance d entre le point d'observation et l'interface AgNW/ZnO (d=0). Le point d'observation est localisé au centre du AgNWs puis par translation verticale, nous arrivons à le déplacer vers bas ou vers haut faisant ainsi varier la distance d.....	85
Figure 36 : Répartition du champ électrique d'une électrode ZAZ composée de : a. un AgNW ; b. deux AgNWs ; c. trois AgNWs ; d. quatre AgNWs ; e. 5 AgNWs. Distribution du champ électrique sur la section d'un AgNW. La longueur d'onde à laquelle le champ est observé est de 454 nm, le moniteur se trouvant à une distance de 10 nm au-dessus des AgNWs.....	86
Figure 37 : a. Courbes d'absorption et de transmission d'une électrode ZAZ modélisée avec 5 AgNWs ; b. courbe de transmission d'une électrode ZAZ expérimentale.....	87
Figure 38 : a. Structure moléculaire du PCE12 et de l'ITIC, b. structure de la cellule solaire avec les différentes couches d'interface, c. niveau d'énergie des matériaux utilisés dans le dispositif [238]	91
Figure 39 : Variation de la tension de circuit ouvert (Voc), du courant de court-circuit (Jsc) et du rendement (η) des dispositifs réalisés en fonction de la vitesse de dépôt.	95
Figure 40 : Courbes J(V) des cellules solaires réalisées avec un pourcentage différent de DIO a. sous simulateur solaire, b. dans le noir.....	97
Figure 41 : Courbes J(V) de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC (100 nm) intégrant des électrodes ZAZ.....	98
Figure 42 : a. Courbes J(V) de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC (210 nm) intégrant des électrodes ZAZ, b. courbes d'absorption de la couche active (210 nm) sur ZAZ et ITO	99
Figure 43 : a. Structure de la cellule solaire organique à base de PF2:PC71BM; b. diagramme énergétique des différents matériaux utilisés; c. structure moléculaire du PF2 et du PC71BM [237], d. courbe d'absorption de la couche active	101
Figure 44 : IPCE (Incident Photon to Current Efficiency (Efficacité Quantique Externe)) de cellules solaires organiques à base de PF2:PC71BM(100nm)	102
Figure 45 : Courbes J(V) de cellules solaires à base de PF2:PC71BM(500nm) a. sous simulateur solaire ($100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) ; b. dans l'obscurité.....	103
Figure 46 : a. Courbes d'absorption de la couche active PF2:PC70BM (500nm) sur ITO et sur ZAZ; b. courbes d'absorption du polymère PF2(35nm) déposé sur ITO et sur ZAZ	104

Figure 47 : a. Courbes J(V) de cellules solaires organiques dont la solution de la couche active PF2:PC70BM a été mise dans un bain ultrason; b. l'IPCE correspondant	105
Figure 48 : a. Spectroscopie de photoluminescence d'une couche de 35 nm de PF2 déposée sur ITO et ZAZ ; b. spectre de TRPL d'une couche de 35 nm de PF2 déposée sur ITO et ZAZ. La longueur d'onde d'excitation est de 377 nm pour la PL et la TRPL, une déconvolution incluant la réponse de l'équipement a été également faite.....	107
Figure 49 : a. Structure modélisée du dispositif ; Distribution du champ électrique au centre de la couche active PCE12:ITIC avec : a. électrode ITO et b. électrode ZAZ.	130
Figure 50 : a) Le modèle utilisé pour approximer la section d'absorption et la section de diffusion. La source Total-Field Scattered-Field (source TSFS) sépare la région de calcul en deux zones : l'une avec la somme du champ incident et du champ diffusé et la seconde qui ne comprend que le champ diffusé. Cela permet de calculer les (b) sections transversales d'absorption et de diffusion des électrodes ZAZ. L'absorption avant 360 nm est liée à l'absorption du verre. La résonance plasmonique peut être remarquée entre 370 et 460 nm et décomposée en une partie diffusée et une autre absorbée par les nanofils. Le pic d'absorption autour de 570 nm est uniquement lié aux indices optiques de l'argent.	132
Figure 51 : Ces figures représentent le $\log(E^2)$ de la simulation de la Figure 50 . Nous simplifions l'analyse à 1 petit nanofil pour étudier facilement le champ environnant. Les vues XY sont réalisées à (a) 410 nm, (b) 460 nm et (c) 550 nm. Les vues XZ sont réalisées à (d) 410 nm, (e) 460 nm et (f) 550 nm. La zone rectangulaire au centre (dans la source TSFS) présente le champ proche, après la limite de la source TSFS, seuls les champs diffus sont présents. Le champ est clairement plus fort dans la zone de champ proche de la source TSFS par rapport au champ de diffusion observé au-delà.....	133
Figure 52 : Ces figures représentent le $\log(E^2)$ de la simulation de la Figure 50 mais Air est remplacé par PCE12:ITIC (dont nous avons les indices). Nous simplifions l'analyse à 1 petit nanofils pour étudier facilement le champ autour. Les vues XY sont réalisées à (a) 410 nm, (b) 460 nm et (c) 550 nm. Les vues XZ sont réalisées à (d) 410 nm, (e) 460 nm et (f) 550 nm. Les champs s'atténuent plus fortement en raison de la partie imaginaire de la couche active, ce qui conduit à son absorption. Le champ électrique diffusé dans le verre est plus fort que lorsque la couche active était absente (Figure 51). Ceci est dû au nouveau contraste d'indice. Cependant, la diffusion reste toujours présente dans la couche active.	133
Figure 53 : Variation du champ électrique maximum en fonction de la distance entre le point d'observation et l'interface AgNW/ZnO pour un angle d'inclinaison de 25°	135
Figure 54 : Organigramme présentant les relations entre les paramètres expérimentaux liés au procédé Spin-Coating [180].	136
Figure 55 : Bâti d'évaporation	137
Figure 56 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un spectroscope UV-Visible.....	138
Figure 57 : Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence [261].....	139
Figure 58 : Processus de photoluminescence [262].....	140
Figure 59 : Intensité de PL résolue en temps (en noir) d'un échantillon étudié après une impulsion laser très courte de 20 ns (représentée en rouge) [261]	141

Figure 60 : Principe du fonctionnement d'un AFM. La force appliquée sur le levier est traduite en signal électrique par la mesure de la déflexion sur une photodiode quatre quadrants (qui donne un signal de déflexion du levier « DFL »), ce qui permet de garder la distance pointe/surface constante et d'obtenir ainsi une cartographie de la surface [265]. .142

Figure 61 : Procédé de mesure par la sonde kelvin (KP)143

Table des tableaux

Tableau 1 : Résistance carrée et transmission d'électrodes à base d'oxyde transparent et conducteur	32
Tableau 2 : Résistance carrée et transmission d'électrodes à base de polymère.....	35
Tableau 3 : Paramètres photovoltaïques de cellules solaires organiques utilisant du graphène comme cathode ou anode	38
Tableau 4 : Variation de la transmission et de la résistance carrée en fonction de la concentration de AgNWs.....	55
Tableau 5 : Résistance carrée, transmission et figure de mérite des électrodes ZAZ réalisées avec une solution de 15 mg.ml ⁻¹ obtenue en diluant la solution initiale de 30 mg.ml ⁻¹ avec de l'eau déionisée et de l'éthanol.	57
Tableau 6 : Variation de la R_{\square} en fonction des paramètres de la presse mécanique.	58
Tableau 7 : Variation de la rugosité et de la hauteur maximale des pics la transmission et la résistance carrée en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure de nanoparticules de ZnO. a. ZnO(20nm)/AgNWs; b. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(30nm); c. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(60nm); d. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(90nm); e. ITO.	60
Tableau 8 : Résumé des paramètres optoélectroniques des électrodes ZAZ et de l'ITO	63
Tableau 9 : Référence des produits commerciaux utilisés	93
Tableau 10 : Epaisseur de la couche active en fonction de dépôt.....	94
Tableau 11 : Performances photovoltaïques (PVs) de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC en fonction de la vitesse de dépôt de la couche active. La surface active est de 0,179 cm ²	94
Tableau 12 : Paramètres PVs de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC (100 nm) intégrant des électrodes ZAZ.....	97
Tableau 13 : Performances PVs de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC (210 nm).....	99
Tableau 14 : Paramètres de dépôt de la couche active.....	100
Tableau 15 : Performances PVs de cellules solaires organiques à base de PF2:PC71BM	102
Tableau 16 : Performances PVs de cellules solaires organiques à base de PF2:PC71BM(500nm). Les résultats dans ce tableau son lus de la manière suivante : meilleure valeur (valeur moyenne). 10 échantillons par électrodes.....	103
Tableau 17 : Performances de cellules solaires organiques à base de PF2:PC71BM(500nm) dont la couche active est préparée en incluant l'étape du bain à ultrason. Les résultats dans ce tableau son lus de la manière suivante : meilleure valeur (valeur moyenne \pm écart type). 10 échantillons par électrode.....	105
Tableau 18 : Variation du champ électrique maximum en fonction de la distance entre le point d'observation et l'interface AgNW/ZnO pour un angle d'inclinaison de 10°	134
Tableau 19 : Variation du champ électrique maximum en fonction de la distance entre le point d'observation et l'interface AgNW/ZnO pour un angle d'inclinaison de 25°	135

Introduction générale

L'industrie photovoltaïque connaît, de nos jours, une croissance exponentielle compte tenu des enjeux climatiques actuels. On distingue principalement trois générations de cellules solaires. La première génération basée sur le Silicium (Si), la deuxième composée de couches minces formées par des matériaux semiconducteurs autres que le silicium, et la troisième basée sur des technologies émergentes intégrant des matériaux pérovskites, organiques, etc. Nous donnerons plus de détails sur ces familles de cellules solaires dans le chapitre 1 de ce manuscrit.

Un dispositif photovoltaïque est un empilement de couches ayant des propriétés optoélectroniques spécifiques les unes par rapport aux autres dans une configuration donnée. Afin d'assurer le passage de la lumière vers la couche principale qui effectue la conversion photovoltaïque, au moins une des deux électrodes du dispositif doit être transparente à la lumière visible. L'électrode transparente communément utilisée dans ce domaine est à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) car elle présente une transparence élevée (>85%) et une faible résistance carrée. Cependant, la fabrication de l'ITO requiert souvent l'utilisation de techniques de dépôt sous vide, et à haute température. De plus l'ITO contient de l'indium qui est un matériau rare, difficile à extraire et surtout en voie de disparition ; d'où la nécessité de lui trouver une alternative. En ce sens, des chercheurs ont expérimenté plusieurs approches parmi lesquelles nous pouvons citer les oxydes transparents, les nanotubes de carbone, les polymères conducteurs, le graphène, les structures tricouche oxyde/métal/oxyde (OMO) etc.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous focaliser sur les électrodes tricouche dans la configuration OMO en remplaçant la couche métallique par un réseau de nanofils d'argents (AgNWs). En effet, le réseau de AgNWs permet d'assurer, d'une part, une transparence élevée (>85%) en jouant sur la densité de AgNWs et, d'autre part, une conductivité élevée assurée par les interconnexions au niveau des croisements inter-nanofils. La structure nanofilaire des AgNWs confère à ces derniers des propriétés mécaniques adaptées à l'électronique flexible, ce qui n'est pas le cas de l'ITO. Par ailleurs, l'interaction de la lumière avec les AgNWs induit un phénomène bien connu dans la littérature, la résonance plasmonique qui sera étudiée au chapitre 3. L'électrode tricouche a déjà fait l'objet d'une étude au sein de l'équipe «ELITE» d'XLIM ; cette thèse s'inscrit dans la continuité de ce travail afin d'approfondir les connaissances acquises et en vue d'une intégration de ces électrodes dans des cellules solaires organiques pour augmenter leurs performances en termes de rendement et de reproductibilité. Une attention particulière est accordée à l'étude du champ électrique résultant de la résonance plasmonique à travers des simulations numériques et des observations expérimentales mettant en évidence la contribution de l'effet plasmonique dans les performances des cellules solaires réalisées.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une étude bibliographique sur les cellules solaires organiques et les électrodes transparentes. Dans un premier temps, nous allons montrer l'état de l'art sur les cellules solaires organiques, en mettant en évidence les paramètres caractéristiques ainsi que les différentes architectures de cellules solaires organiques. Dans un second temps, nous allons dresser un état de l'art sur les électrodes transparentes et leur intégration au sein de certains dispositifs électroniques, particulièrement les cellules solaires organiques. L'accent sera mis sur les électrodes à base de AgNWs compte tenu de leur importance dans cette étude.

Le second chapitre proposera une étude sur la fabrication et la caractérisation optoélectronique des électrodes à base de AgNWs. Nous allons détailler les techniques de fabrication utilisées pour réaliser ces types d'électrodes. Les techniques de caractérisation permettront de mettre en évidence les aspects morphologiques, optiques, et électriques des électrodes réalisées. Une optimisation de ces paramètres sera réalisée afin de se rapprocher des propriétés optoélectroniques de l'ITO.

Le troisième chapitre sera dédié à la modélisation de l'effet plasmonique liée aux AgNWs. La méthode de calcul, les différents modes de résonance ainsi que les hypothèses émises seront analysées pour expliquer la propagation du champ électrique issu du plasmon.

Le quatrième chapitre mettra en évidence l'intégration des électrodes à base de AgNWs dans des cellules solaires organiques. Dans un premier temps, un procédé de fabrication de cellules solaires organiques sera étudié ; des optimisations des couches actives seront faites en vue d'obtenir les meilleures performances photovoltaïques avec l'électrode de référence (ITO). Dans un second temps, nous intégrerons dans des cellules solaires organiques les électrodes à base de AgNWs dont on étudiera l'impact sur les performances des cellules solaires via les caractérisations des dispositifs.

Chapitre I. Etat de l'art sur les cellules solaires organiques et les électrodes transparentes

I.1. Bref historique du photovoltaïque (PV)

La première cellule solaire au silicium avec un rendement d'environ 4 % [1] a été conçue dans les laboratoires Bell en 1953, six ans après la découverte de la jonction p-n par William B. Shockley, Walter H. Brattain et John Bardeen, qui ont reçu le prix Nobel de physique pour la découverte de l'effet transistor en 1956. Dans les années 1960, des modules commerciaux étaient disponibles pour un usage terrestre et présentaient des rendements de cellules de 14 %. À la fin des années 70, une production annuelle de 500 kWc a été atteinte. Ces modules alimentaient des systèmes de télécommunication à distance (par exemple dans l'Outback australien) pour un coût estimé à 100 EUR/Wc. Les prix ont diminué en raison des mesures d'incitation prises pendant la crise pétrolière des années 70, des programmes allemands 1000 et 100 000 "Dächer (roofs)" dans les années 90, et du tarif de rachat à partir de l'an 2000. Les prix continuent de baisser, passant par exemple sur le marché allemand de 5 EUR/Wc en 2006 à 0,259 EUR/Wc en 2019 [2]. Cette baisse de prix, associée à une augmentation de l'efficacité des modules au-delà de 15 % (efficacité des cellules au-delà de 20 %), a rendu possible l'énorme croissance de la capacité installée et a maintenu une part de marché élevée des cellules solaires au silicium (80-90 %).

Le principe de fonctionnement de toute cellule solaire est basé sur l'effet photoélectrique ("photovoltaïque"), découvert pour la première fois par le physicien Français Alexandre E. Becquerel (1839) avec des cellules électrolytiques [3]. La photoconductivité a été démontrée pour le sélénium par Smith [4] en 1873, et l'effet photoélectrique externe a été systématiquement étudié par Hertz et Hallwachs en 1886 [5]. En 1904, le physicien Philipp Lenard [6] a découvert le rôle de la fréquence de la lumière sur l'énergie des électrons émis ; ses résultats ont été expliqués théoriquement par Einstein [7], qui a reçu le prix Nobel pour ces travaux en 1921. L'effet photoélectrique est très intéressant d'un point de vue technologique, car il permet la conversion la plus directe de la lumière du soleil en électricité. Ce processus nécessite simplement un dispositif planaire à l'état solide orienté vers le soleil ; un tel module solaire ne contient pas de liquides chimiques ni de pièces d'usure mécaniques comme les générateurs classiques à éléments rotatifs. Par conséquent, la stabilité à long terme et les faibles coûts de maintenance sont des avantages inhérents et importants des modules solaires par rapport aux moyens conventionnels de production d'électricité.

Le silicium est aujourd'hui le matériau semi-conducteur industriel le plus courant pour plusieurs types d'applications. Entre-temps, une grande variété de matériaux a été étudiée et caractérisée électroniquement ; parmi eux, les matériaux organiques à base de molécules hydrocarbonées. Les premières recherches sur les propriétés électroniques des solides moléculaires organiques ont été rapportées pour l'anthracène au début du 20^{ème} siècle [8], [9]. Dans les années 1970, une nouvelle classe de matériaux, les polymères conducteurs, a été étudiée et est devenue un champ de recherche fondamental [10]. Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire « métal synthétique ». Pour ce faire, le polymère doit être conjugué. Dans les années 1980, des matériaux organiques ont atteint des efficacités d'électroluminescence élevées ; ces études ont conduit au développement de diodes électroluminescentes organiques (OLED) [11], [12], première application à grande échelle de l'électronique organique. Aujourd'hui, les OLED se retrouvent dans des écrans plats efficaces [13] et deviennent de plus en plus une source de lumière alternative de grande surface avec une efficacité élevée et un spectre d'irradiation très intéressant [14].

Le premier photocourant dans un semi-conducteur organique a également été observé dans l'anthracène par Kalman et Pope en 1959 [15]. Au cours des deux décennies suivantes, plusieurs dispositifs photovoltaïques organiques ont été développés à partir d'une jonction métal-organique dont l'efficacité était inférieure à 0,1 % [16]. La première percée majeure des cellules solaires à base de semi-conducteurs organiques a été réalisée par Ching Tang, il a développé une cellule solaire avec une jonction «donneur-accepteur» et a rapporté une efficacité de 1 % [17] en 1986. Une autre avancée majeure a été la réalisation d'une 'hétérojonction volumique (BHJ : Bulk Heterojunction) composée d'une couche mixte de donneur et d'accepteur. Cette approche a été rapportée pour la première fois par [18], [19]. Un aperçu détaillé du développement du photovoltaïque organique peut être trouvé dans la revue [20].

Au cours de la dernière décennie, le nombre de publications dans le domaine du photovoltaïque organique a augmenté de façon quasi-exponentielle [21] ; les rendements ont récemment atteint 18 - 19% [22], [23]. Une des raisons de cet essor réside dans le potentiel élevé attendu des semi-conducteurs organiques. En effet les avantages des cellules solaires organiques sont nombreux :

- ✚ Une production potentiellement bon marché par impression à haut débit de type "roll-to-roll" ou d'autres techniques de dépôt à basse température.
- ✚ Faible temps de retour énergétique grâce à un procédé de fabrication évitant les méthodes de purification coûteuses ou les étapes à forte intensité énergétique.
- ✚ Une grande polyvalence et des rendements élevés résultant de la chimie organique.
- ✚ Rendement énergétique élevé du fait de bonnes performances même à faible luminosité.
- ✚ Non-toxicité et faible consommation de matériaux (quelques grammes par mètre carré).
- ✚ Nouveaux produits intégrant du photovoltaïque, par exemple dans l'architecture grâce à la possibilité de régler la couleur et la (semi-)transparence.
- ✚ Application dans les dispositifs nouveaux et mobiles (par exemple, l'électronique grand public) en raison de la flexibilité mécanique et du poids relativement faible (Figure 1).

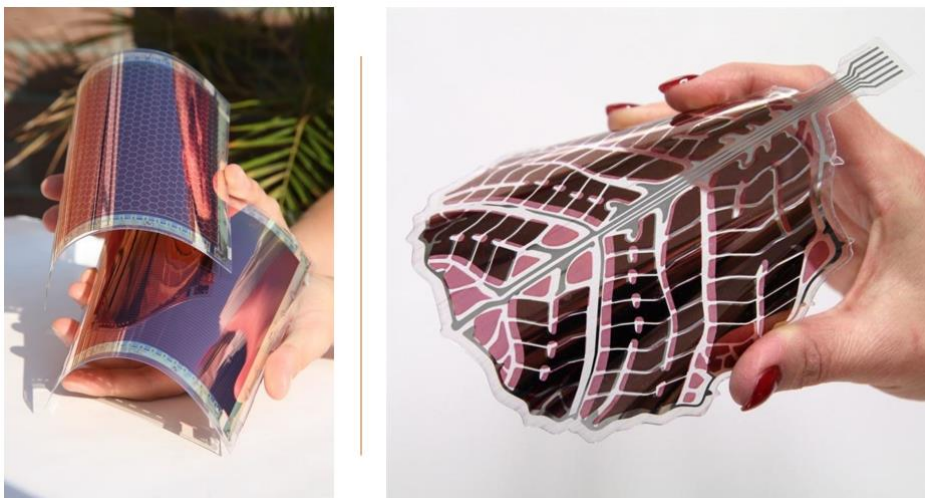


Figure 1 : Cellules solaires flexibles issue de projets européens [24], [25].

L'industrialisation des cellules solaires organiques a déjà pris son envol. En effet, il existe aujourd'hui des entreprises qui commercialisent des dispositifs électroniques intégrant des cellules solaires organiques afin d'en assurer l'autonomie (**Figure 2.c**), c'est le cas de l'entreprise française DRACULA Technologies. D'autres projets dans le même concept consistent à intégrer des cellules solaires organiques dans l'architecture des bâtiments. La start-up ASCA du groupe ARMOR a finalisé un projet dans ce sens en intégrant des cellules solaires organiques sur toute la façade extérieure d'un bâtiment (**Figure 2.a**). Intégrer des cellules solaires organiques dans le domaine de l'agriculture est également possible. Ce concept est plus connu sous le nom d'Agrivoltaïque. La start-up grecque OET Technologies a démontré ce principe en installant des modules organiques au-dessus d'une exploitation agricole comme illustré sur la 2.b.

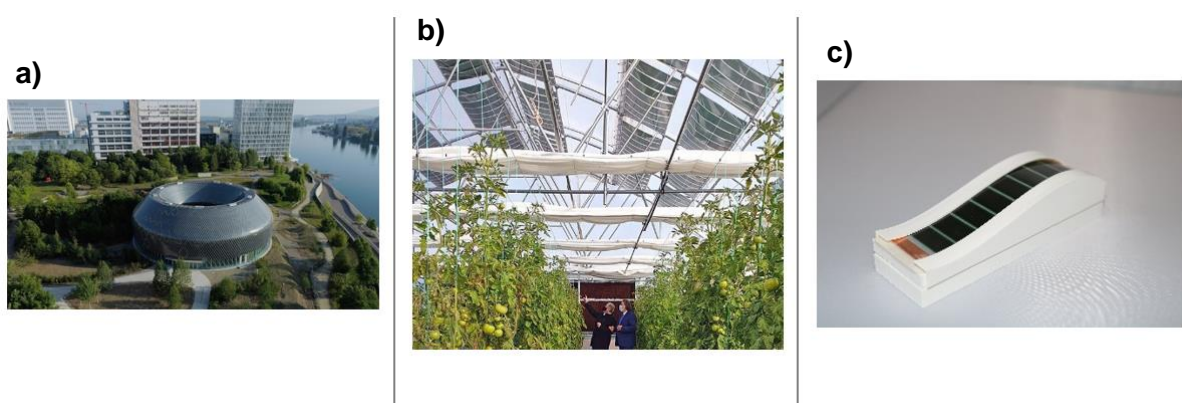


Figure 2 : Utilisation de cellules solaires organiques dans : a. un bâtiment au design futuriste [26] ; b. une installation agricole [27] ; c. un dispositif électronique autonome intégrant des modules de cellules solaires organiques [28].

Le succès du photovoltaïque organique dépend fortement des investissements actuels. Aujourd'hui encore, l'efficacité et la stabilité opérationnelle à long terme des OSCs n'ont pas encore atteint les mêmes niveaux que leurs homologues PV inorganiques. Cependant, cette technologie a le potentiel de trouver son marché à côté du silicium et peut-être même à l'avenir de le concurrencer.

1.2. Cellules solaires organiques Paramètres caractéristiques des cellules solaires

Les cellules solaires sont des dispositifs semi-conducteurs qui convertissent la lumière en électricité. Sous l'effet de l'éclairage, un flux de lumière est envoyé sur les cellules solaires. Lorsque l'énergie du photon issu de ce flux lumineux est supérieure ou égale au gap du matériau, le photon est absorbé par ce dernier et génère de l'énergie électrique. Ce principe sera détaillé par la suite spécifiquement pour les cellules solaires organiques.

Sous l'effet de l'éclairage, la cellule solaire peut créer un potentiel grâce à l'excitation des électrons et des trous. La courbe densité de courant - tension (J-V) d'une cellule solaire est la caractéristique J-V de la diode décalée par le courant généré par la lumière, comme le montre la **Figure 3**. Dans l'obscurité, des porteurs sont injectés dans le circuit en appliquant une tension de polarisation directe. Sous l'effet de la lumière, la courbe J-V se décale vers le

quatrième cadran à mesure que les porteurs sont générés et est décrite par un modèle établi utilisant l'équation de Shockley :

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_L \quad (1)$$

Où J est la densité de courant, J_0 est la densité de courant de saturation dans le noir, J_L est la densité de courant générée par la lumière, q est la charge élémentaire, V est la tension, n est le facteur d'idéalité, k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

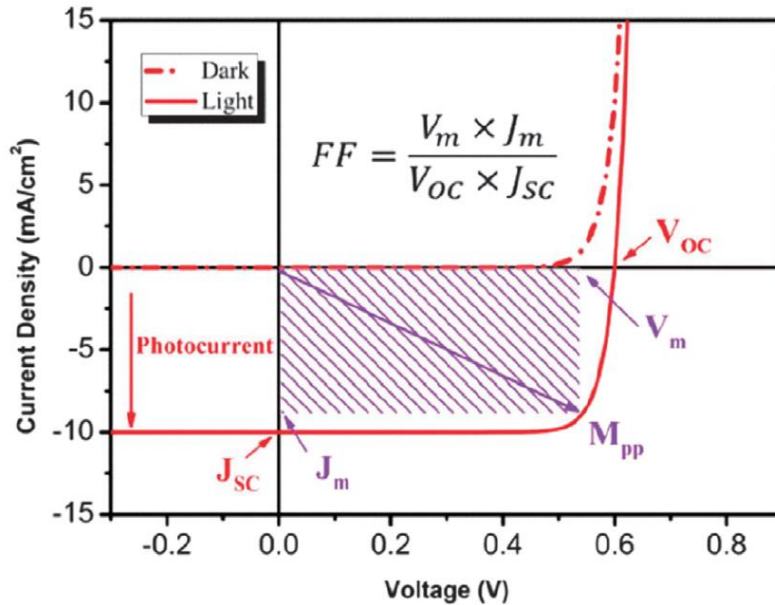


Figure 3 : Caractéristiques densité de courant-tension (J-V) d'un dispositif photovoltaïque sous éclairage et dans l'obscurité. La densité de courant en court-circuit J_{sc} , la tension en circuit ouvert V_{oc} , la densité de courant J_m , et la tension V_m au point de puissance maximale sont indiquées sur cette figure [29].

Le courant de court-circuit J_{sc} est défini comme la densité de courant à travers la cellule solaire à une polarisation appliquée nulle ($V=0$) sous illumination. De plus, il est associé à l'efficacité quantique externe (EQE : External Quantum Efficiency). La relation est exprimée comme suit [30] :

$$J_{sc} = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQE \times P_{in}(\lambda) \times d\lambda \quad (2)$$

Où λ , h et c désignent respectivement la longueur d'onde, la constante de Planck et la vitesse de la lumière. En général, l'EQE est calculé en fonction de la longueur d'onde en comparant le nombre d'électrons collectés au nombre de photons incidents à une longueur d'onde spécifique.

L'EQE d'un dispositif OPV (Organic Photovoltaic) pleinement fonctionnel est le produit de quatre types d'efficacités (qui seront détaillées plus loin dans ce chapitre), chacune correspondant à une étape du processus de génération de charges. Il s'agit de l'efficacité de l'absorption de la lumière η_a , de la diffusion des excitons η_{ed} , de la séparation des charges η_{cs} et de la collecte des charges η_{cc} donnant :

$$EQE = \eta_A \times \eta_{ED} \times \eta_{CS} \times \eta_{CC} \quad (3)$$

Dans des conditions de circuit ouvert, la valeur de V_{oc} peut être exprimée par l'équation suivante lorsqu'il n'y a pas de courant traversant la cellule :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0} + 1\right) \quad (4)$$

Dans les cellules solaires organiques (OSC : Organic Solar Cells) à hétérojonction volumique, le V_{oc} peut être décrit par un ajustement linéaire entre le niveau d'orbitale moléculaire occupée le plus élevé (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) du donneur et le niveau d'orbitale moléculaire inoccupé le plus bas (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de l'accepteur. Par rapport aux cellules solaires inorganiques, les OSCs présentent une grande perte de V_{oc} . L'origine de cette perte de V_{oc} a été intensivement étudiée par Elumalai et Uddin [31]. Un facteur de perte empirique de 0,3 V est introduit pour déterminer la tension maximale des dispositifs OPV [32], [33] :

$$V_{oc} = \left(\frac{1}{e}\right) (|E_{HOMO}^{Donor}| - |E_{LUMO}^{Acceptor}|) - V_{loss} \quad (5)$$

En raison du mécanisme complexe qui régit le fonctionnement des OSC, de multiples facteurs peuvent influencer le V_{oc} [31]. Récemment, Brebels et al. ont signalé que l'augmentation des constantes diélectriques pouvait potentiellement atténuer la limitation intrinsèque du V_{oc} imposée par la perte provenant du décalage énergétique donneur – accepteur (D -A) [34].

Le facteur de forme (FF) est le produit de J_{sc} et V_{oc} , ce qui représente un rectangle violet comme indiqué sur la figure 3. Cette forme caractérise l'efficacité avec laquelle les porteurs photogénérés peuvent être extraits vers les électrodes correspondantes. La condition idéale pour le FF est de 100% : lorsque la courbe J-V est un rectangle dont la longueur et la largeur coïncide avec le J_{sc} et le V_{oc} . Le FF peut être exprimé comme suit :

$$FF = \frac{J_{MP} \times V_{MP}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (6)$$

Où J_{MP} et V_{MP} désignent respectivement la densité de courant et la tension au point M_{PP} . Le point de puissance maximale (MPP : Maximum Power Point) représente la densité de courant et la tension lorsque la puissance de la cellule est maximale. Le FF décrit la qualité des dispositifs. Elle est généralement liée à deux pertes résistives majeures : la résistance shunt R_{SH} et la résistance série R_S . La résistance shunt traduit les recombinaisons internes dans la couche active. Elle est une caractéristique du courant de fuite à l'intérieur du dispositif, plus la résistance shunt est grande, meilleure est la valeur du FF. La résistance série est définie par la résistivité des matériaux constituant la cellule solaire. Une résistance série plus petite est préférable dans les cellules solaires pour diminuer les pertes ohmiques. Le schéma de circuit d'une cellule solaire comprenant la résistance shunt et la résistance série est illustré **Figure 4**.

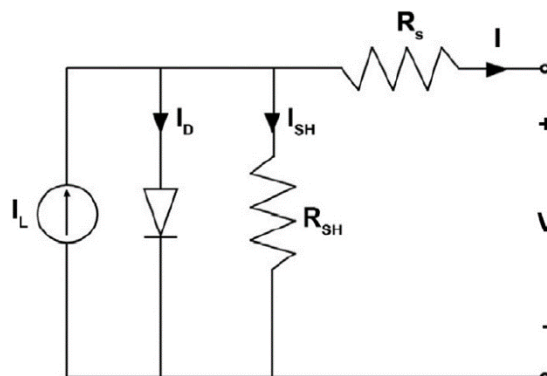


Figure 4 : Le schéma de circuit équivalent d'une cellule solaire comprend la résistance shunt R_{SH} et la résistance série R_S . Plus la résistance shunt R_{SH} est grande, moins il y a de fuite de courant dans le dispositif. Plus la résistance série R_S est petite, plus la perte résistive est faible [35].

Sur la base des trois paramètres photovoltaïque (PV) susmentionnés, une formule mathématique a été utilisée pour décrire l'efficacité d'une cellule solaire :

$$PCE = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (7)$$

Où PCE est le rendement de conversion de puissance (Power Conversion Efficiency) et P_{in} est la densité de puissance de la lumière incidente. P_{in} est normalisée au spectre AM 1.5 avec une intensité d'irradiation de 1000 W.m^{-2} à une température de 25°C .

Le PCE de la cellule solaire dépend fortement des variations des paramètres J_{sc} , V_{oc} et FF , qui sont liés à l'absorption de lumière des matériaux organiques, aux combinaisons de polymère/fullerène, à l'alignement de bande du donneur et de l'accepteur avec les couches voisines, à la morphologie des couches actives, au transport de charge et à la recombinaison au niveau de l'interface couche active/couche de transport de trous (HTL) ou couche active/couche de transport d'électrons (ETL).

I.2.2. Les différentes structures de cellules solaires

I.2.2.1. Cellule solaire organique monocouche

La structure la plus simple d'une OSC monocouche est illustrée **Figure 5**. Elle est réalisée en prenant en sandwich la couche active composée de matériau organique entre deux électrodes métalliques. Les électrodes sont normalement constituées d'une couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO : Indium Tin Oxide), avec un travail de sortie élevé, et d'une couche de métal à faible travail de sortie, comme l'argent, le calcium ou l'aluminium. Un champ électrique est créé dans la structure du dispositif par la différence de travail de sortie entre les deux électrodes. Lorsque le photon lumineux est absorbé par la couche active, une paire électron-trou est générée. Un électron est transféré à la LUMO et laisse des trous dans l'HOMO pour former des excitons. La différence des travaux de sortie entre les deux électrodes aide à diviser les excitons (paires électron-trou), attirant ainsi les électrons vers l'électrode négative et les trous vers l'électrode positive.

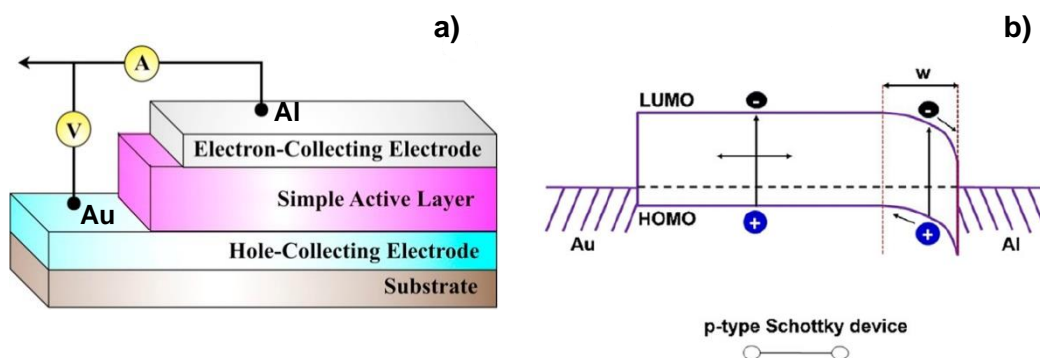


Figure 5 : a. Schéma de la structure monocouche d'une cellule solaire organique ; b. diagramme de courbure énergétique de la structure du dispositif avec un contact Schottky du p-type

côté de l'aluminium, par conséquent, seuls les porteurs induits par la lumière avec la région de largeur W peuvent être séparés, ce qui est décrit comme une diffusion limitée d'exciton [36].

L'efficacité quantique de l'OSC monocouche est faible en raison de la faible mobilité des porteurs (de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) dans les matériaux organiques. Cela montre que la charge générée par l'énergie lumineuse dans le semi-conducteur organique nécessite plus de temps pour être collectée par l'électrode. La faible mobilité de la charge augmente également les recombinaisons des charges, ce qui réduit l'efficacité de la cellule OPV.

I.2.2.2. Cellule solaire organique bicouche

Les cellules solaires organiques bicouches sont constituées de deux matériaux organiques pris en sandwich entre deux électrodes conductrices, comme le montre la **Figure 6**. Des forces électrostatiques sont générées à l'interface entre les deux couches organiques en raison des différences d'affinité électronique (EA : Electron Affinity) et des énergies d'ionisation (appelées également potentiel d'ionisation IP). Les matériaux organiques sont sélectionnés pour que les forces électrostatiques soient suffisamment importantes afin que les charges puissent être séparées plus efficacement que dans le cas d'une cellule PV monocouche. L'une des couches organiques est constituée d'un matériau qu'on va appeler « donneur », Il s'agit normalement d'un matériau à faible bande interdite qui peut facilement absorber la lumière pour produire des paires électron-trou. La deuxième couche organique est constituée d'un matériau qu'on va appeler « accepteur » qui peut facilement accepter les électrons du matériau donneur. La couche « acceptrice » d'électrons a une affinité électronique et un potentiel d'ionisation plus élevés. Cette structure bicouche est également appelée hétérojonction donneur-accepteur planaire.

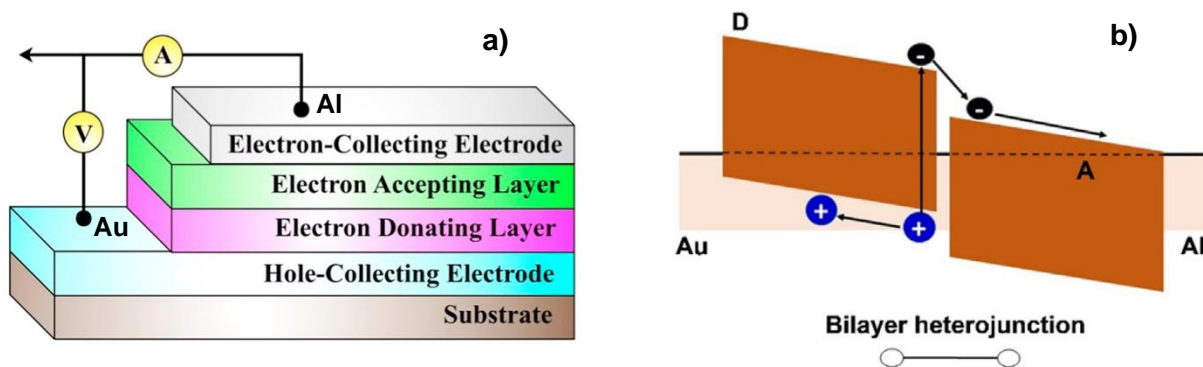


Figure 6 : a. Schéma d'une cellule solaire organique à hétérojonction bicouche, où D et A désignent respectivement le donneur et l'accepteur ; b. Diagramme de bande d'énergie d'une cellule solaire à hétérojonction bicouche. L'HOMO du donneur est en contact avec le métal ayant le travail de sortie le plus élevé, et le LUMO de l'accepteur est en contact avec le métal ayant le travail de sortie le moins élevé [36].

L'énergie d'excitation pour le transfert de l'électron du donneur vers l'accepteur provient de l'illumination. L'un des avantages de l'hétérojonction bicouche est le transport de charge

monomoléculaire. Après la séparation des excitons, le matériau de type n (accepteur) prend en charge le transport des électrons, tandis que le matériau de type p (donneur) prend en charge le transport des trous. Grâce au transport de charge monomoléculaire, les électrons et les trous sont efficacement séparés et la possibilité de recombinaison est considérablement réduite.

Jusqu'à présent, les OSCs bicouches ont obtenu des valeurs de PCE bien plus faibles que les cellules PVs inorganiques, principalement parce que la longueur de diffusion des excitons des semi-conducteurs organiques est courte, généralement autour de 5 - 20 nm, ce qui limite automatiquement l'épaisseur de la couche active finale, et ainsi son efficacité [37]. Cependant, par rapport au concept monocouche, le concept bicouche permet d'obtenir un meilleur rendement car il permet également de réduire la distance de diffusion des excitons avant dissociation, ce qui réduit considérablement la recombinaison des porteurs de charge. A titre d'exemple, la meilleure cellule solaire organique bicouche a un rendement de 11% [38]. Le principal avantage d'une OSC bicouche est le suivant : le porteur se déplace dans la couche de matériau organique appropriée après la dissociation des excitons, ce qui réduit la recombinaison des charges comme susmentionné.

I.2.2.3. Cellule solaire organique à hétérojonction volumique

L'introduction d'une hétérojonction volumique (BHJ : Bulk Hetrojunction) comme couche active dans les OSCs a considérablement amélioré leurs performances. Elle forme une importante hétérojonction dans la couche active avec les matériaux donneur et accepteur, puis permet aux deux phases de se séparer afin que les deux composants s'auto-assemblent en un réseau dense de connexion. Cette structure est avantageuse par rapport aux structures monocouche et bicouche car la morphologie du film est contrôlable, ce qui permet d'obtenir un site de dissociation pour tous les excitons générés, et ainsi permet d'augmenter fortement l'épaisseur de la couche active. Le BHJ est la structure la plus efficace utilisée aujourd'hui. Dans une telle configuration, la couche active organique est une interface complexe sous la forme d'un réseau interpénétré bicontinu entre les deux matériaux, et la surface d'interface peut être utilisée au maximum. Les meilleures cellules solaires organiques utilisées ont une structure en hétérojonction volumique avec des rendements qui peuvent atteindre 19% [23].

I.2.2.3.1. Principe de fonctionnement

Dans les OSCs, l'absorption de la lumière crée un exciton lié, puis un courant peut être produit par la dissociation de l'exciton. Les OSCs à hétérojonction volumique sont généralement constituées de matériaux donneurs et accepteurs, ce qui conduit à de nombreuses hétérojonctions réparties dans l'espace plutôt qu'à une hétérojonction plane. Par rapport à la structure plane, la structure BHJ permet de générer plus d'excitons à l'interface donneur-accepteur (D-A) en raison de l'augmentation de la surface de contact et réduit la distance moyenne que doit parcourir un exciton jusqu'à l'interface. Cette structure nécessite des décalages énergétiques entre le donneur et l'accepteur pour atteindre des Jsc et FF élevés. Ces propriétés uniques ont donné lieu à toutes les principales différences en termes de mécanisme de fonctionnement entre les cellules solaires organiques et inorganiques. Pour les dispositifs OPV, la photogénération de paires électron-trou liées due à l'absorption de photons dépend largement des matériaux donneurs et accepteurs. L'élucidation détaillée du

mécanisme de fonctionnement des OSCs BHJ est illustrée à la **Figure 7**. Dans la couche active organique, cet exciton photoinduit généré dans le matériau donneur est dissocié aux interfaces donneur-accepteur pour produire le photocourant.

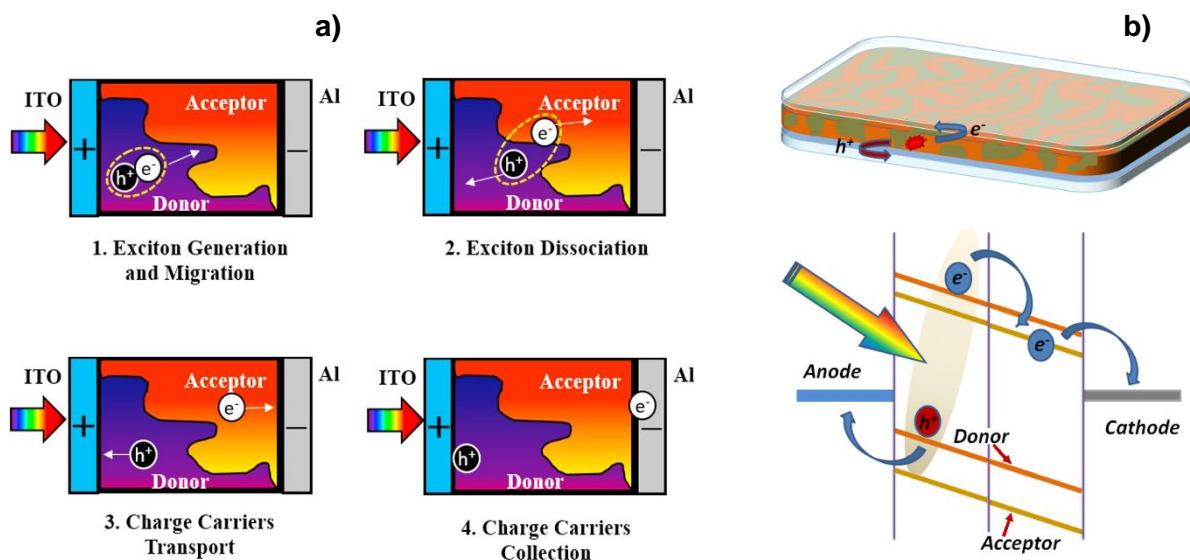


Figure 7 : a. Étapes de la production d'énergie lors de l'illumination (de la génération d'exciton à la collecte de porteurs de charge) ; b. Principe de fonctionnement de base d'une cellule solaire organique à hétérojonction volumique [39], [40].

La force nécessaire pour compenser l'énergie de liaison élevée de l'exciton (0,3 ~ 1eV) est fournie par le décalage énergétique des LUMOs entre le matériau donneur et le matériau accepteur [41]. Ainsi, l'exciton diffuse vers l'interface donneur-accepteur où la paire électron-trou liée est séparée en électron libre et en trou avant de se désexciter pour revenir à son état fondamental. Après cela, le trou chargé positivement et l'électron chargé négativement sont respectivement collectés par l'électrode anodique et l'électrode cathodique correspondantes, fournissant ainsi le photocourant.

Seule une fraction de la lumière incidente est absorbée avec des énergies de photons supérieures ou égales à l'énergie de la bande interdite (E_g). La bande interdite est intrinsèque au matériau semi-conducteur. Elle est définie par la différence de niveau d'énergie entre l'HOMO et le LUMO, généralement dans la gamme de 1 à 3 eV. Il convient de mentionner que l'orbitale moléculaire représente les fonctions d'onde d'un électron associées aux énergies de l'HOMO et de la LUMO. Un E_g de 1,1 eV est capable d'absorber 77% de l'irradiation solaire, alors que la plupart des matériaux semi-conducteurs organiques ont des bandes interdites supérieures à 1,5 eV, ce qui réduit le nombre de photons solaires à capturer à environ 50%. L'utilisation de polymères à faible bande interdite dans les OSCs augmenterait ainsi la possibilité de capturer plus de photons et donc, d'améliorer le J_{sc} . Cependant, cela augmentera aussi les pertes par excès d'énergie. Un électron excité se relaxe jusqu'à la bande de conduction, et ainsi, si elle est basse, il retient moins d'énergie. Ce compromis est décrit par la théorie de Shockley-Queisser qui définit le rendement maximum d'une cellule en fonction de son gap [42].

I.2.3. Les différentes architectures de cellules solaires organiques

Deux types d'architectures de dispositifs sont couramment utilisés, la structure conventionnelle et la structure inverse. La différence majeure entre ces deux structures réside dans la disposition des électrodes. Pour une structure conventionnelle, les électrons sont collectés par l'électrode supérieure qui est généralement opaque et les trous sont collectés par l'électrode inférieure qui est généralement transparente tandis que dans une structure inverse, les électrons sont collectés par l'électrode inférieure et les trous par l'électrode supérieure (**Figure 8**). Cette collection inversée implique que le travail de sortie de l'électrode supérieure doit être suffisamment supérieure au niveau HOMO du donneur, et que le travail de sortie de l'électrode inférieure doit être suffisamment faible pour correspondre au niveau LUMO de l'accepteur. Si l'exigence de l'électrode métallique supérieure peut être simplement satisfaite en sélectionnant des métaux à haut travail de sortie, comme l'or ou l'argent, la sélection de l'électrode inférieure est plus complexe. En effet, les oxydes métalliques transparents les plus utilisés, comme l'ITO ou le FTO, possèdent des travaux de sortie élevés qui ne correspondent pas bien au niveau LUMO des accepteurs. La correspondance des niveaux d'énergie est obtenue en modifiant l'électrode inférieure par le dépôt d'une fine couche de matériaux conducteurs d'électrons (bloquant les trous), comme le ZnO ou le TiO_x, qui sont en outre transparents à la lumière visible.

De manière générale, le critère principal qui doit être rempli dans chaque dispositif PV est que la lumière solaire doit être bien absorbée par la couche active (ce qui signifie qu'idéalement, la partie principale du spectre solaire atteignant la surface de la Terre doit être récupérée). La limite de Shockley-Queisser nous informe qu'un gap idéal serait situé entre 1,1 et 1,4 eV. Ce problème n'est pas encore bien résolu dans le domaine du photovoltaïque organique, car chaque polymère absorbe une gamme relativement étroite du spectre solaire. Comme la tension en circuit ouvert (Voc) d'une OSC BHJ est censée être déterminée principalement par l'écart énergétique de l'HOMO du donneur – LUMO de l'accepteur [43], l'utilisation de donneurs à faible bande interdite diminue généralement le Voc, et un compromis doit être trouvé entre une bonne récupération de la lumière et de bons paramètres électriques. Bien que ce problème affecte à la fois la structure conventionnelle et la structure inversée, il a été démontré que la configuration inversée récupère mieux la lumière, en raison d'une distribution plus favorable du champ électromagnétique à l'intérieur de la couche active. En fait, Ameri et al. [44] ont examiné une cellule solaire conventionnelle en poly-3-hexylthiophène (P3HT):ester méthylique de l'acide phényl-C61-butyrique (PCBM) et son analogue inversé. Ils ont constaté que le dispositif inversé avait des performances supérieures d'environ 15% à celles de la cellule standard. Afin de comprendre les raisons de cette meilleure performance, ils ont modélisé optiquement les dispositifs. Ils ont constaté que dans la structure inversée, le nombre de photons absorbés par la couche active était plus élevé, ce qui entraîne une augmentation du nombre de porteurs de charge, grâce à l'utilisation d'une couche inférieure de TiO_x, qui est transparente à la lumière visible, au lieu d'une couche de PEDOT:PSS, qui absorbe environ 20 % de la lumière entrante. Grâce à ces observations, ils ont pu expliquer une augmentation d'environ 10 % des performances. Les 5 % restants ont été attribués à un déséquilibre des mobilités des électrons et des trous, qui conduit à une collecte de charges plus efficace dans la structure inversée que dans la structure standard. Ces résultats ont été partiellement confirmés par Chen et al. [45], qui ont modélisé un dispositif inversé à base de P3HT:PCBM à la fois optiquement et électriquement.

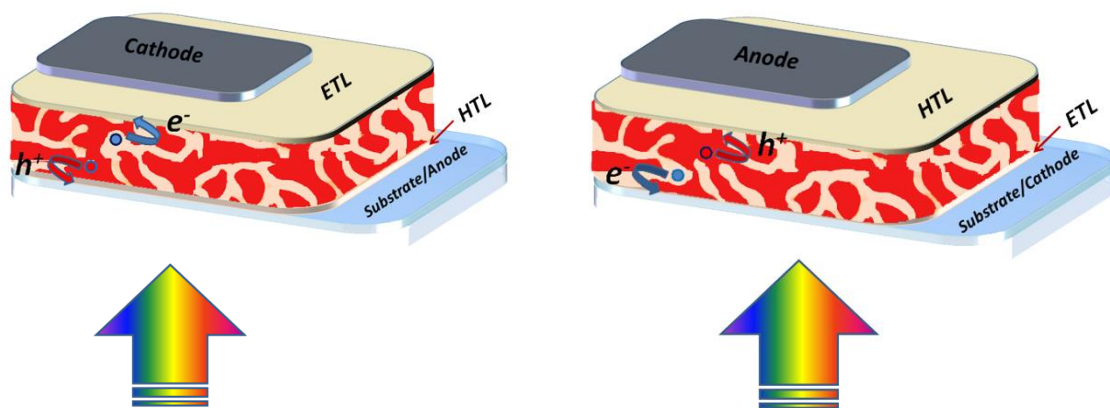


Figure 8 : Structure schématique (à gauche) d'un dispositif à hétérojonction volumique (BHJ) standard et (à droite) d'un dispositif BHJ inversé [40].

I.3. Electrodes transparentes

Les films minces conducteurs et transparents (TCF : Transparent Conductive Films) sont constitués de matériaux à la fois conducteurs et transparents utilisés dans diverses applications telles que les cellules solaires, les écrans tactiles, les dispositifs émetteurs de lumière, etc. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est le matériau couramment utilisé car il présente d'excellentes propriétés optoélectroniques : une faible résistance carrée (R_{\square}) dans la gamme de 10 - 25 Ω/\square et une transmission optique (T) supérieure à 90% [46]–[48]. Cependant, l'ITO présente quelques inconvénients comme un coût élevé de la matière première (rareté de l'indium), une certaine fragilité lorsqu'il est appliqué dans des dispositifs flexibles et souvent un processus de fabrication onéreux avec un traitement à haute température. Les propriétés mécaniques de l'ITO sont fortement influencées par les propriétés microstructurelles de ses films, telles que l'état cristallin/amorphe, l'orientation cristallographique, la taille des cristallites, la déformation et la contrainte [49]. Plus précisément, la contrainte de traction à la rupture du revêtement ou contrainte de début de fissure (COS : Crack Onset Strain) est une propriété clé qui détermine la fiabilité fonctionnelle des films déposés pour les dispositifs flexibles. Leterrier et al. ont étudié les propriétés mécaniques d'un film d'ITO pulvérisé sur un substrat flexible, ils ont observé que le COS diminuait avec l'épaisseur de l'ITO [50]. En outre, le problème de l'instabilité dans les acides ou les bases, la vulnérabilité à la diffusion d'ions dans la couche de polymère et le mauvais contact électrique avec certains matériaux organiques, ont réduit les possibilités d'utilisation de l'ITO dans les dispositifs organiques. En raison de tous ses problèmes, des alternatives ont été recherchées.

L'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) est une alternative sans indium mais elle est associée à des problèmes tels que des performances dégradables à haute température en raison d'une augmentation de la résistance carrée et des défauts du FTO, provoquant des fuites de courant [51].

Les TCF doivent répondre aux exigences de haute conductivité électrique et de haute transparence optique ; de plus, d'autres facteurs doivent être pris en compte dans le développement des TCF, notamment le faible coût des matériaux, les méthodes de traitement à basse température, la flexibilité du dispositif... Ainsi de nombreux matériaux alternatifs à l'ITO

ont été étudiés, notamment d'autres oxydes conducteurs et transparents (TCO : Transparent Conductive Oxide) [52], des polymères conducteurs [53], [54], des nanofils métalliques [55]–[61], des nanotubes de carbone [62]–[64], le graphène [65], [66] ...

I.3.1 Les oxydes conducteurs et transparents

Les oxydes conducteurs et transparents ont pris une place particulière dans le domaine des électrodes transparentes au cours des dernières décennies. ZnO/ag/ZnO, CdO, , SnO₂, Ga₂O₃ et ZnO sont les composés binaires bien connus des TCOs et introduits à certains éléments de dopage pour améliorer la conductivité électrique de ces matériaux. SnO₂ : F, SnO₂ : Sb, et ZnO : Al... sont des exemples de TCO dopés [67], [68]. En 1907, Bädeker a introduit le premier matériau TCO, l'oxyde de cadmium (CdO), en utilisant l'oxydation thermique d'un film mince de cadmium (Cd) métallique déposé par pulvérisation [69]. Plus tard, le CdO dopé au fluor (F), à l'étain (Sn) et à l'indium (In), ainsi que ses composés tels que CdIn₂O₄, CdSnO₃ et Cd₂SnO₄ ont été rapportés dans des travaux séparés et tous ont montré de bonnes propriétés électriques et optiques [67], [70], [71]. La résistivité la plus faible des TCOs à base de CdO est de l'ordre de 10⁻⁴ Ω.cm avec une transmission de 85%-90% dans le domaine visible. Cependant, la toxicité et la bande interdite étroite du CdO sont des inconvénients considérables pour des applications pratiques [72]. Le SnO₂ est un autre TCO développé après le CdO. E. Elangovan et al. ont rapporté une couche de SnO₂ déposée par la technique de pyrolyse par pulvérisation ayant une résistance carrée de 38.2 Ω.sq⁻¹ avec une transparence de 80% dans le domaine visible [73]. Dans le cadre de la même étude, des films de SnO₂ dopés au fluor (F) et à l'antimoine (Sb) ont également été rapportés avec une résistance carrée de 1,8 Ω.sq⁻¹ et 2,2 Ω.sq⁻¹, respectivement. En outre, la transparence du SnO₂ : F était meilleure que celle du SnO₂, mais la transparence du SnO₂ : Sb était inférieure à celle du SnO₂.

Par ailleurs, le ZnO dopé a été considéré comme un TCO approprié en raison de sa bonne transparence et de sa faible résistance carrée. Les TCOs ZnO : Al (AZO), ZnO : Ga (GAO) et ZnO : W ont donné les meilleurs performances en terme de conductivité et transparence et sont également des matériaux facilement disponibles [74]–[76]. Un autre matériau d'oxyde, l'oxyde d'indium et de zinc (IZO), qui est une combinaison de In₂O₃ et de ZnO, a également été largement rapporté [77]. Mais la proportion importante d'indium dans les films d'IZO soulève des problèmes d'approvisionnement en indium. Certains oxydes conducteurs et transparents, ainsi que certaines de leurs propriétés optoélectroniques, sont présentés dans le **Tableau 1**.

Echantillon	Matériau	Dépôt par	Résistance carrée (Ω.sq ⁻¹)	Transmission (%)	Référence
1	SnO ₂	Spray coating	38.2	80	[76]
2	SnO ₂ : Sb	Spray coating	32	85.3	[78]
3	SnO ₂ : F	Sputtering	4.63	87	[76]

4	Cd ₂ SnO ₄	Sputtering	10	80	[79]
5	IZO	Sputtering	15.2	89	[77]
6	In ₂ O ₃	Reactive Evaporation	37	85	[60]
7	ZnO dopé (Déposé sous un champ électromagnétique externe)	Sputtering	10	85	[81]
8	ZnO : Al	Sputtering	4.65	91.2	[76]
9	ZnO : Ga	PLD	14.5	90	[74]
10	ZnO : W	Sputtering	6.8	91.3	[75]

Tableau 1 : Résistance carrée et transmission d'électrodes à base d'oxyde transparent et conducteur

Quelques structures multicouches ont été rapportées avec de meilleures propriétés optoélectroniques. Des architectures tricouches OTC/métal/OTC ont permis d'améliorer considérablement le compromis conductivité/transmission et de diminuer significativement la quantité de TCO nécessaire. B. Lucas *et al* ont développé une structure tricouches de type ZnO/Ag/ZnO déposée par la technique de pulvérisation par faisceau d'ion [82]. Cette architecture possède l'avantage de pouvoir jouer sur les épaisseurs des couches afin d'accorder la résonance plasmonique de la couche métallique au spectre d'absorption de la cellule solaire et ainsi augmenter les performances photovoltaïques. Les paramètres optimums de cette électrode sont les suivants : 35 nm de ZnO, 10 nm d'Ag, et 20 nm de ZnO. Cette configuration a permis d'avoir une résistance carrée de $6 \Omega \cdot \square^{-1}$ et une transmission supérieure à 80% dans le visible. Dans la continuité de ces travaux, d'autres recherches ont été menées par S. Vedraïne *et al*. Dans le but d'intégrer ce type d'électrode dans une cellule solaire organique à base de P3HT:PCBM [83]. Un rendement de 2,59% a été obtenu avec l'électrode ZnO/Ag/ZnO et 2,99% avec l'électrode de référence (ITO).

Une structure multicouche SnO₂/Ag/SnO₂ a été développée sur des substrats de verre en utilisant séquentiellement la pulvérisation magnétron RF/DC à température ambiante [84]. Dans ce travail, une résistance carrée de $9,67 \Omega \cdot \square^{-1}$ avec une transmission de 94,8% a été rapportée aux multicouches avec la structure de SnO₂ (50 nm)/Ag (5 nm)/SnO₂ (50 nm).

L'équipe de J.C. Bernède a rapporté une électrode tricouche à base de diélectrique / métal / diélectrique [85], [86]. Ils ont remplacé l'argent qui est couramment utilisé dans ce type de structure par du cuivre dopé à l'aluminium afin de réduire significativement la diffusion des ions de cuivre et d'augmenter la stabilité de l'électrode. L'intégration de cette électrode dans une cellule solaire organique a donné des résultats similaires à ceux obtenus avec l'électrode ITO.

Des oxydes conducteurs transparents à base de CdO, SnO₂, In₂O₃ et ZnO ont montré des propriétés prometteuses pour remplacer l'ITO. Cependant, tous ces oxydes posent des

problèmes qui limitent leur utilisation dans des applications pratiques : le CdO est de nature toxique, tandis que le SnO₂ a été longuement utilisé mais avec un succès limité. Des travaux sur du SnO₂ en combinaison avec d'autres oxydes binaires tels que ZnO, In₂O₃ sont en cours. La combinaison de l'In₂O₃ avec le ZnO, l'oxyde d'indium et de zinc (IZO), est largement reconnue pour sa haute conductivité et sa transparence, mais la concentration importante d'indium dans les films IZO pose à nouveau le problème de l'approvisionnement en indium. Parmi les oxydes alternatifs, le ZnO dopé (c'est-à-dire ZnO:Al et ZnO:W) est le matériau le plus prometteur parmi tous les TCO en raison de sa faible résistance carrée et de sa grande transparence. Le côté cassant lors de torsion du ZnO:Al et de l'ITO déposés sur des substrats polymères pose problème pour des applications de dispositifs flexibles. Par ailleurs, le ZnO:Al présente également une faible stabilité dans les environnements oxydants et une faible capacité de gravure lorsqu'ils sont en contact avec des acides [87], [88]. Pour conclure, il semble difficile pour un seul matériau TCO d'être un remplaçant universel de l'ITO.

I.3.2. Les nanotubes de carbones

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des matériaux structurés cylindriques de diamètre nanométrique, qui présentent d'excellentes propriétés électriques et mécaniques avec un travail de sortie. Iijima *et al.* ont mis en évidence pour la première fois les NTCs à parois multiples en 1991 [89] et à parois simples (SWCNT : Single-Walled Carbon Nanotube) en 1993 [90]. Cependant, le film conducteur transparent de NTC a été introduit pour la première fois par Wu *et al* [91] et Saran *et al* [92] dans leurs travaux en 2004. Depuis, beaucoup de travaux ont été effectués sur les NTCs pour améliorer leurs propriétés et les utiliser dans diverses applications. En 2005, Zhang *et al.* ont étudié des feuilles de NTC de grande surface, d'une largeur de 5 cm et aussi résistantes que l'acier [93]. Miguel Contreras *et al.* ont exploré la capacité du film SWCNT en l'utilisant dans une cellule solaire organique en remplacement du ZnO [94]. Ils ont développé un film de SWCNT qui présente une résistance carrée de 50 $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ et 100 $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ avec une transparence comprise entre 60 % et 70 %, avec une transmission optique élevée dans la gamme IR (>1200 nm), ce qui montre une possibilité d'application dans les technologies PV qui utilisent davantage la partie IR du spectre solaire. X. Yu *et al* ont démontré l'utilisation de films SWCNT traités à l'acide (mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique) pour développer des films minces hautement transparents et conducteurs sur des substrats plastiques [95]. Le film mince de SWCNT fabriqué présentait une épaisseur de 100 nm avec une résistance carrée de 6 $\text{k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ et une transmittance de 88 % dans le domaine visible, ce qui était trois fois mieux que les films de SWCNT non traités, mais avec une résistivité toujours élevée. Par ailleurs, David S. Hecht a atteint une résistance carrée de 60 $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ et une transmission de 90,9% pour les films de CNT dans le domaine visible [96]. Lors de ce travail, une technique unique de dépôt de NTC pour des dispersions superacides de CSA (acide camphre-10-sulfonique) a été utilisée, ce qui a permis d'obtenir des films de NTC uniformes et très conducteurs avec une résistance carrée de 60 $\Omega \cdot \square^{-1}$ et une transmission de 90.9% à 550nm.

Comme discuté ci-dessus, les CNT peuvent être une bonne alternative aux ITO conventionnels dans certaines applications. Les CNT ont de bonnes propriétés électriques, mécaniques, une importante flexibilité et un travail de sortie approprié. Cependant, les NTC ont une résistance carrée et une rugosité élevée qui affectent la mobilité des porteurs et raccourcissent la durée de vie du dispositif [97], [98].

I.3.3. Polymère transparent conducteur

Un certain nombre de polymères conducteurs sont des matériaux organiques qui peuvent présenter une transparence et une conductivité électrique élevées. Ils sont thermiquement stables [99] et intrinsèquement flexibles de sorte qu'ils peuvent être appliqués dans des technologies par voie liquide (en solution) et à faible coût [100]. En raison de ces propriétés, les polymères ont été utilisés comme électrode conductrice transparente pour divers dispositifs optoélectroniques. À la fin des années 1960 et au début des années 1970, Pohl *et al* ont démontré l'existence de polymères semi-conducteurs conjugués. [101]. Divers polymères semi-conducteurs de type phénolphtaléine ont été préparés en traitant un certain nombre de phénols avec des anhydrides d'acide. Dans un autre travail, McNeill et Weiss ont préparé des polymères de type xanthène liés à la fluorescéine et ont rapporté des conductivités de l'ordre de 10^{-4} mΩ/cm, ce qui était très faible pour des applications pratiques [101]. En 1977, Heeger *et al.* ont montré une amélioration de la conductivité électrique du polyacétylène lorsqu'il était dopé avec des quantités contrôlées d'halogènes (chlore, brome ou iode) et avec du pentafluorure d'arsenic (AsF₅) [10]. L'année suivante, ils ont synthétisé des films hautement conducteurs à partir de dérivés de polyacétylène, (CH)_x, et ont montré que la conductivité électrique des films synthétisés pouvait être modifiée de manière systématique et contrôlée sur une large gamme, jusqu'à 10^{11} fois la conductivité [102]. Ces travaux ont constitué une autre percée dans l'histoire des polymères conducteurs. Le prix Nobel de chimie 2000 leur a été décerné pour le développement de polymères conducteurs électriques [103]. Après cela, les polymères conducteurs sont devenus un domaine d'intérêt pour les chercheurs et ont attiré l'attention en raison de leurs nombreuses applications possibles, notamment les électrodes conductrices transparentes.

La polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPY) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) :poly(4-styrènesulfonate) (PEDOT:PSS (Clevios PH 1000) [104]) sont les trois polymères conducteurs les plus importants, parmi lesquels le PEDOT:PSS (Clevios PH 1000) montre la capacité de remplacer l'électrode ITO conventionnelle comme TCE dans les dispositifs optoélectroniques. En 1992, Cao *et al.* ont développé un film conducteur transparent de polyaniline (PANI) dopé à l'acide de camphre-sulfonique (CSA) [105] et ils ont montré une résistance carrée de $100 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ et une transmission d'environ 70% entre 475 et 675 nm dans le domaine visible. Par ailleurs, Sung Soon Im et Sung Weon Byun ont étudié des films composites polypyrrole-nylon 6 (PPyN) et polyaniline-nylon 6 (PA-N) et ils ont rapporté une conductivité maximale de 10^{-3} S/cm et une transmission de 75% pour les films composites PPy-N et une conductivité de 10^{-2} S/cm et une transmission de 75% pour les films composites PA-N [106]. D'autres électrodes polymères ont ainsi été développées et sont présentées dans le **Tableau 2** avec leur résistance et leur transparence.

Echantillon	Matériau	Dépôt par	Résistance carrée ($\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$)	Transmission (%)	Référence
1	PEI/Ag/PEDOT : PSS	Spin Coating, Evaporation thermique	10	95	[107]

2	PEDOT :PSS (H ₂ SO ₄ Treated)	Spin coating, Methode dip	39	80	[108]
3	PEDOT :PSS (Methanol treated)	Spin Coating, methode dip- drop	90	85	[104]
4	PEDOT :PSS (50% DMSO)	Spin Coating	160	80	[109]
5	PEDOT :PSS/A gNW	Drop casting, spin coating	12	82	[109]
6	AgNW :PUA	-	15	83	[110]
7	CNT-PEDOT Hybrid	Vaccum filtration	80	75	[111]
8	PEDOT :PSS/A gNW/Graphene	Spin Coating	181.67	71.21	[112]

Tableau 2 : Résistance carrée et transmission d'électrodes à base de polymère.

Dans un autre travail, Zhang *et al.* ont réalisé une électrode transparente et conductrice à base de PEDOT : PSS (Clevios PH 1000) en utilisant le « post-spin-rinsing method (PSRM) » avec le solvant organique polaire diméthylsulfoxyde (DMSO) [113]. Le film a montré une conductivité de 1335 S.cm⁻¹, ce qui est beaucoup plus élevé que la conductivité (776 S.cm⁻¹) du film PEDOT : PSS (Clevios PH 1000) préparés avec la méthode conventionnelle PAM (pre-adding method). : le film de PEDOT : PSS a été utilisé dans des cellules solaires organiques qui ont montré 4,82 % de rendement.

Par ailleurs, un dispositif électroluminescent en polymère élastomère a été fabriqué en utilisant des électrodes composites AgNW-PUA (poly (uréthane acrylate)) [114]. Le dispositif EPLED (Elastomeric Polymer Light-Emitting Device) obtenu présentait une grande élasticité à température ambiante et pouvait émettre de la lumière avec des déformations allant jusqu'à 120 %. Elle présentait également une amélioration significative de son efficacité à l'état étiré, comme le montre la **Figure 9**.

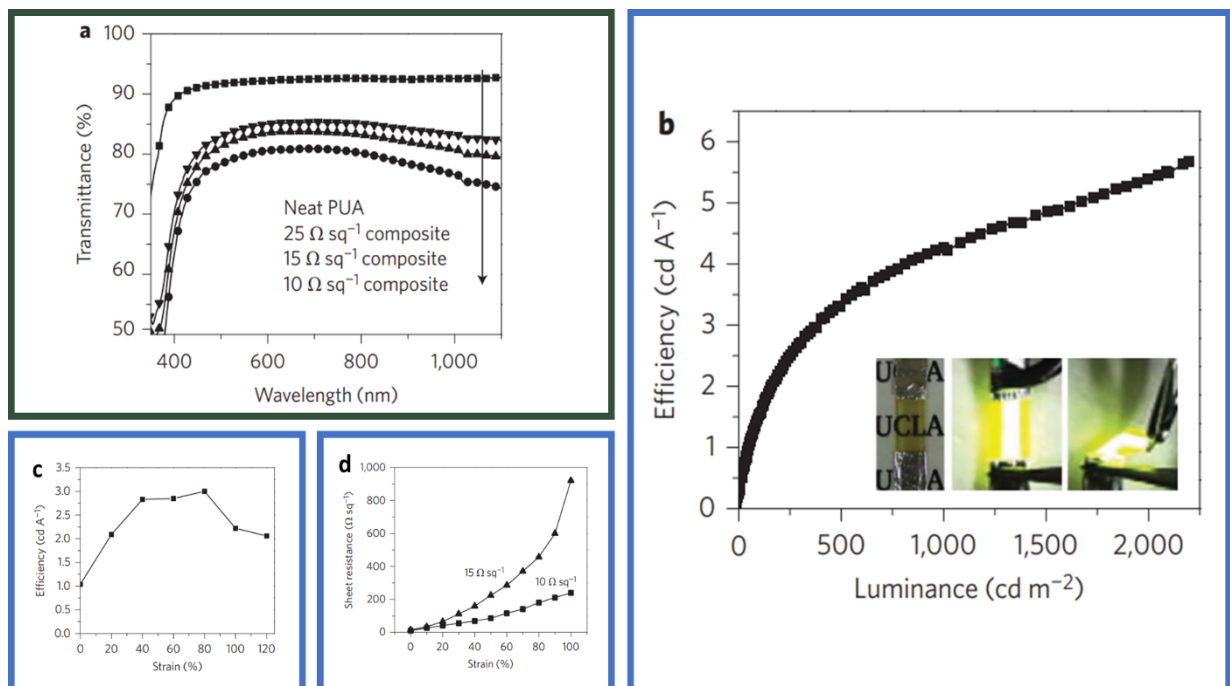


Figure 9 : Transparence visuelle et flexibilité des électrodes en matériaux composites. a. Spectres de transmission d'un film PUA pur et de films composites AgNW- PUA avec une résistance carrée spécifiée (épaisseur, 150 μm) ; b. Caractéristiques d'efficacité lumineuse du courant du dispositif. Encadrés : photographies du PLEC (zone d'émission originale, 3,0 × 7,0 mm²) non polarisé, polarisé à 12 V et déformé pour montrer l'émission de lumière des deux côtés ; c. Caractéristiques d'efficacité électrique du dispositif avec la déformation ; d. Résistance carrée pour les électrodes composites AgNW-PUA avec une déformation croissante (zone de l'échantillon, 7 × 10 mm² ; vitesse d'étirement, 1 mm.s⁻¹) [114].

Récemment, l'ultrafiltration du PEDOT:PSS a été rapportée pour extraire avec succès l'excès du PSS, donnant des conductivités allant jusqu'à 2000 S.cm⁻¹. Par conséquent, l'ultrafiltration a été proposée comme une méthode efficace pour augmenter la conductivité d'électrode à base de PEDOT:PSS [115]. En 2019, l'équipe de Park a rapporté des OSCs semi transparentes (ST-OSCs) utilisant un composite PEDOT:PSS/IL (ionic liquid) imprimé séquentiellement comme électrode supérieure, donnant un rendement de 6,32 % et une transparence moyenne dans le visible de 35,4 %, ce qui constitue la meilleure performance à ce jour des cellules solaires organiques semi-transparentes traitées en solution avec une électrode supérieure en polymère conducteur [116]. En 2020, le groupe de Kim a fabriqué une cellule solaire semi-transparente flexible avec la structure suivante : PEN/PA/ZnO-NP/PTB7-Th:PC70BM/MoOx/H-PEDOT. L'électrode supérieure était constituée de PEDOT:PSS traité à l'acide sulfurique. Le traitement avec H₂SO₄ a éliminé l'excès de PSS du film de PEDOT:PSS pour former des nano-fibrilles de PEDOT:PSS cristallisées. Cela a eu pour conséquence d'augmenter la conductivité de l'électrode de 1 S.cm⁻¹ à plus de 4000 S.cm⁻¹. Le dispositif global a donné un rendement de 4,9 % avec une transmission dans le visible de 38 %. Il a été noté une légère baisse du rendement (de l'ordre de 7 %) après 100 cycles de flexion [117].

En perspective, des additifs et des post-traitements pourraient être étudiés afin d'augmenter encore la conductivité des électrodes en polymère. En outre, l'intégration de grilles métalliques collectrices de courant sur l'électrode supérieure et l'ajustement de leur largeur pourraient

permettre d'atteindre un bon compromis entre la conductivité et la transmission des électrodes dans les ST-OSC, ce qui permettrait de réaliser de nouvelles avancées dans le domaine des électrodes polymères conductrices transparentes.

I.3.4. Graphene

Le graphène est une monocouche bidimensionnelle d'atomes de carbone hybridés à liaison sp^2 et présente d'excellentes propriétés physiques et chimiques, notamment une grande flexibilité, une haute transparence optique et une conductivité électrique élevée [118], [119]. En 2004, Novoselov et al. ont introduit le graphène pour la première fois en utilisant l'exfoliation micromécanique ou la technique du scotch-tape [120], ce travail leur a valu le prix Nobel de physique 2010 [121]. Après leur invention, de nombreux travaux ont été réalisés sur le graphène pour améliorer ou modifier ses propriétés afin de l'utiliser dans diverses applications électroniques, notamment les transistors [122], la photonique et les applications optoélectroniques.

Les électrodes transparentes constituent une partie essentielle de divers dispositifs optoélectroniques et le graphène a montré une capacité suffisante pour être utilisé comme TCE. Quelques dispositifs à base de TCE de graphène ont été développés par les chercheurs, par exemple Peter Blake et al. ont développé un dispositif à cristaux liquides à base de TCE de graphène et ont montré une résistance carrée inférieure à $400 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ avec une transmission optique d'environ 98% [123]. Dans un autre travail, une OLED à base de graphène comme TCE a été présentée. Le film de graphène a montré une résistance carrée de $800 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ avec 82% de transmission à 550 nm [124]. Le graphène a été utilisé comme électrode transparente dans différents types de cellules solaires, à savoir les cellules solaires à couche mince (TFSC), les cellules solaires à hétérojonction (HJSC), les cellules solaires organiques (OSC), les cellules solaires à colorant (DSSC) et les cellules solaires à pérovskite (PSC). La **Figure 10** illustre l'utilisation d'une électrode transparente à base de graphène pour des applications de cellules solaires

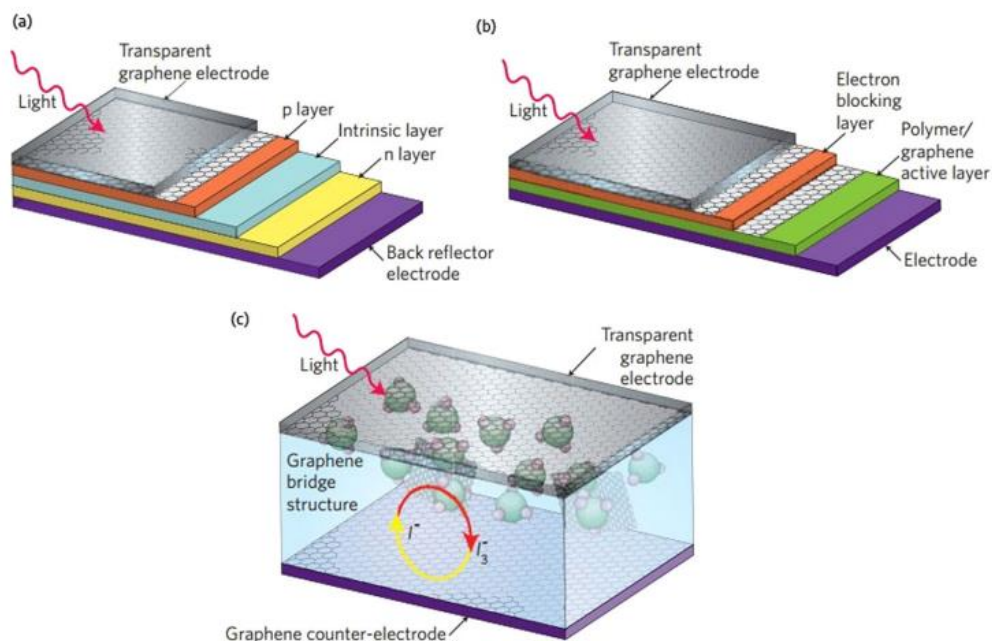


Figure 10 : Electrode transparente à base de graphène pour des applications de cellules solaires ; (a) cellule solaire inorganique (TFSC, HJSC et PSC) ; (b) cellule solaire organique (OSC et OPV) ; et (c) DSSC [125].

Les performances des cellules solaires intégrant du graphène comme TCE sont résumées dans le **Tableau 3** ci-dessous.

Configuration de la cellule solaire	Voc (V)	Jsc (mA.cm ²)	FF (%)	η (%)	Réf.
Cathode	-	-	-	-	-
G/ZnO/PTB7-Th:PC71BM/MoO3/Ag	0.77	16.5	0.66	8.38	[126]
G/ZnO/PTB7-Th:PC71BM/MoO3/Ag	0.76	16.26	0.66	8.16	[127]
G/ZnO/PTB7:PC71BM/MoO3/Ag	0.72	15.25	0.68	7.37	[127]
G/ZnO/PTB7:PC71BM/MoO3/Ag	0.77	15.87	0.62	7.51	[128]
G/AZO/P3HT:PCBM/MoO3/Ag	0.55	7.62	0.48	2.01	[129]
G:AgNWs/ZnO/PTB7:PC71BM/MoO3/Ag	0.73	16.36	0.69	8.12	[130]
G:Cu/PEIH⁺Blm4⁻/PTB7:PC71BM/MoO3/Ag	0.58	12.99	0.42	3.16	[131]
Anode	-	-	-	-	-
G/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC71BM/Al	0.79	16.96	0.61	8.17	[126]
G/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/BCP/Ag	0.51	8.97	0.42	1.94	[129]
G/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC71BM/Ca/Ag	0.82	9.36	0.38	2.93	[132]
PI-G/PEDOT:PSS/PM6:Y6/PDINO/Al	0.84	25.8	0.70	15.2	[133]
G:AgNWs:AgNPs/PEDOT:PSS/PBDB-T:ITIC/Liq/Al	0.89	13.36	0.69	8.15	[134]

Tableau 3 : Paramètres photovoltaïques de cellules solaires organiques utilisant du graphène comme cathode ou anode

De nombreuses études décrivant l'utilisation du graphène comme cathode dans une architecture inversée de cellule solaire organique ont été rapportées. En ce sens Jung *et al* [126], [127] et Kim *et al* [128] ont mené une étude de dispositif à base de graphène et d'ITO

comme électrode. Cela a donné des dispositifs avec les meilleurs PCE de 8,38%, 8,16% et 7,51%, respectivement, qui étaient comparables à 9,22%, 9,13% et 7,51% pour les dispositifs de référence ITO correspondants, avec des architectures similaires, démontrant que le graphène peut fonctionner comme un substitut possible pour l'ITO conventionnel et/ou les électrodes métalliques dans les OSCs. Le léger écart de performance entre les dispositifs à base de graphène et d'ITO a été attribué à la résistance série comparativement élevée des films de graphène, par rapport à l'ITO. Par conséquent, les performances des dispositifs à base de graphène étant limitées par leurs résistances en série élevées, la synthèse de films de graphène ayant une faible résistance carrée, tout en contrôlant le compromis entre la conductivité électrique et la transmission, devrait permettre d'améliorer les performances des dispositifs. Bien que les OSC à base de graphène aient présenté des PCE relativement plus faibles que ceux des dispositifs de référence en ITO, ils ont fait preuve d'une excellente stabilité mécanique, comme le montre leur capacité à conserver plus de 80 % du PCE initial après 100 cycles de flexion à un rayon de 3 mm, par rapport aux dispositifs en ITO, dans lesquels le PCE a rapidement chuté à moins de 30 % de la valeur initiale après seulement 20 cycles de flexion [127].

Des films hybrides graphène-métal, tels que G:AgNWs [130] et G:Cu [131], présentant une faible résistance carrée pour un bon transport et une meilleure collecte d'électrons, et une faible rugosité de surface pour un meilleur contact électrique avec moins de courts-circuits, ont également été utilisés comme cathodes dans les OSC. Ceci a donné lieu à des dispositifs plus stables avec des rendements de 8,12 % et 3,16 %, respectivement. Ces performances sont comparables à celles des dispositifs de référence en ITO.

Les configurations des dispositifs et les paramètres photovoltaïques des OSC utilisant des cathodes à base de graphène sont résumés dans le **Tableau 3**. Parmi ceux-ci, les dispositifs avec la configuration G/ZnO/PTB7-Th:PC71BM/MoO₃/Ag ont présenté le meilleur PCE (8,38%).¹⁰³

Jung *et al*, [126] et Chang *et al*, [129] ont préparé des films de graphène et les ont utilisés comme anodes dans des OSCs à base de poly([2,6,0-4,8-di(5-éthylhexylthiényl)benzo[1,2-b;3,3-b]dithiophène){3-fluoro-2[(2-éthylhexyl)carbonyl]thiéo[3,4-b]thiophenediyl}) (PTB7 Th) : PC71BM, et P3HT:PC61BM, respectivement. Les dispositifs fabriqués ont utilisé du PEDOT:PSS, comme HTLs, et ont montré des PCEs relativement plus faibles (8,17% et 1,94%), comparé aux dispositifs de référence ITO. Ceci a été attribué à la rugosité, aux faibles propriétés de mouillabilité de la surface et à la résistance carrée plus élevée des anodes en graphène telles que préparées.

Chen *et al* [132] ont utilisé des films composites PEDOT:PSS/graphène dopés au DMSO comme anodes dans des OSCs à base de poly[N-90- heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(40,70-di-2-thienyl-20, 10,30-benzothiadiazole)] (PCDTBT):PC71BM, qui ont montré un meilleur PCE de 4. 67 %, probablement en raison de la réduction de la résistance carrée, et donc d'une meilleure collecte des trous. De plus, Koo *et al* [133] ont incorporé du polyimide (PI) contenant des fonctionnalités doubles, c'est-à-dire CF₃ et SO₂, sur des films de graphène, et ont utilisé le composite résultant comme anodes dans des OSC basés sur le poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-éthylhexyl-3-fluoro) thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b : 4,5-b0]dithiophene))-alt-(5,5- (10,30-di-2-thienyl-50,70-bis(2-ethylhexyl)benzo[10,20-c:40,50 -c0]dithiophene-4,8-dione)] (PM6): (2,20-((2Z,20Z)-((12, 13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]t hiadiazolo[3,4-e]thieno[200300:40,50]thieno[20,30:4,5]pyro lo[3,2-g]thieno[20,30: 4,5]thiéo[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(méthanylylidène))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1Hindène-2,1-

diylidène))dimalononitrile) (Y6) et le mélange classique de couches actives (N,N-diméthyl-ammonium Noxide) propyl perylène diimide (PDINO). Les dispositifs résultants présentent un PCE de 15,2 %, principalement en raison de la transmittance optique élevée (supérieure à 92 %) et de la faible résistance de feuille ($83 \Omega \text{ sq}^{-1}$) de l'anode composite. Il est intéressant de noter que les dispositifs à base de graphène dans les deux études [107,108] ont réussi à conserver leur PCE initial après avoir été soumis à diverses conditions de test de flexion, comparé à la diminution rapide du PCE observée pour les dispositifs ITO testés dans les mêmes conditions, ce qui démontre l'excellente stabilité mécanique des OSC à base de graphène.

De même, Xu *et al* [134] ont utilisé des anodes hybrides nanostructurées composées de G:AgNWs:nanoparticules d'Ag (NPs) pour fabriquer des OSC avec le G:AgNWs:AgNPs/PEDOT : PSS/poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-thylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo [1,2-b:4,5-b0]dithiophene))-alt-(5,5-(10,30-di-2-thienyl-50,70-bis(2-ethylhexyl)benzo[10,20-c:40,50-c0]dithiophène-4,8-dione)] (PBDB-T):3,9-bis(2-méthylène-(3-(1,1-dicyanométhylène)-indanone))-5,5,11,11-tétrakis(4-hexylphényl)-dithiéo[2,3-d : 20,30-d0]-sindaceno[1,2-b:5,6-b0] dithiophène (ITIC)/8-hydroxyquinolinolato-lithium (LiQ)/Al. Les AgNWs:AgNPs ont réduit la résistance carrée des anodes en graphène telles que préparées, ce qui a permis d'obtenir des dispositifs avec des PCE de 8,15%. Les dispositifs à base de G:AgNWs:AgNPs ont montré une légère diminution du PCE de 23% après une exposition aux rayons ultraviolets (UV) pendant 1 heure, par rapport aux dispositifs de référence à base d'ITO, qui a montré une diminution rapide du PCE de 47% dans les mêmes conditions, [134] ce qui montre la stabilité à long terme des OSC à base de graphène. En outre, les dispositifs à base de G : AgNWs:AgNPs [134] ont réussi à conserver plus de 90% de leur PCE initial après un test de 1000 courbures à un rayon de 4 mm, ce qui démontre leur stabilité mécanique supérieure à celle des OSC sans graphène, révélant ainsi l'importance des matériaux à base de graphène pour améliorer la longévité des dispositifs.

Les configurations des dispositifs et les paramètres photovoltaïques des OSC utilisant des matériaux à base de graphène comme anodes sont résumés dans le **Tableau 3**. Parmi ceux-ci, l'OSC avec la configuration PI-G/PEDOT:PSS/PM6:Y6/PDINO/Al a présenté le meilleur PCE (15,20%) [133].

1.3.5. Les électrodes à base de nanofils métalliques

Les nanofils métalliques (NWs) sont des semi-conducteurs unidimensionnels [135] à l'échelle nanométrique qui ont souvent été choisis comme électrodes pour les cellules solaires organiques semi-transparentes. Les NWs métalliques offrent une grande flexibilité et conductivité [136] et de courtes distances de diffusion [137]; ils nécessitent également de plus petites quantités de nanomatériaux. De plus ils possèdent de faibles coûts de traitement et sont compatibles avec un dépôt sur une grande surface [138]. Les paramètres critiques qui ont un impact sur leurs propriétés électriques et optiques sont les suivants : la géométrie du fil, le rapport d'aspect [139] et la résistance de jonction. Une faible uniformité électrique dans l'ensemble du réseau d'électrodes peut être problématique, bien que cela puisse être réglé en contrôlant la longueur (L), le diamètre (D) et le rapport d'aspect (L/D) des nanofils [140]. Les nanofils métalliques sont généralement constitués d'argent, d'or, de cuivre et de nickel, chacun de ces matériaux étant abordé ci-dessous.

I.3.5.1. Nanofils d'argent (AgNWs)

Les nanofils d'argent sont des matériaux potentiellement prometteurs pour des dispositifs optoélectroniques, notamment en tant qu'électrodes transparentes et flexibles, et constituent une excellente alternative pour remplacer l'ITO. Ils ont une conductivité élevée (résistance carrée de l'ordre de $1-100 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$) et une transmission optique élevée (80-90%) [141]. Des réseaux aléatoires de nanofils métalliques, notamment de nanofils d'argent, peuvent être déposés via une impression roll-to-roll, peu coûteuse et à grande échelle [142]. Les facteurs qui influencent les propriétés des nanofils d'argent sont la longueur des nanofils qui affecte la résistance carrée et le diamètre des nanofils, qui a un impact sur l'atteinte du seuil de percolation [141], [143].

Des nanofils d'argent plus fins, plus longs et plus résistants, avec une surface plus lisse et une bonne adhérence au substrat, contribuent à améliorer les performances du dispositif. L'un des problèmes de l'argent est qu'il est facilement oxydable, ce qui entraîne une instabilité dans l'air. S'il est présent à côté ou dans la couche active, il peut aussi être un lieu de recombinaison des charges importants. Pour y remédier, il est nécessaire de rajouter une couche de recouvrement/tampon ou une encapsulation. Les autres inconvénients des couches à base de AgNWs sont sa forte porosité, sa grande rugosité, sa sensibilité à la dégradation du substrat après recuit et le compromis inhérent entre conductivité et transmission [144]. Des approches ont été rapportées afin de résoudre ces problèmes. Elles consistent à : incorporer des nanofils d'argent dans des polymères pour améliorer la rugosité de la surface et éviter l'oxydation [145], fabriquer des composites avec du graphène, des oxydes métalliques ou des nanoparticules pour réduire la résistance de contact [143], et former des motifs dans une structure en grille [146].

Les méthodes de fabrication des nanofils d'argent sont diverses et variées. La synthèse modélisée, bien que fastidieuse et longue, permet de contrôler la morphologie des nanofils [141]. Elle a été mise en œuvre avec succès dans des cellules solaires sur des substrats rigides et flexibles [147]. La synthèse électrochimique est également une option viable pour la croissance de nanofils sur d'autres types de substrat comme le platine [148] ou l'acier inoxydable, même si elle donne parfois lieu à une morphologie irrégulière [149]. Une autre méthode est la synthèse photochimique, qui repose sur la réduction d'un sel par rayonnement ultraviolet et nécessite un temps considérable. Le groupe de Yusoff a présenté des électrodes supérieures à mailles de graphène traitées en solution et à nanofils d'argent laminés pour une utilisation dans des cellules solaires organiques tandems semi-transparentes. Les dispositifs ont atteint des rendements allant de 5,52 % à 8,02 % avec des transmissions moyennes de 44,90 % à 39,94 % ; les deux paramètres dépendant de l'épaisseur de la couche de TiO_2 [150]. Maisch et al ont utilisé l'impression à jet d'encre pour déposer des réseaux de nanofils d'argent à l'anode et à la cathode des ST-OSC. Après quatre passages d'impression, la transmittance de l'électrode était de 94 %. Le dispositif final utilisant ces électrodes a atteint un rendement de 4,3 % [151]. Le groupe de Lu a découvert qu'une augmentation du nombre de passages d'impression pour les électrodes à base de réseaux de AgNWs imprimées par jet d'encre pouvait produire une conductivité plus élevée [152]. L'alliage peut également favoriser la passivation des métaux actifs afin d'améliorer la résistance à la corrosion, produisant ainsi des TCEs stables à base de nanofils à paroi en alliage argent-platine [153].

Traditionnellement, pour relever le défi de la résistance de contact élevée entre les nanofils d'argent, des techniques de recuit thermique à haute température ou des procédures de pressage mécanique ont été employées. Malgré cela, ces méthodes limitent l'utilisation des

AgNWs comme électrode supérieure, en particulier lorsque le dispositif est également constitué de matériaux semi-conducteurs sensibles à la chaleur [140]. Comme alternative, plusieurs groupes de recherche ont examiné la nanosoudure à température ambiante déclenchée par de la vapeur de chlorure d'hydrogène [154], la soudure induite par des solvants avec des brouillards de solvants volatils [155], et la soudure plasmonique par flash de longueur d'onde [156]. Le groupe de Lian a rapporté la fabrication d'un film AgNW/polyvinylbutyral (PVB) stable à l'air, flexible, conducteur, lisse et transparent dont la conductivité électrique a augmenté après un soudage sélectif, avec un effet minimal sur la transmittance [157].

Outre les techniques de soudage, d'autres traitements post-traitement ont été étudiés pour réduire la résistance de contact entre les nanofils. En 2020, le groupe de Sun a montré que l'introduction d'une petite quantité d'eau désionisée dans une dispersion de nanofils d'argent dans de l'isopropanol pouvait améliorer la conductivité de l'électrode à base de AgNWs pulvérisés. Le groupe a montré que l'eau peut laver l'agent tensioactif isolant du polyvinylpyrrolidone (PVP) vers le bord du réseau de AgNWs. En effet, l'incorporation d'eau a renforcé la force capillaire du pont d'eau entre deux nanofils d'argent, les reliant ainsi en faisceaux pour augmenter la conductivité globale de l'électrode. Pour une valeur de transmission de l'ordre de 91 %, les nanofils d'argent sans eau présentaient une résistance carrée de $120,9 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, alors que les nanofils d'argent introduits avec 20 % d'eau désionisée (DI) présentaient une résistance carrée encore plus faible de $27,0 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$. Ces derniers présentaient des phases claires, indiquant que le PVP était plus efficacement concentré au bord de la gouttelette séchée (**Figure 11**). Les dispositifs de cellules solaires organiques inversées utilisant les films AgNW-20 traités à l'eau dans une structure de dispositif ITO/ZnO/PBDB-T-2Cl:IT4F/MoOx/AgNW, ont montré un rendement de 6,44 % et une transmission moyenne de 33,12 %. Aucun post-traitement rigoureux n'a été nécessaire pour la formation de ces réseaux [158].

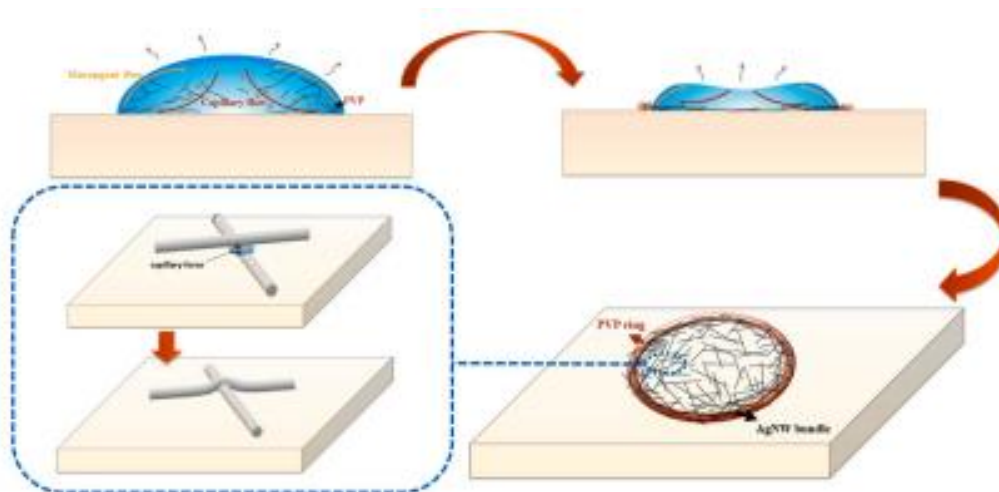


Figure 11 : Illustration pour l'élimination du PVP des AgNWs par l'eau afin de former des anneaux de AgNWs enrobés de PVP et des nœuds de AgNWs [158].

Une autre avancée récente dans les électrodes à base de AgNWs a été la production d'un réseau bimodal de nanofils d'argent (AgNW-BM), comme l'a rapporté le groupe de Xiong et al [140]. Les nanofils d'argent longs et fins ont un rapport d'aspect élevé (AgNW-HR, $D = 30 \text{ nm}$,

$L = 100\text{-}200 \mu\text{m}$, $L/D = \sim 3333\text{-}6666$), offrant une densité de réseau plus faible et un réseau de percolation plus efficace [159]. Cependant, ces AgNWs ont un processus de croissance plus complexe en plusieurs étapes, et les films ont tendance à s'agglomérer, contribuant à une résistance de contact supplémentaire [160]. De plus, les AgNWs courts et épais avec un faible rapport d'aspect (AgNW-LR, $D = 60 \text{ nm}$, $L = 20\text{-}30 \mu\text{m}$, $L/D = \sim 333\text{-}500$) fournissent une distribution relativement uniforme sans différence de densité de nanofils à travers la surface. Par ailleurs, Xiong *et al* ont mélangé les deux solutions de AgNWs dans une fraction volumique de 1:1 et ils ont ensuite déposé les films par spin-coating sur la couche HTL (Hole Transport Layer) de PEDOT:PSS. L'AgNW-LR a pénétré dans les réseaux AgNW-HR, empêchant la formation d'agrégats AgNW-HR, réduisant la résistance de contact et formant une morphologie de NW plus uniforme. Une cellule solaire organique semi-transparente inversé basé sur une couche active PTB7-Th:IEICO-4F a donné un PCE de 7,49 %, avec une transparence moyenne de 33 % et un CRI (Color Rendering Index) de 90 ; quant au dispositif inversé utilisant le PM6:Y6, il a atteint un PCE de 9,79 %, avec une transparence moyenne de 23 % et un CRI de 96 [140].

M. Chalh *et al* [55] ont rapporté l'utilisation des AgNWs dans des structure Oxyde/AgNWs/Oxyde. L'incorporation des AgNWs entre deux couches de nanoparticules d'oxydes de type ZnO, AZO, et WO₃ a conduit à l'obtention de paramètres optoélectroniques supérieures. L'utilisation de couches inférieures d'oxyde a permis une meilleure adhésion des AgNWs. Quant à la couche supérieure, elle contribué à la diminution de la rugosité des AgNWs. L'électrodes ZnO/AgNWs/ZnO a été intégrée comme cathode dans une cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM. Elle a montré un rendement de 3,53% faisant d'elle un excellent candidat pour remplacer l'ITO comme électrode transparente.

I.3.5.2. Nanofils de cuivre (CuNWs)

Les nanofils de cuivre ont également été explorés comme TCE. Les nanofils de cuivre présentent les avantages suivants : abondance du cuivre [161], faible coût, conductivité, et flexibilité élevées [162], [163]. Cependant, le cuivre a une faible transmission optique et une mauvaise résistance à l'oxydation [161], [164]. Ce dernier problème a été résolu en recouvrant les nanofils de cuivre d'une "coquille" d'un oxyde métallique ou d'un métal plus robuste. Un autre problème lié au traitement des électrodes à base de CuNWs réside dans la complication du post-traitement en raison des résidus organiques et des oxydes qui peuvent rester à la surface de l'électrode, auxquels s'ajoutent les dommages causés aux nanofils par le recuit ou le traitement acide [162][125]. En outre, l'absence actuelle d'un moyen efficace et précis de développer des couches minces de cuivre très fines et continues motive les recherches sur la synthèse et le dépôt de nanofils de cuivre et l'amélioration des performances [165].

Les méthodes de synthèse des CuNWs prennent en compte la morphologie et la composition de surface des nanofils. Par exemple, une modification de surface facile et rapide basée sur une solution à température ambiante a été rapportée pour donner des TCEs avec une résistance carrée relativement faible ($47 \Omega.\text{sq}^{-1}$), une transmission de 89,1 % et une bonne flexibilité et stabilité cyclique [166]. En 2018, Zhai *et al.* ont utilisé du TiO₂ avec des électrodes à base de nanofils de cuivre pour des cellules solaires organique et flexibles avec des CuNWs servant à la fois d'électrodes supérieure et inférieure. Les dispositifs ont montré des rendements de 1,97 % et 1,85 %, respectivement, avec un AVT de 42 %, une conductivité homogène et une faible rugosité de surface [163]. Les méthodes de dépôt les plus utilisées

des CuNWs sont les suivantes : l'impression par transfert [135], [167], le revêtement Meyer-road pour améliorer la conductivité ou empêcher la corrosion [168], le frittage et le dépôt par laser pulsé pour produire une maille de cuivre plus pure [169].

I.3.5.3. Nanofils d'or

L'or a également été étudié comme nanomatériau à utiliser dans les TCEs pour les cellules solaires organiques. L'or présente une conductivité et une stabilité chimique élevées et peut être fabriqué avec un diamètre inférieur à 2 nanomètres pour un rapport d'aspect de 10 000. Cependant, les nanofils à base d'or sont souvent constitués d'un capuchon isolant d'oléylamine, un produit chimique qui nécessite un recuit thermique ou un plasma supplémentaire, menaçant la stabilité du substrat [135].

Un article de 2011 rapporte la fabrication de TCE par dépôt de réseaux de nanofils d'or de 47 nm de diamètre moyen ; les chercheurs ont noté que la conductivité observée de $5,4 \times 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ était limitée par les résistances de jonction [170]. En 2016, Maurer *et al* ont rapporté l'auto-assemblage gradué de nanofils d'or ultrafins par nano-impression, ce qui a permis de créer des TCE flexibles avec une transparence accordable [171][134].

I.3.5.4. Nanofils de Nickel

Enfin, une considération supplémentaire pour le matériau TCEs est le nanofil de nickel. Bien que moins étudié, le nickel offre toujours une alternative. Lorsque les ions de nickel ont été réduits pour purifier les nanofils de nickel, ces derniers ont montré une grande transparence dans le visible [172]. Les dispositifs solaires organiques basés sur des électrodes transparentes en nanofils de nickel restent un domaine d'investigation.

Diverses combinaisons de nanofils peuvent être réalisées afin de favoriser la production de TCE tout en maintenant ou en améliorant les performances. Il s'agit notamment de nanofils bimétalliques, de nanofils métalliques cœur-coquille, de nanomatériaux composites métal-oxyde, métal-CNT/graphène et métal-polymère. Les domaines à améliorer sont le développement d'une fabrication évolutive des nanomatériaux, l'augmentation de la conductivité et l'étude de nouveaux traitements pour optimiser les performances des dispositifs.

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné une vue globale sur les cellules solaires organiques et les électrodes transparentes. Un bref historique du photovoltaïque avec des détails sur le développement des électrodes a été rapporté : du principe de fonctionnement aux paramètres caractéristiques de la cellule solaire en passant par les différentes architectures des OSCs. Nous avons noté que les cellules solaires organiques à hétérojonction volumique dans une structure inversée montrent de meilleures performances photovoltaïques. L'industrialisation de ce type de cellule prend son envol compte tenu des investissements et des initiatives gouvernementales prises dans le but de palier au réchauffement climatique. L'importance des électrodes transparentes a été également soulevé compte tenu de leur rôle crucial dans le développement de cette technologie. Afin de proposer une alternative à l'électrode

transparente communément utilisée est à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), plusieurs électrodes ont été proposées. Certaines présentent plus d'avantages que d'autres en termes de fabrication et d'utilisation, cependant les électrodes à base nanofils métalliques semblent montrer des propriétés optoélectroniques plus intéressantes aux vues de leur transparence élevée (et accordable) et de leur conductivité élevée. Elles semblent être le meilleur candidat pour remplacer l'ITO. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons détailler le process de fabrication de ce type d'électrode en se basant sur des travaux antérieurs réalisés par Chalh *et al* [55]. Notre étude consistera à apporter un approfondissement dans la conception, la caractérisation et l'intégration de ces électrodes dans différentes cellules solaires organiques.

Chapitre II. Fabrication et caractérisation optoélectronique des électrodes à base de nanofils d'argent

II.1. Introduction

Le process de fabrication des électrodes transparentes à base de nanofils d'argent (AgNWs) est un paramètre clé dans leur conception. Dans ce chapitre, nous allons détailler différentes techniques de dépôt en solution et nous en sélectionnerons une qui permette d'une part de réaliser des électrodes multicouches et d'autre part d'obtenir des films très uniformes en utilisant relativement peu d'énergie. Une fois les électrodes fabriquées, nous aurons besoin de connaître leurs propriétés morphologiques, optiques et électroniques. Ces caractérisations seront présentées dans ce chapitre et appliquées à nos électrodes. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'optimisation de l'électrode. En utilisant les méthodes vues tout au long du chapitre, nous modifierons certaines propriétés afin d'obtenir des structures aux spécifications optoélectroniques adaptées à une application dans le domaine des cellules solaires organiques.

II.2. Techniques de fabrications

Il existe une grande variété de techniques permettant de réaliser des dépôts de films minces par voie humides. Nous pouvons citer : l'enduction centrifuge (spin coating), l'enduction par trempage (dip coating), le « Doctor Blade », l'enduction par spray (spray coating), impression par jet d'encre, etc. Au sein du laboratoire XLIM, nous disposons de trois de ces techniques que nous allons détailler dans la suite de ce chapitre.

II.2.1. Dépôt par impression jet d'encre (Inkjet Printing)

La technique d'impression par jet d'encre, dont le principe est illustré **Figure 12**, est une méthode sans contact, capable de déposer une quantité déterminée de matériaux directement à partir de la conception numérique d'un modèle sur une zone sélectionnée d'un substrat en générant des gouttes à partir d'un réservoir, avec une intervention humaine minimale. Il n'y a aucune limitation quant au type de substrat. Le substrat peut être flexible ou rigide [173]. Cette technique est de plus en plus considérée comme une méthode rentable et polyvalente pour la micro et la nano-fabrication à l'aide de matériaux fonctionnalisés [174].

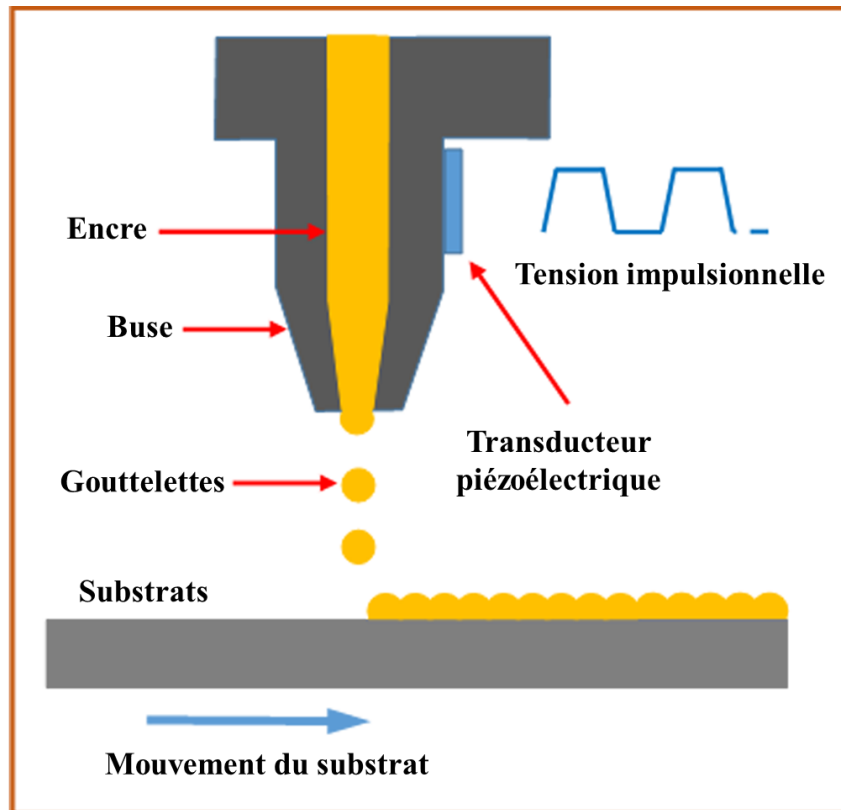


Figure 12 :Schéma d'illustration du process de dépôt de film mince par jet d'encre [175]

Malgré tous les avantages de la technologie d'impression par jet d'encre, le bouchage des buses a toujours été un problème majeur car les encres d'impression contiennent des micro- ou nanoparticules insolubles qui peuvent s'agglomérer. C'est notamment le cas de nanofils d'argent dont la longueur dépasse plusieurs dizaines de micromètre, ce qui nous a conduit à écarter cette technique de dépôt dans notre contexte.

II.2.2. Dépôt par pulvérisation (Spray coating)

Le spray coating consiste à éjecter de fines particules d'une solution couplée à un gaz porteur sur un substrat, comme l'illustre la **Figure 13**. Ce procédé est sans contact et convient à tous les types de substrats. Il est particulièrement adapté aux traitements à basse température [176]. La dynamique de l'impact des gouttelettes sur la surface du substrat est un problème complexe de mécanique des fluides soumis à différents paramètres, tels que la dispersion, l'éclaboussure, le rebond, l'interaction avec d'autres gouttelettes, les phénomènes de séchage, le mouillage/démouillage. Les propriétés du substrat telles que la rugosité, la perméabilité et l'énergie de surface contribuent également de manière significative à l'étalement des gouttelettes et au mouillage de la surface. Le dispositif est constitué d'un compresseur d'air, d'une pompe à injection comprenant une buse de laquelle sort la solution pulvérisée. Le diffuseur et le commutateur de flux permettent de réguler la pression à l'intérieure de la pompe à injection.

La pulvérisation sur une surface perméable et rugueuse entrave l'étalement des gouttelettes et augmente les risques d'éclaboussures. L'absorption de la solution par le substrat peut

également ralentir l'étalement des gouttelettes. Par conséquent, la dynamique d'impact des gouttelettes, comme leur taille et leur vitesse, doit être ajustée pour améliorer l'étalement et le recouvrement de la surface [177]. L'imbrication de tous ces paramètres rendent la reproductibilité de cette technique de dépôt assez complexe à obtenir à moins d'intégrer un système automatique qui gère la pulvérisation de la solution avec le gaz correspondant dans un environnement contrôlé.

Dans le cadre de cette thèse, cette voie a été envisagée. Seulement, les paramètres de contrôle de notre spray-coater manuel conduisent à une forte disparité des résultats et ne permettent pas d'obtenir des performances reproductibles. Nous avons alors privilégié le dépôt suivant afin de nous focaliser plus aisément sur l'étude avancé des structures réalisés (chapitre III) et leurs intégrations dans des dispositifs (chapitre IV).

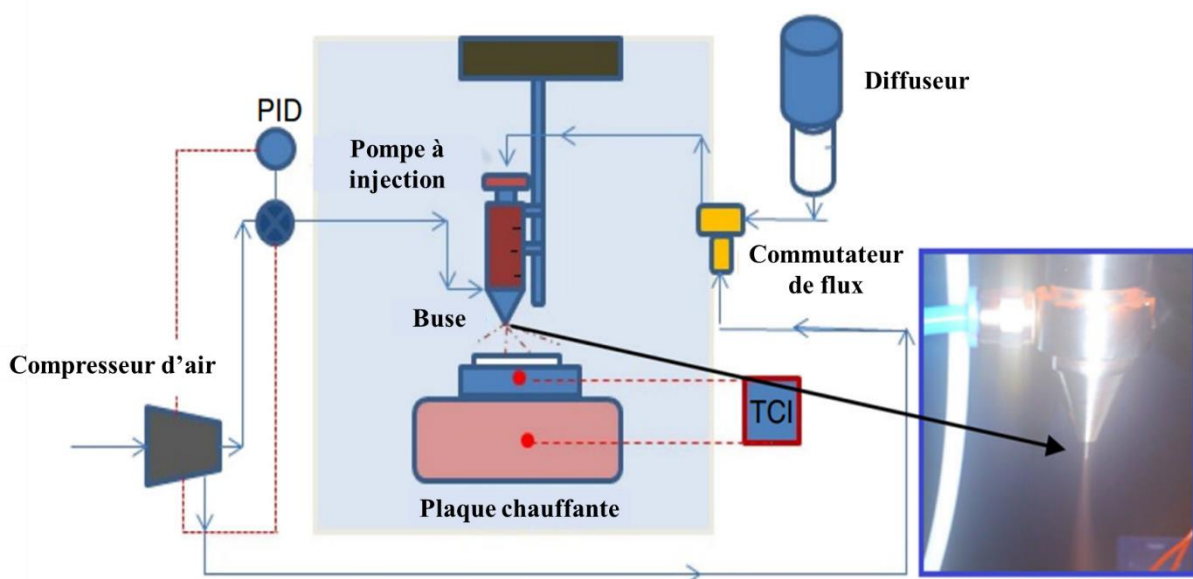


Figure 13 : Schéma de l'équipement de pulvérisation à l'échelle du laboratoire (à gauche) et photo de la buse de pulvérisation en fonctionnement (à droite) [177].

II.2.3. L'enduction centrifuge (Spin coating)

Le spin coating est une technique de dépôt de films minces sur des surfaces planes. C'est une technique largement utilisée en raison de sa simplicité, son faible coût, et de sa grande reproductibilité. Au cours du processus, le substrat fixé sur un support rotatif, est recouvert d'un volume suffisant de solution à déposer [178]. Par la suite, la rotation du substrat est accélérée rapidement (généralement à plusieurs milliers de tours par minute), ce qui entraîne le flux de solution radialement vers l'extérieur. Un film mince et uniforme est obtenu après l'évaporation du solvant [179].

Le processus de spin coating comporte 4 principales étapes (**Figure 14**) :

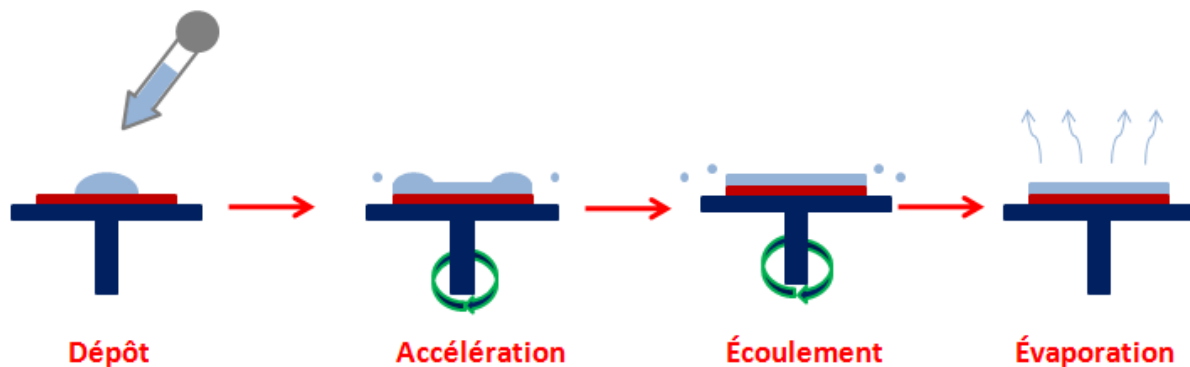


Figure 14 : Principe de dépôt par spin coating [180].

- ✚ **Dépôt** : la première étape consiste à déposer la solution sur la surface du substrat. La force centrifuge projette la solution sur la surface du substrat, lorsque celui-ci est déjà en rotation (dépôt dynamique par rotation) ou est mis en rotation après le dépôt (dépôt statique par rotation).
- ✚ **Accélération** : une fois la solution déposée sur la surface du substrat, le support de rotation est accéléré à la vitesse de rotation requise, soit immédiatement, soit par étapes progressives. À ce stade, la solution tourne initialement à une vitesse différente de celle du substrat, mais les deux vitesses de rotation finissent par s'accorder lorsque la force de frottement équilibre les accélérations de rotation, ce qui entraîne la formation d'une fine couche de fluide.
- ✚ **Écoulement** : Lors de l'accélération et lorsque la vitesse de rotation voulue est atteinte et constante, la solution commence à se transformer en un film mince. Lorsque la solution est éjectée du substrat, le film mince change plus ou moins de couleur en raison des effets d'interférence, ce qui indique la fin du processus de séchage. Dans certains cas, des effets de bord sont observés sur le substrat en raison de la formation de gouttelettes au bord.
- ✚ **Évaporation** : Lorsque l'écoulement du fluide cesse, le processus est dominé par l'évaporation du solvant. La vitesse d'évaporation du solvant dépend de la pression de vapeur du solvant, de sa volatilité et de la température ambiante. L'évaporation peut ensuite être finalisée après l'arrêt de la rotation, soit par séchage naturel, soit par un chauffage extérieur.

On peut noter qu'un protocole de dépôt en spin-coating peut avoir plusieurs phases d'accélération, de vitesse constante et de ralentissement en fonction des solutions utilisées.

Nous avons décidé d'utiliser cette technique de dépôt pour la fabrication de nos électrodes compte tenu des avantages qu'elle propose en termes de reproductibilité par rapport aux techniques que nous avons vues précédemment.

II.3. Dépôt d'électrode à base de AgNWs

Dans de précédents travaux du laboratoire, il a été montré que mettre en sandwich des nanofils d'argent entre deux couches de ZnO (obtenues par pulvérisation) permet d'atteindre de meilleures performances optoélectroniques [57]. La structure pour laquelle nous avons opté pour cette thèse consiste à déposer par voie humide des nanofils d'argent entre deux couches de nanoparticules de ZnO comme illustré sur la **Figure 15**.

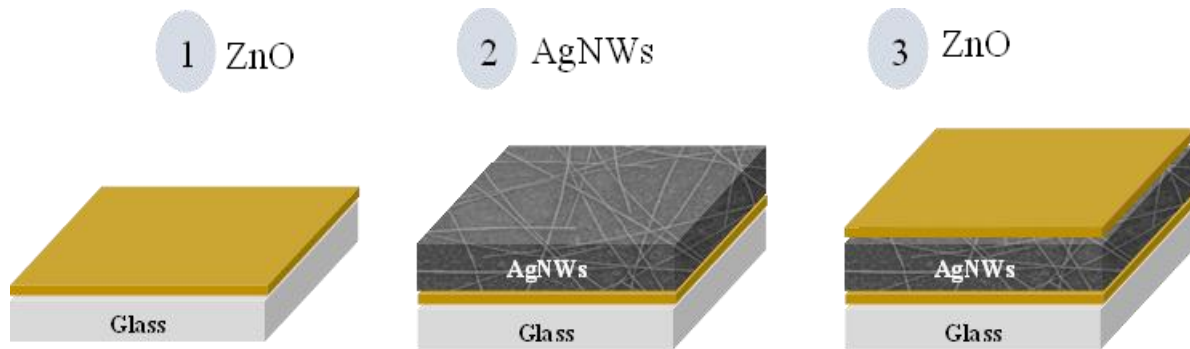


Figure 15 : Structure multicouche de l'électrode à base de AgNWs.

Une étude antérieure a été réalisée dans l'équipe visant à optimiser les épaisseurs des différentes couches de ZnO. Nous nous sommes basés sur cette étude pour fixer l'épaisseur de la couche inférieure de ZnO à 20 nm. Cette dernière permet une meilleure adhésion des AgNWs sur le substrat comme il a été démontré dans ladite étude [55]. La couche de ZnO est à base de nanoparticules (5 nm de diamètre) de ZnO fournis par GENESINK (Hélios ETL Jet). Après le dépôt de couche inférieure de ZnO, nous procédons au dépôt de la couche de AgNWs fournis par ACS Materials (AgNWs X23). Une couche supérieure de 30 nm de nanoparticules de ZnO est déposée afin d'améliorer la rugosité de l'électrode comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre. Il s'agit de l'épaisseur de ZnO généralement utilisée comme couche de transport d'électron dans une cellule solaires organique inverse. Une optimisation de cette couche supérieure de ZnO sera proposée dans la suite de chapitre.

Nous avons décidé d'appeler ces électrodes ZAZ (ZnO/AgNWs/ZnO). Tous les dépôts réalisés ont été faits par spin coating ; un recuit thermique de 10 minutes à 130°C est nécessaire après chaque dépôt de couche de nanoparticules de ZnO. Un recuit de 10 min à 100°C a été fait après le dépôt des AgNWs. Le recuit des couches minces de ZnO a été optimisée dans de travaux antérieurs de l'équipe [55]. Nous avons opté pour des nanoparticules de ZnO plutôt que des couches dense [83] pour la facilité de fabrication par voie liquide et l'amélioration de la fenêtre de transmission.

II.4. Caractérisation optoélectroniques

II.4.1. Caractérisations morphologiques

Nous disposons de deux techniques pour caractériser la morphologie des électrodes ZAZ : la microscopie par force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) et la microscopie

électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy). L'AFM permet de déterminer plusieurs paramètres liés à la topographie de l'échantillon. Deux de ces paramètres présentent un réel intérêt pour notre étude. Il s'agit de la rugosité RMS sur l'ensemble de l'échantillon et de la hauteur maximale des pics. Une faible rugosité permet d'éviter des courants de fuite dans le dispositif final [181] tandis qu'une hauteur maximale de pics optimisés permet de réduire au maximum la probabilité d'avoir des courts circuits. La Figure 16.a. illustre la topographie de la ZAZ sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}$. Les nanoparticules de ZnO recouvrent la surface supérieure des nanofils d'argent ainsi que les parties exemptes de AgNWs. La Figure 16.b. permet d'observer l'homogénéité de l'électrode sur plusieurs dizaines de μm . Par ailleurs, nous utilisons des nanofils d'argent avec un diamètre moyen de 35 nm et une longueur de 25 μm , ils ont donc un rapport d'aspect d'environ 715. Un tel rapport d'aspect permet d'avoir une distribution homogène des AgNWs sur la surface de l'échantillon (Figure 16.b.) [140].

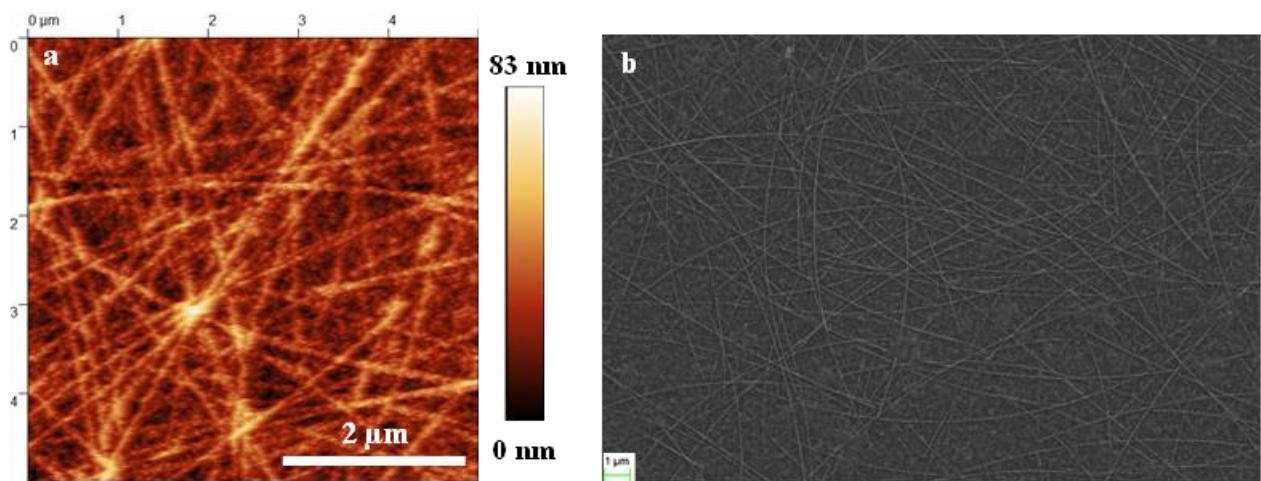


Figure 16 : Illustration de la topographie de l'électrode ZAZ ; a. par imagerie AFM ; b. par microscopie électronique à balayage (MEB).

II.4.2. Caractérisations optiques

L'objectif final de l'électrode ZAZ est d'être utilisé comme électrode transparente dans une cellule solaire organique. Sa transmission dans le domaine visible est donc un paramètre optique important à déterminer. Pour cela nous utilisons un spectromètre Ultraviolet (UV) - Visible dans une gamme de longueurs d'ondes de 200 nm à 800 nm (la transition de l'UV vers le Visible est effectuée à 350 nm) . Ce spectromètre dispose d'une sphère intégrante permettant de prendre en compte la transmission spéculaire et diffuse en même temps.

Pour les mesures, nous avons utilisé une référence blanche (USRS -99-010 AS-01158-060) afin d'étalonner le flux de lumière incident. Une mesure du noir (sans lumière) a ensuite été utilisée afin de caractériser le bruit. Puis l'échantillon a été placé en entrée de la sphère intégrante afin de ne laisser passer que la lumière transmise.

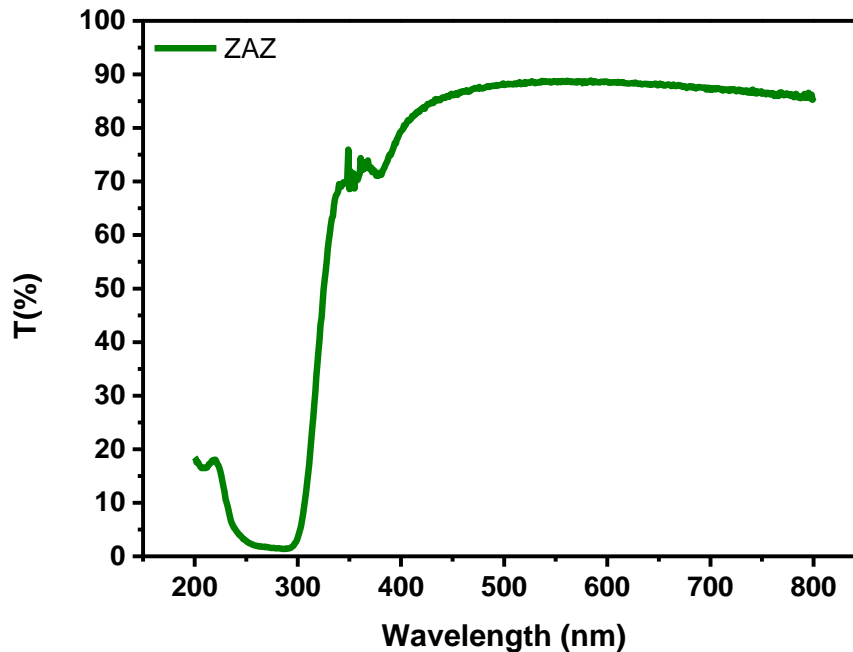


Figure 17 : Transmission de l'électrode ZAZ de 200 à 800 nm.

La **Figure 17** montre une transmission élevée de l'électrode ZAZ avec 20 nm de ZnO inférieure et 30 nm de ZnO supérieure (supérieure à 85 % entre 450 et 800 nm). Lorsque les AgNWs sont déposés par spin coating, ils forment un réseau interconnecté qui permet de conduire le courant. La transmission est favorisée par l'espacement entre les fils. Cependant, un grand espacement limite le nombre de fils connectés entre eux. Ainsi est défini le principal compromis existant pour les électrodes entre transparence et conductivité.

II.4.3. Caractérisation électrique

L'autre paramètre important dans la conception des électrodes transparentes est la conductivité. Par exemple lorsque la conductivité des électrodes est trop faible, elle entraîne une augmentation de la résistance série d'une cellule solaire ; ce qui se traduit par une augmentation des pertes ohmiques [35] qui réduisent les performances du dispositif photovoltaïque. Pour évaluer le caractère conducteur d'une électrode, nous utilisons la notion de résistance carrée, i , via l'équation ci-dessous associée à la mesure de conductivité à quatre pointes alignées :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} = \frac{1}{\sigma \times e} = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} \quad (8)$$

Où ρ est la résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$), σ la conductivité ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), R_{\square} est la résistance carrée ($\Omega \cdot \square^{-1}$), e l'épaisseur de l'échantillon (cm), V la tension mesurée (V) et I le courant appliqué (A).

La technique la plus utilisée pour mesurer la résistance carrée est la méthode des quatre pointes colinéaires (ou en carrée) et espacées de manière équidistante. De façon pratique pour mesurer la conductivité (ou la résistance carrée), on applique un courant continu (I) entre les deux pointes extérieures et on mesure la chute de tension résultante entre les deux pointes intérieures.

Nous avons pu ainsi injecter un courant compris entre 10^{-4} et 10^{-2} A afin de vérifier que la tension évoluait suivant la loi d'Ohm. Par ailleurs l'épaisseur d'une couche contenant les nanofils d'argent est un paramètre soumis à une forte incertitude car la morphologie même des fils et les espaces vides dans la couche peuvent induire en erreur. Ainsi, nous avons choisi dans cette thèse de ne parler que de R_{\square} .

II.4.4. Optimisation des performances des électrodes ZAZ

II.4.4.1. Effet de la concentration de la solution de AgNWs dans de l'eau

La solution contenant les AgNWs utilise de l'eau comme solvant. Nous avons fait varier la concentration de cette solution de 30 à 7,5 mg/ml en diluant la concentration initiale (30 mg.ml^{-1}) avec de l'eau déionisée car les performances des électrodes ZAZ réalisées avec la solution initiale présentaient des transmissions moyennes relativement faibles (environ 75%). En diminuant la concentration de la solution on arrive à constituer un réseau de AgNWs moins dense favorisant ainsi l'augmentation de la transmission comme illustré sur la **Figure 18**. La transmission moyenne entre 350 et 800 nm est de l'ordre de 85% dès que la concentration passe en dessous de 15 mg.ml^{-1} . En contrepartie, la résistance carrée augmente avec la diminution de la concentration (Tableau 4).

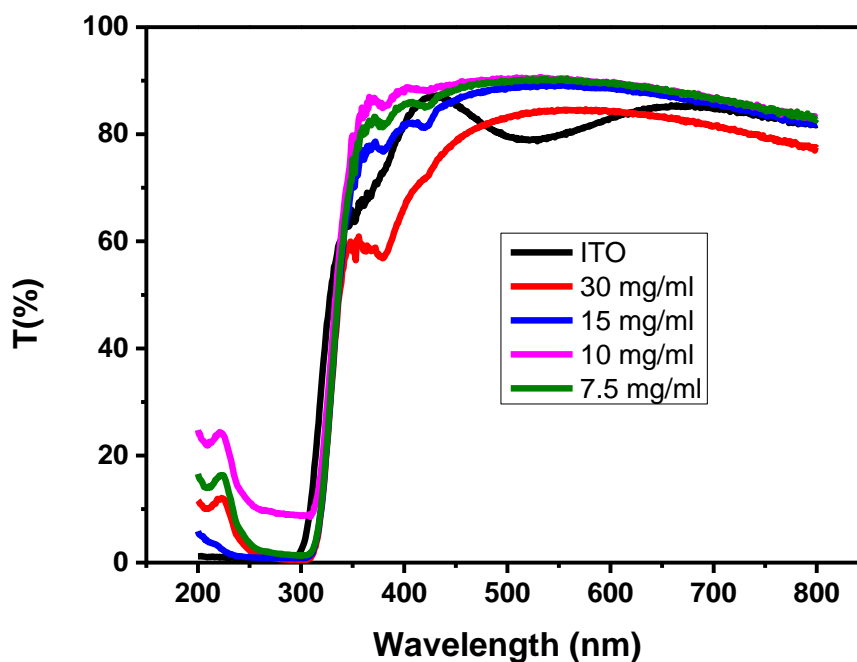


Figure 18 : Spectre de transmission UV-Visible de l'ITO (environ 180 nm) et de l'électrode ZAZ pour différentes valeurs de concentration (substrat inclut). Epaisseur de la couche inférieure de ZnO : 20 nm, épaisseur de la couche supérieure de ZnO : 30 nm.

Concentration (mg.ml ⁻¹)	R _□ (Ω.□ ⁻¹)	T@350-800nm (%)	FoM
30	19	78.5	77
15	52	85.3	43
10	Non mesurable	87	-
7.5	Non mesurable	87.7	-
ITO	7	81.7	254

Tableau 4 : Variation de la transmission et de la résistance carrée en fonction de la concentration de AgNWs.

La probabilité d'avoir des connexions entre les AgNWs élevée pour des concentrations importantes de AgNWs, permet de créer un réseau de AgNWs conducteur sur l'ensemble de l'électrode et cela a pour conséquence de diminuer la transmission de l'électrode. Le fait que la densité des AgNWs soit importante, engendre une absorption d'une partie de la lumière UV et la réflexion d'une bonne partie de la lumière visible ; ce qui se traduit par une diminution de la transmission globale de l'électrode. Ce compromis entre la transmission et la résistance carrée de l'électrode peut être estimé à travers la formule ci-dessous qui exprime le facteur de mérite (Figure of Merit) [60].

$$FoM = \frac{188,5}{R_{\square}(T^{-\frac{1}{2}}-1)} \quad (9)$$

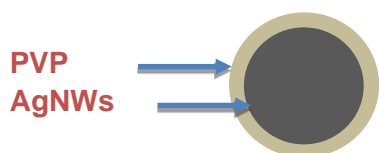
Où R_□ est la résistance carrée et T la transmission. Dans cette relation, la transmission utilisée sera la moyenne de la transmission obtenue entre 350 à 800 nm, au lieu d'une transmission mesurée à 550 nm comme dans bon nombre de travaux [182]. Cette équation est établie sur des considérations physiques, elle met en jeu la conductivité continue et la conductivité optique. De plus cette expression est adaptée aux structures rugueuses telles que les AgNWs et s'applique dès qu'on a dépassé le seuil de percolation. En effet, il est possible de se retrouver avec une électrode qui a une forte transmission autour de 550 nm mais faible ailleurs et une autre dont la transmission est faible autour de 550 nm et forte autour de 650 et 400 nm, notamment à cause d'interférence d'onde ou de résonance plasmonique. Nous avons cet exemple typique dans la Figure 18 où l'électrode ZAZ (30 mg.ml⁻¹) présente une transmission de 84.4 % à 550 nm alors que l'électrode à base d'ITO a une transmission de 79.7 % à 550 nm. D'aucun pourrait se dire que la transmission de l'électrode ZAZ (30 mg.ml⁻¹) est supérieure à celle de l'ITO, en négligeant les interférences optiques destructives présentent dans la

couche mince d'ITO, alors qu'une observation de la transmission moyenne entre 350 et 800 nm révèle un résultat différent. L'ITO présente une transmission de 81.7% alors que la ZAZ (30 mg.ml⁻¹) est à 78.5 % de transmission. Il nous semble plus rigoureux de procéder ainsi pour la suite de notre étude pour une meilleure cohérence.

Nous avons ainsi calculé les FoM de nos électrodes (Tableau 4). Elles présentent des valeurs en dessous de celles de l'ITO. A 15 mg.ml⁻¹, nous avons une bonne transmission de l'électrode (85.3 %) mais la résistance carrée reste encore élevée (52 Ω.□⁻¹). Pour des applications OPVs, la résistance carrée doit d'être de l'ordre de 10 Ω.□⁻¹ afin d'obtenir de bonnes performances électriques [183].

II.4.4.2. Etude de l'ajout d'éthanol dans le solvant

Pour prévenir les agrégats dans la solution de AgNWs, les fabricants utilisent généralement un polymère peu conducteur autour des AgNWs. Dans notre cas, le polymère utilisé est le PVP (Polyvinilpyrrolidone) comme indiqué dans la **Figure 19**.



Electrode	Concentration (mg.ml ⁻¹)	R _□ (Ω.□ ⁻¹)	T@350-800 nm (%)	FoM
ZAZ (H2O)	15	52	85.3	43
ZAZ (H2O:Ethanol)	15	20	86.5	125

Figure 19 : Vue transversale d'un nanofil d'argent enrobé avec du Polyvinilpyrrolidone (PVP).

Il est possible d'améliorer les connexions électriques entre les AgNWs en diminuant l'épaisseur du PVP. Wang et al ont montré que l'utilisation de l'éthanol a permis de diminuer l'épaisseur du PVP, ce qui a eu pour conséquence de diminuer la résistance carrée [184]. Nous avons donc utilisé l'éthanol à la place de l'eau déionisée pour diluer la solution initiale afin d'obtenir une concentration de 15 mg.ml⁻¹. Dans notre cas, cette opération a permis de diviser par deux la résistance carrée et d'augmenter légèrement la transmission globale de l'électrode ZAZ (**Figure 20**,

Tableau 5).

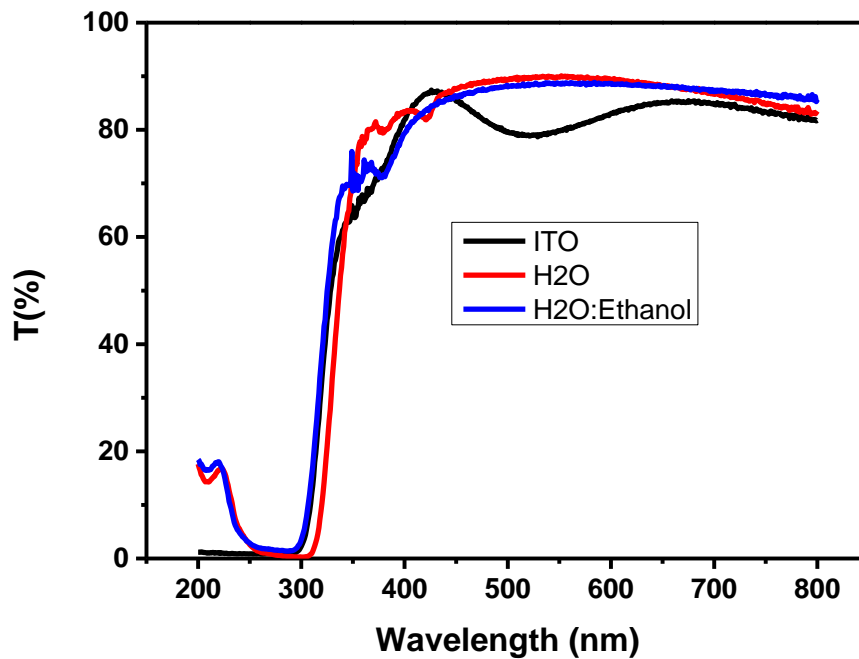


Figure 20 : Transmission de l'électrode ITO et de l'électrode ZAZ réalisée avec une solution de 15 mg.ml⁻¹ obtenue en diluant la solution initiale de 30 mg.ml⁻¹ avec de l'eau déionisée (courbe rouge) et de l'éthanol (courbe bleue).

Electrode	Concentration (mg.ml ⁻¹)	R _□ (Ω.□ ⁻¹)	T@350-800 nm (%)	FoM
ZAZ (H ₂ O)	15	52	85.3	43
ZAZ (H ₂ O:Ethanol)	15	20	86.5	125

Tableau 5 : Résistance carrée, transmission et figure de mérite des électrodes ZAZ réalisées avec une solution de 15 mg.ml⁻¹ obtenue en diluant la solution initiale de 30 mg.ml⁻¹ avec de l'eau déionisée et de l'éthanol.

La FoM de l'électrodes ZAZ a quasiment triplé passant ainsi de 43 à 125 mais reste tout de même inférieure à celle de l'ITO qui est de 254. Des optimisations sont ainsi encore nécessaires pour être compétitif face à l'ITO.

II.4.4.3. Optimisation de la hauteur maximale des pics et de la rugosité

Nous nous sommes ensuite un peu écartés de la recherche d'une performance égale à l'ITO afin de progresser sur un des problèmes les plus important face à l'intégration d'électrodes à

base de AgNWs dans des dispositifs à couches minces est leur morphologie (rugosité et hauteur maximale des pics) [181]. Ce sont là, deux paramètres qui peuvent impacter négativement les performances du dispositif final lorsqu'ils ont des valeurs du même ordre de grandeur que les épaisseurs des couches déposées par-dessus. En effet, les zones d'interconnexion au niveau du réseau de nanofils d'argent sont composées d'au minimum deux AgNWs. Dans le cas où les interconnexions se font avec 4, 5, 6 ou plus de AgNWs, il se forme un pic qui peut avoir une hauteur (h) supérieure à l'épaisseur de la couche active (Figure 21). Dans cette configuration, un court-circuit est inévitable comme indiqué dans les ellipses rouges de la Figure 21. Ainsi, une rugosité et une hauteur maximale des pics faibles permettent d'éviter un court-circuit et d'atténuer les courants de fuite [185].

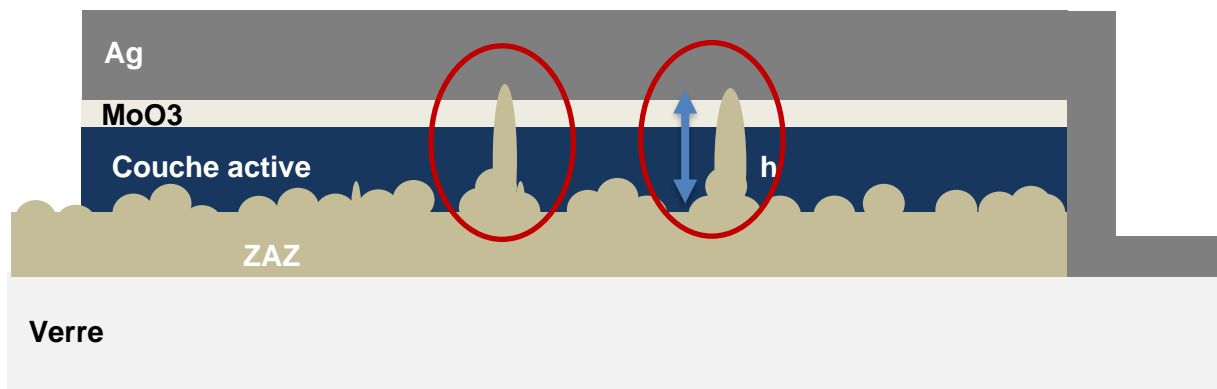


Figure 21 : Coupe transversale d'un dispositif OPV intégrant une électrode ZAZ. Mise en évidence de court-circuit provoquer par la hauteur maximale des pics.

La première approche a consisté à utiliser une presse mécanique pour lisser la surface de l'électrode et améliorer le contact entre les AgNWs en écrasant les interjections (augmentant ainsi la surface de contact qui n'est plus ponctuelle) [60]. La presse de laboratoire Polystat 200T de la société SERVITEC Machinenservice a été utilisée pour cette expérimentation. La pression, la température et le temps sont les trois paramètres à faire varier. Dans un premier temps nous avons fixé la pression à sa valeur minimale et avons fait varier la température.

Les résultats de cette expérience sont résumés

Figure 22 et le **Tableau 6**.

Electrode	P (Bar)	Temps (s)	Température (°C)	R _□ (Ω.□ ⁻¹)	
				Avant	Après
ZAZ	10	30	Ta	22	25
ZAZ	10	30	50	22	23
ZAZ	10	30	70	24	24

Tableau 6 : Variation de la R_□ en fonction des paramètres de la presse mécanique.

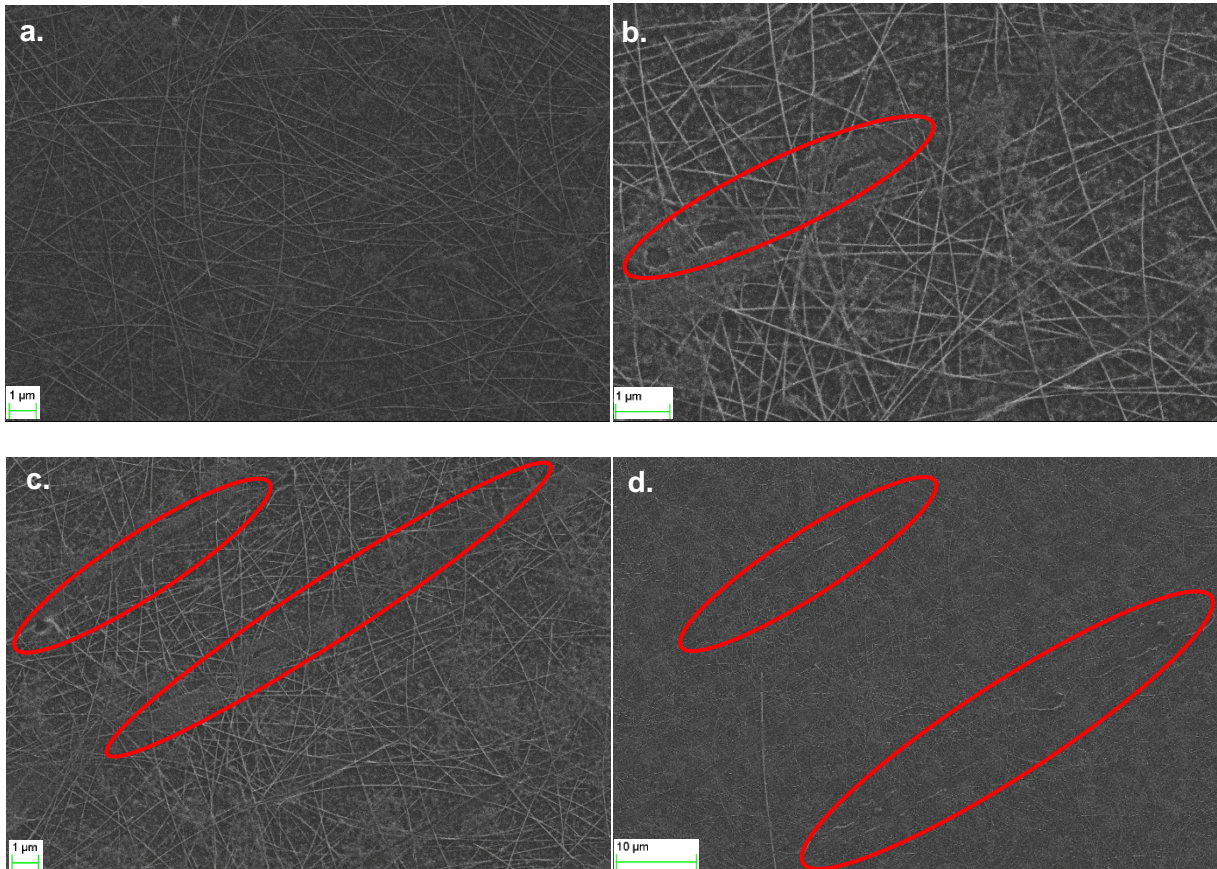


Figure 22 : Imagerie MEB de : a. Electrode ZAZ sans presse mécanique, b. Electrode ZAZ pressée à 10 Bar pendant 30s à température ambiante, c. Electrode ZAZ pressée à 10 Bar pendant 30s à 70°C, d. électrode ZAZ précédente (10 Bar, 30s, 70°C) vue à une plus grande

L'image MEB (a) montre une électrode ZAZ avant la presse mécanique. Les AgNWs sont répartis de manière uniforme sur l'électrode. L'image (b) a été obtenue après avoir appliqué 10 Bar pendant 30 s à température ambiante (T_a) sur l'électrode ZAZ. Les ellipses en rouge montrent des zones non uniformes sur l'électrode, une partie de la matière a été enlevée. Nous percevons ce même phénomène sur les images (c) et (d) qui ont été obtenue avec des paramètres différents. Ces phénomènes sont liés au contact direct nécessaire entre notre électrode et un substrat de verre servant de tampon au-dessus. Malgré les essais d'autres types de tampons, les couches sont endommagées dans des zones très localisées. D'autre part, cette expérimentation n'a pas eu d'effet sur la résistance carrée (Tableau 6) qui demeure inchangée après le passage à la presse mécanique. Toutes ces conclusions nous ont permis de déduire qu'il faut changer d'approche.

Nous avons alors opté pour une nouvelle approche qui consiste à faire varier l'épaisseur de la couche supérieure de nanoparticules de ZnO. Pour rappel, l'électrode ZAZ est constituée d'une couche inférieure de nanoparticules de ZnO, des AgNWs, et d'une couche supérieure de nanoparticules de ZnO. Cette dernière a pour but de lisser la surface des AgNWs qui est naturellement fortement rugueuse. L'image AFM **Figure 23.a** montre des nanofils d'argent répartis uniformément à la surface de l'échantillon sans la couche supérieure de nanoparticules de ZnO. Les images AFM de la **Figure 23.b, c, et d** présentent respectivement

l'état de surface des électrodes ZAZ avec 30, 60, et 90 nm de couche supérieure de nanoparticules de ZnO. Ainsi on a pu observer que les nanoparticules pouvaient se retrouver aussi bien sur les fils que dans les creux. Plus l'épaisseur de la couche de lissage est importante plus la rugosité RMS et la hauteur maximale des pics diminuent (**Tableau 4** : Variation de la transmission et de la résistance carrée en fonction de la concentration de AgNWs). Cependant, une épaisseur importante de nanoparticules de ZnO entraîne une diminution de la transmission de l'électrode. Par conséquent, la transmission moyenne entre 350 et 800 nm diminue de 86 % à 82 % pour une épaisseur de 30 nm et 90 nm respectivement. Il est alors nécessaire de trouver un compromis entre transmission et hauteur maximale des pics. La configuration b. (30 nm de couche supérieure de nanoparticules de ZnO) semble offrir un bon compromis car la rugosité RMS est similaire à toutes les autres épaisseurs de ZnO (environ 15 nm) tout en ayant une transmission plus élevée et une résistance carrée plus faible que dans les autres cas. Par ailleurs, la plupart des cellules solaires organiques ont une épaisseur minimale de couche active d'environ 100 nm, ces valeurs de rugosité presque 7 fois plus faible semblent suffisantes pour permettre l'implémentation de ces électrodes dans de cellules solaires organiques.

De plus, la résistance carrée est quasiment doublée entre la configuration (a) (sans couche supérieur de nanoparticules de ZnO) et la configuration (d) (90 nm de nanoparticules de ZnO) ; finalement la configuration b est la seule permettant de ne pas impacter ce paramètre électrique.

Ces particules sont déposées pour le moment avec un recuit de 130°C pendant 10 min ; nous allons maintenant étudier l'effet de ce paramètre.

	a.	b.	c.	d.	e.
Hauteur maximale des pics	68 ± 11nm	24 ± 7 nm	19 ± 3nm	14 ± 2nm	8 ± 2nm
Rugosité RMS	21 ± 5 nm	15 ± 7 nm	16 ± 4 nm	13 ± 3 nm	4 ± 2 nm
T_350 – 800 nm (%)	89.4	86.5	84.7	82.4	81.7
R_□ (Ω.□⁻¹)	19	20	31	38	7

Tableau 7 : Variation de la rugosité et de la hauteur maximale des pics la transmission et la résistance carrée en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure de nanoparticules de ZnO. a. ZnO(20nm)/AgNWs; b. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(30nm); c. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(60nm); d. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(90nm); e. ITO.

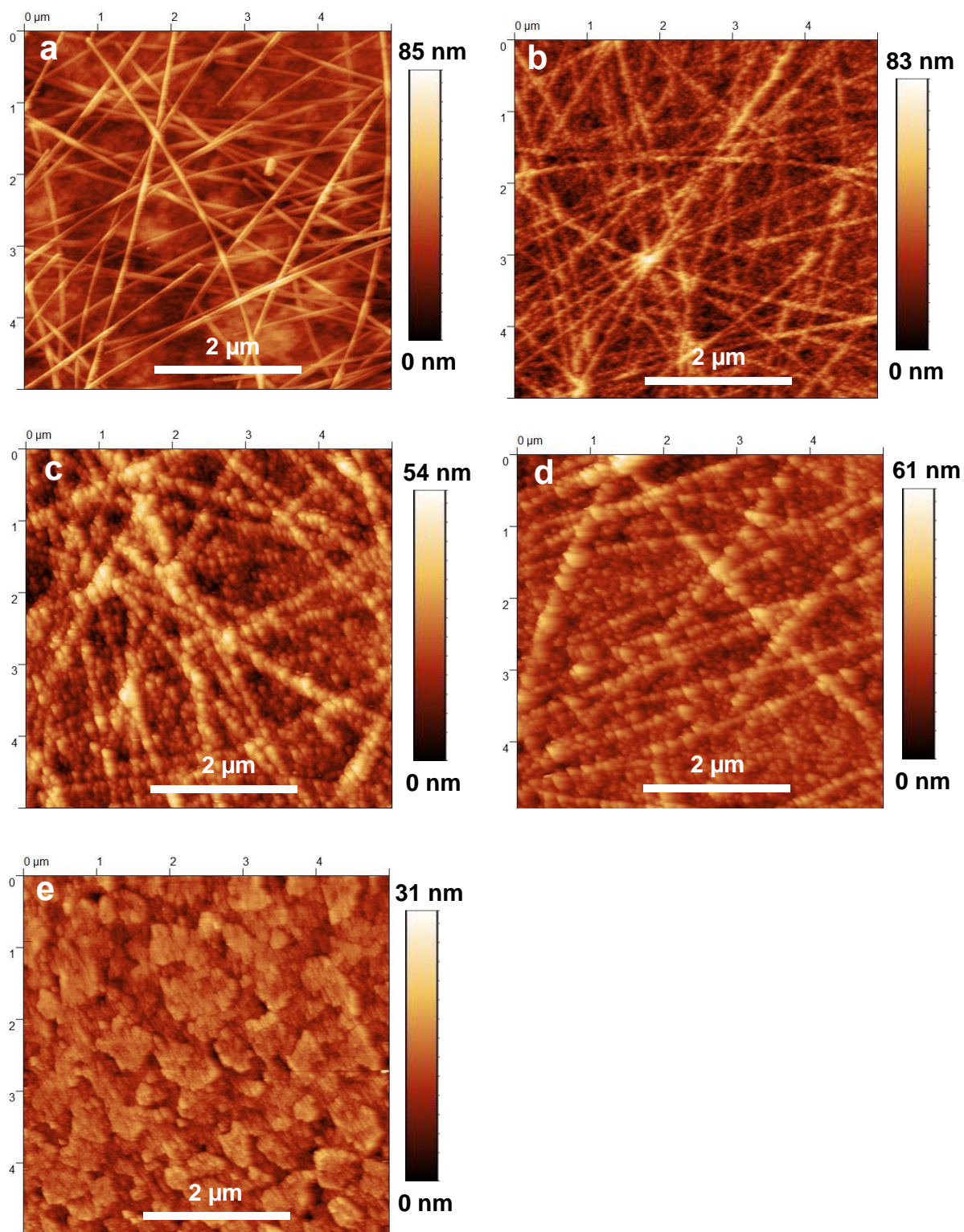


Figure 23 : Images AFM de : a. ZnO(20nm)/AgNWs; b. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(30nm); c. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(60nm); d. ZnO(20nm)/AgNWS/ZnO(90nm); e. ITO

II.4.4.4. Recuit thermique de la couche de AgNWs

Le réseau de AgNWs est constitué d'un grand nombre de points de connexions entre les nanofils d'argent. Initialement ponctuel car issus de deux objets sphériques, les contacts obtenus peuvent être améliorés selon plusieurs méthodes dont la presse vue précédemment (et écarté car pas efficace dans notre cas) et le recuit thermique. Ce dernier consiste à déposer simplement les échantillons fabriqués sur une plaque chauffante pendant un temps donné à une température donnée. Nous avons procédé dans un premier temps au dépôt de la couche de AgNWs sur la couche de nanoparticules de ZnO, puis immédiatement après, nous avons déposé l'échantillon sur une plaque chauffante en faisant varier la température de 100 à 300°C pendant 10 min.

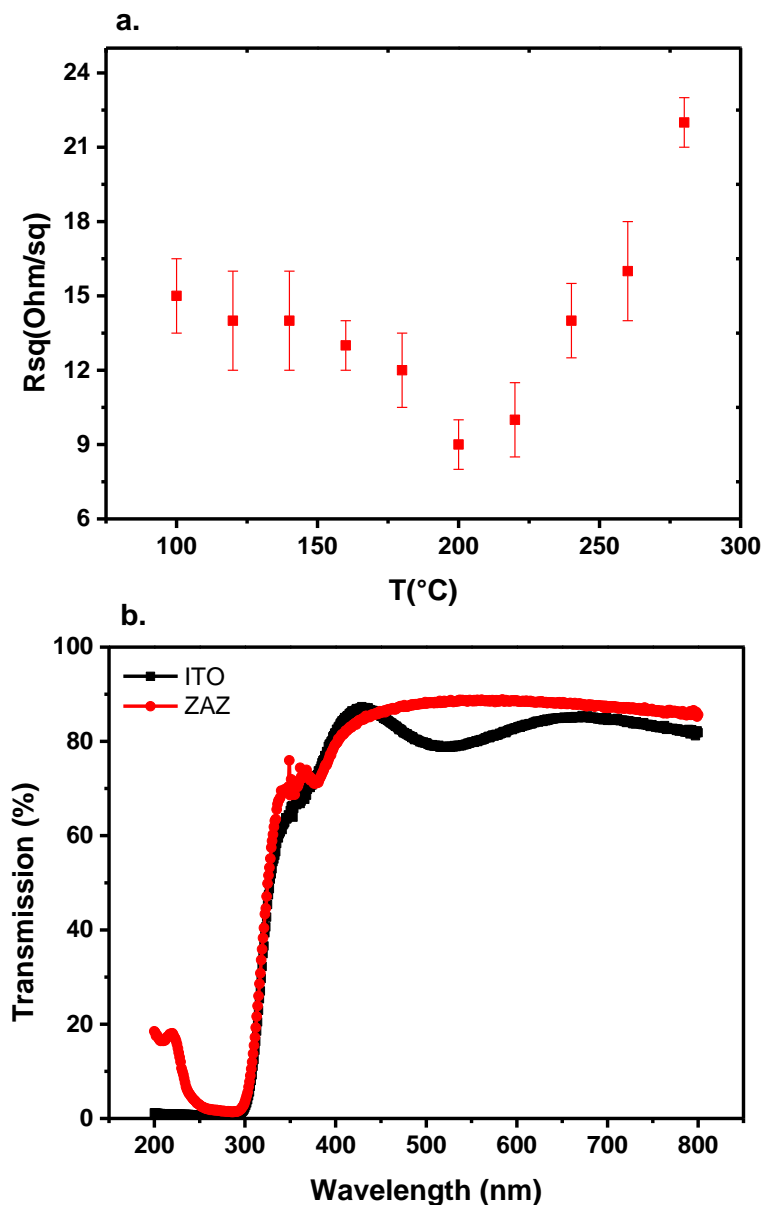


Figure 24 : a. Variation de la résistance carrée en fonction de la température ; b. Transmission de l'électrode ZAZ optimisée et de l'ITO

La

Figure 24.a. décrit la variation de la résistance carrée en fonction des paramètres de recuit susmentionnés. Des auteurs ont montrés qu'un recuit permettait d'évaporer les résidus de PVP autour des AgNWs et d'obtenir ainsi un meilleur recouvrement des fils dans les interconnexions [186], [187]. Dans notre cas, une température autour de 200°C semble être l'optimum pour obtenir une résistance carrée suffisamment faible ($9 \Omega \cdot \square^{-1}$). Au-delà de cette température, la résistance carrée augmente, ce qui pourrait signifier de nombreuses ruptures d connexions entre les AgNWs à cause de l'agglomération de l'argent. En deçà, la température est trop faible pour déclencher la dégradation des résidus de PVP et permettre au fil de fondre suffisamment pour améliorer leurs contacts réciproques.

Electrode	Couche supérieure de nanoparticules de ZnO	R_{\square} (Ω/\square)	T@350-800 nm (%)	FoM	Recuit ($^{\circ}\text{C}/10\text{min}$)
ZAZ	30 nm	9	86,5	278	200
ZAZ	60 nm	13	84,7	161	200
ZAZ	90 nm	24	82,4	77	200
ITO	-	7	81,7	254	-

Tableau 8 : Résumé des paramètres optoélectroniques des électrodes ZAZ et de l'ITO

Dans le **Tableau 8** est résumé quantitativement l'évolution de la résistance carrée en fonction de l'évolution des épaisseurs de la couche supérieure de ZnO décrite dans la partie II.4.5.3. Toutes ces configurations ont bénéficié de l'effet positif du recuit thermique à 200°C car leurs résistances carrées ont diminué, comparé à leur homologue recuit à 100°C. La transmission, quant à elle, n'a pas été affectée par le recuit. La meilleure configuration de l'électrode ZAZ a ainsi été validé comme la suivante : 20 nm de ZnO/AgNWs/ 30 nm de ZnO dont la transmission est illustrée

Figure 24.b. Elle nous a permis d'atteindre un facteur de mérite de 278, supérieure à celui de l'ITO (254). Ce sera cette configuration que nous retrouverons dans la suite de cette thèse.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un procédé de fabrication et différentes étapes d'optimisation d'une électrode transparentes à basse de nanofils d'argent enrobé de nanoparticules de ZnO dans le but de les intégrer dans des cellules solaires organiques.

La technique de fabrication que nous avons adoptée est le spin coating aux vues de ses avantages tels que la reproductibilité, la simplicité, la possibilité de réaliser des couches minces, l'accès à l'utilisation d'un large panel de solution etc. La caractérisation optoélectronique des électrodes réalisées passe par des techniques comme la spectroscopie UV-Visible, la méthode de mesure électrique à quatre pointes, la microscopie par force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB). Chacune de ces techniques met en évidence un aspect spécifique de l'électrode : la spectroscopie UV-Visible détermine la transparence de l'électrode, la mesure à quatre pointes définit la résistance carrée de

l'électrode, l'AFM permet de quantifier la rugosité de la couche et le MEB permet d'observer la surface des électrodes.

Enfin plusieurs approches ont été abordées pour l'optimisation finale de l'électrode, qui nous ont permis de sélectionner la structure : « 20 nm de ZnO/AgNWs/ 30 nm de ZnO » en utilisant de l'éthanol pour diluer la solution de AgNWs et un recuit de 200°C pendant 10 min. Cette configuration a montré des performances optoélectroniques supérieures à celle de l'ITO !

Nous allons maintenant progresser dans la compréhension physique qu'entoure l'interaction de la lumière avec les AgNWs, et notamment l'exaltation d'un champ électrique autour d'eux, phénomène mieux connu sous le nom de résonance plasmonique. Nous allons plus détailler cet aspect des électrodes ZAZ dans le chapitre suivant.

Chapitre III. Mise en évidence de la résonance Plasmonique des nanofils d'argent

III.1. Introduction

L'interaction de la lumière avec certains matériaux conducteur de dimension nanométrique peut induire un phénomène bien connu dans la littérature sous le nom de résonance plasmonique (PR ou SPR pour Surface Plasmon Resonance). A une certaine longueur d'onde spécifique pour chaque matériau, il se crée un champ électrique résultant de l'oscillation des électrons de conduction autour de l'atome dudit matériau. Le mode d'oscillation collective des électrons est appelé plasmons de surface, et les nanomatériaux qui supportent les plasmons de surface sont appelés matériaux plasmoniques [188], [189]. Ce phénomène est bien connu dans les domaines de la physique, de la chimie et des sciences des matériaux en raison de la grande variété d'applications possibles, notamment dans les domaines de la détection optique, de la génération de lumière, des cellules solaires, de la biomédecine et de l'électronique. Grâce à sa popularité croissante, la SPR est devenue un sujet de recherche important afin d'essayer de comprendre ses propriétés et comment exploiter et contrôler son utilisation potentielle. La découverte du phénomène SPR remonte à plus d'un siècle par Wood [190]. Des structures réfléchissantes anormales ont été observées par Wood lorsque de la lumière polarisée était projetée sur un réseau de diffraction métallisé [190]. Lord Rayleigh [191] a tenté quelques années plus tard (en 1907) d'élucider le phénomène. L'interprétation physique n'a été résolue qu'en 1968 par Otto [192]. Toujours en 1968, Kretschmann et Raether [193] ont décrit l'excitation des plasmons de surface (SP) à l'aide d'un montage optique spécifique. Dans ce chapitre, nous allons étudier, dans un premier temps, le concept de la résonance plasmonique, puis la résonance plasmonique liée aux nanofils d'argent en utilisant un logiciel de simulation FDTD (Finite Difference Time Domain) dans lequel une modélisation de l'électrode ZAZ sera faite avec les différents matériaux utilisés. Nous observerons la répartition spatiale du champ électrique en fonction de la longueur d'onde et du type de PR.

III.2. Concept de la résonance plasmonique pour l'OPV

Dans les OPV, en raison de la mobilité relativement faible des porteurs (de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et de la courte longueur de diffusion dans la plupart des matériaux semi-conducteurs organiques [194], la couche active doit généralement être assez mince, c'est-à-dire d'environ 100 nm ou moins, pour faciliter la diffusion et l'extraction des porteurs de charge [195]. Il en résulte une faible absorption de la lumière incidente, et une grande partie de l'énergie des photons qui aurait pu être convertie en énergie électrique est perdue. C'est pourquoi des recherches poussées ont été menées pour améliorer l'absorption de la lumière par les OPV. À ce jour, de nombreuses études ont montré que, sans faire varier l'épaisseur de la couche active, l'effet de résonance plasmonique de surface (SPR) peut être introduit par l'intermédiaire de nanostructures métalliques afin d'amplifier la collecte de la lumière dans la couche active, améliorant ainsi les performances photovoltaïques [196]–[199]. En effet, l'absorption de la couche active est proportionnelle au champ électrique au carré comme démontré par la formule ci-dessous [200] :

$$Q(z, \lambda) = \alpha(\lambda) \frac{n_i |E(z)|^2}{n_0 |E_0|^2} \quad (10)$$

Avec z la position dans la hauteur de l'empilement, λ la longueur d'onde, $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption, n_i et n_0 respectivement les indices de réfraction de la couche i et du milieu environnant, $E(z)$ et E_0 respectivement le champ électrique à la position z et le champ électrique incident.

Cette relation donne un lien direct entre l'absorption de la couche active et le champ électrique résultant de la résonance plasmonique. Cependant, la propagation de ce champ électrique est très limitée en termes de distance comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre. En augmentant l'absorption, nous pourrions ainsi améliorer le nombre d'électron généré et donc le rendement quantique externe. Ou, nous pourrions obtenir une absorption similaire pour une épaisseur plus fine, ce qui limitera les problèmes de longueur de diffusion de charge couramment observé dans les cellules solaires organiques.

Le concept de plasmons de surface est accessible de manière générale en présentant d'abord la manifestation globale des plasmons de surface sur les nanoparticules. La lumière qui éclaire les nanoparticules métalliques est absorbée et diffusée, ce qui entraîne un fort rayonnement et donc une certaine coloration du matériau. Ces teintes remarquables ont été exploitées dans diverses formes d'art, les plus connues étant la coupe de Lycurgue [14] (**Figure 25.a, b.**) et les vitraux médiévaux des cathédrales européennes. Si le premier niveau de compréhension peut être facilement accessible, la physique des plasmons de surface nécessite une connaissance plus approfondie du comportement des électrons aux interfaces et de l'électromagnétisme. Un bref aperçu de la théorie liée à la physique des plasmons sera donné dans ce chapitre. Pour plus de détails, vous pouvez vous référer à [201], [202].

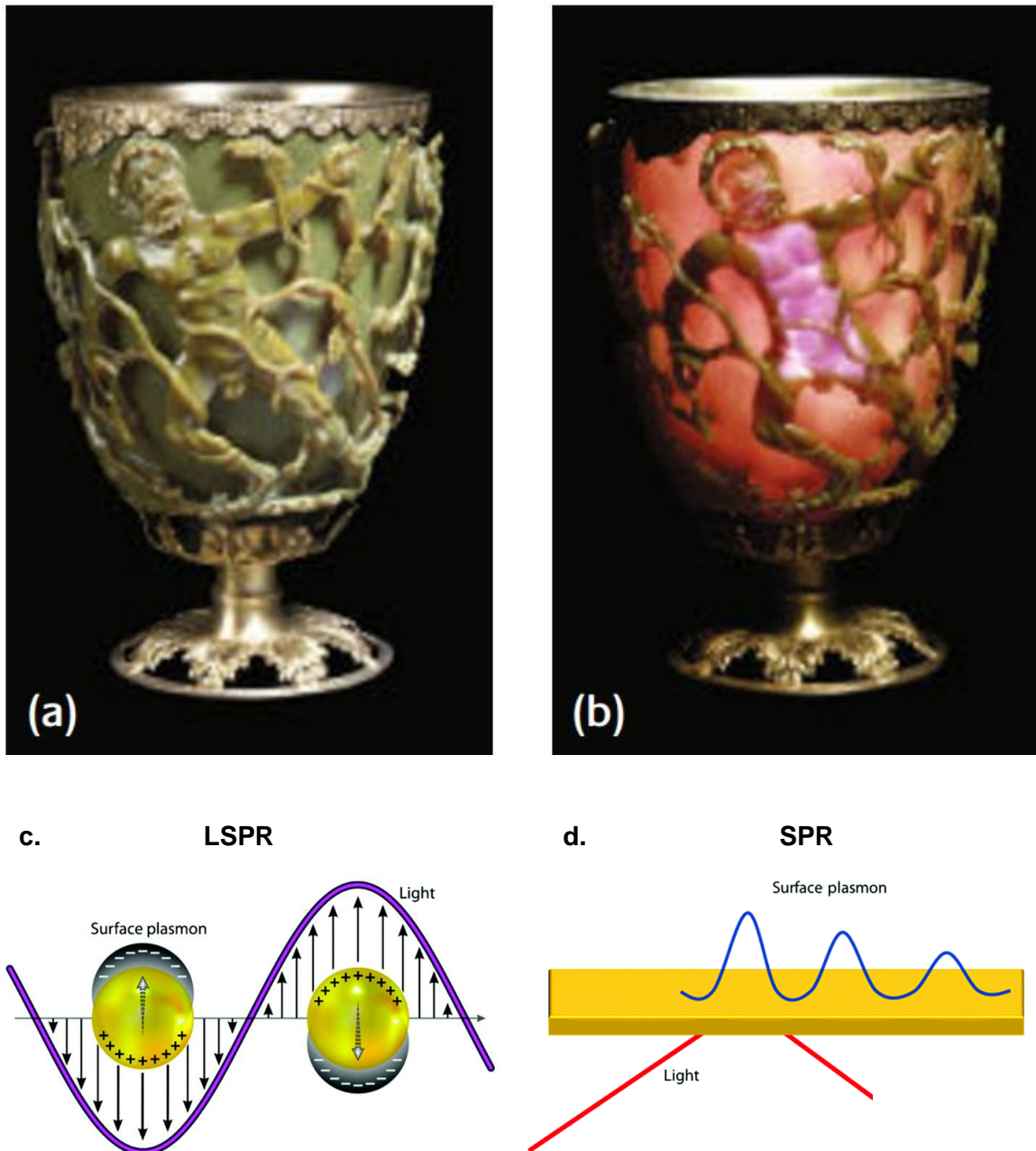


Figure 25 : La coupe de Lycurgue a. en réflexion (lumière venant de l'extérieur); b. en transmission (lumière venant de l'intérieur) [203]; c. représentation du plasmon de surface localisé sur les nanoparticules ; d. configuration de couplage de la SPR, dans laquelle un faisceau lumineux entre en incidence avec un film métallique mince déposé sur un substrat transparent [204].

Il existe principalement deux mécanismes bénéfiques du plasmon de surface : l'effet de diffusion en champ lointain et les modes SPR localisés ou propagés en champ proche.

III.2.1. Effets plasmoniques en champ lointain : diffusion

Lors de la diffusion en champ lointain, le chemin optique de la lumière incidente est allongé, ce qui peut favoriser l'absorption des photons. La taille des nanoparticules métalliques qui

correspond le mieux à l'effet de diffusion en champ lointain est généralement supérieur à 30 nm [205].

Pour les nanostructures plasmoniques intégrées dans les couches à l'interface des électrodes transparentes (c'est-à-dire HTL (hole transport layer) dans les cellules solaires de type conventionnel ou ETL (electron transport layer) dans les cellules de type inversé), la diffusion dans le sens direct est nécessaire. La géométrie et l'interface des nanostructures plasmoniques peuvent être optimisées pour minimiser la réflexion sur les surfaces. Par ailleurs, Les chemins optiques de la lumière solaire incidente dans le milieu absorbant et leur temps d'interaction sont ainsi augmentés, ce qui se traduit par une meilleure efficacité d'absorption de la couche active [206].

La direction de la diffusion peut être réglée en contrôlant la taille et la géométrie des nanostructures plasmoniques. À partir de nanoparticules d'un diamètre d'environ 50 nm, les photons sont diffusés vers l'avant et vers l'arrière en quantités comparables [207]. Plus la taille des particules augmente, plus le rayonnement est diffusé vers l'arrière.

Les nanoparticules (NPs) dont la taille est inférieure à la plage intermédiaire mentionnée ci-dessus présentent une faible diffusion, ce qui induit une absorption optique insuffisante dans la couche active lié à cette composante. De plus, la conductivité du dispositif est affectée de manière négative car davantage de sites de piégeage de charges sont formés aux interfaces des NPs en raison de leur grand rapport surface/volume. Pour les nanostructures plasmoniques intégrées à l'extérieur de la couche active, ces pertes annulent les avantages possibles des petites NPs (par exemple, ~20 nm) qui peuvent accentuer le couplage du champ plasmonique proche de la couche active [208].

III.2.2. Effets plasmoniques en champ proche

Il existe quatre modes de résonance plasmonique qu'on peut classer en deux groupes : les modes propagatifs et les modes non propagatifs.

III.2.2.1. Les modes non propagatifs

III.2.2.1.1. La résonance du plasmon de surface localisée (LSPR pour Localised Surface Plasmon Resonance)

Lorsqu'un plasmon de surface est confiné à une NP d'une taille inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente, les électrons libres de la NP participent à l'oscillation collective, qui est appelée plasmon de surface localisé (LSPR, **Figure 25.c.**). Le LSP a deux effets importants. Premièrement, les champs électriques à proximité de la surface de la particule sont fortement renforcés, ce renforcement étant plus important à la surface et diminuant rapidement avec la distance [204]. Deuxièmement, le rayonnement optique de la particule présente un maximum à la fréquence de résonance du plasmon. La fréquence de résonance dépend de la géométrie des nanostructures métalliques. Par conséquent, une adaptation appropriée de la taille et de la morphologie des nanoparticules est une approche efficace pour contrôler le rayonnement du champ électrique résultant du plasmon afin de répondre à des demandes spécifiques. Pour les nanoparticules de métal noble, la résonance se produit généralement dans la région des longueurs d'onde du visible et du proche infrarouge [209], [210]. La LSPR se produit souvent lorsque les surfaces des nanostructures plasmoniques sont texturés [211].

Les NPs de taille inférieure à 30 nm agissent comme des antennes sub-longueur d'onde lors de l'excitation LSPR. Dans de tels cas, l'amélioration de l'absorption provient principalement de l'effet LSPR plutôt que de l'effet de diffusion [212]. Le plasmon en champ proche induit dans la couche active augmente la section transversale d'absorption et améliore donc efficacement l'absorption des photons.

III.2.2.1.2. Mode cavité plasmonique

Lorsque des configurations métal-diélectrique spécifiques sont construites, les gammes de longueurs d'onde spectrales pour l'amélioration de l'absorption peuvent être étendues davantage en raison des modes de couplage plasmoniques. Par exemple, une structure métal-diélectrique-métal (MDM) est obtenue lorsque la couche active est prise en sandwich entre l'électrode métallique et la couche de NPs métalliques. En sélectionnant de manière appropriée les géométries des NPs, des ondes stationnaires du plasmon de surface peuvent être générées en raison d'interférences constructives dans la cavité finie, ce qui réduit la fuite de lumière provenant de la génération de plasmons de surface dans les espaces latéraux entre les NPs. Ainsi, le mode plasmon-cavité est excité dans le MDM et un fort champ électromagnétique est confiné dans la couche absorbant la lumière. Il est intéressant de noter que l'amélioration du champ provenant du mode plasmon-cavité est indépendante de la polarisation ou des angles d'incidence de la lumière incidente [213].

III.2.2.2. Les modes propagatifs

III.2.2.2.1. Polariton de plasmon de surface (SPP pour Surface Plasmon Polariton)

Contrairement à la LSPR, le polariton de plasmon de surface (SPP qu'on appelle également SPR [15]) se produit souvent sur ou à proximité d'un métal plan (**Figure 25.d.**). Le SPP est une onde électromagnétique aux fréquences infrarouges ou visibles qui se propage de manière ondulatoire le long de l'interface métal-diélectrique (**Figure 25.d.**) [202], [214], [215]. Les mouvements de charge de la SPP impliquent des contributions du métal et du diélectrique. Perpendiculairement à l'interface, le confinement spatial des SPP se situe dans une plage d'échelle inférieure à la longueur d'onde, ce qui entraîne un champ électromagnétique plus intense. L'amplitude des ondes SPP décroît exponentiellement avec l'augmentation de la distance dans chaque milieu à partir de l'interface. Une SPP peut se propager le long de l'interface sur 10-100 μm jusqu'à ce que son énergie soit consommée par l'absorption ou la diffusion [216], [217]. Cette augmentation du chemin optique avec la propagation latérale favorise l'absorption de manière significative.

III.2.2.2.2. Le mode guide d'ondes photonique

Outre le mode SPP, un autre type de mode peut être excité aux interfaces planes métal/diélectrique lors d'un rayonnement incident, ce qui contribue également à l'amélioration de l'absorption. Il est appelé " mode guide d'ondes " car il ressemble au modèle de propagation dans les guides d'ondes diélectriques. Le long de sa propagation latérale, une partie du mode guide d'ondes peut être absorbée par les semi-conducteurs organiques, dans lesquels des excitons sont générés [218], [219].

L'excitation du mode guide d'ondes est indépendante de la polarisation de l'irradiation incidente. En d'autres termes, il peut y avoir des modes guide d'ondes indépendamment du fait que la direction de polarisation de l'excitation soit parallèle ou orthogonale aux directions des nanostructures métalliques [220].

Compte tenu de l'architecture du dispositif et de la structure des nanostructures métalliques qui seront utilisées, certains modes seront beaucoup plus favorisés que d'autres. Dans notre cas, nous utilisons des nanofils métalliques qui ont une forme cylindrique avec un diamètre de 35 nm et une longueur de 25 μm . Nous verrons dans la suite de ce chapitre les modes qui sont prépondérants dans ce type de structure.

III.2.3. Matériaux et condition de résonance

III.2.3.1. Pour une structure sphérique

Tous les matériaux métalliques avec une partie réelle négative de leur fonction diélectrique $\text{Re}(\epsilon_M)$ (**Figure 26.a.**) et avec une partie imaginaire positive de leur fonction diélectrique $\text{Im}(\epsilon_M)$ (**Figure 26.b.**) peuvent être considérés comme des matériaux plasmoniques dans une certaine région de longueur d'onde [221]–[223]. Physiquement, plus $\text{Im}(\epsilon_M)$ est petit, moins il y a de perte d'absorption intrinsèque dans les processus de diffusion de la lumière [202]. Si on considère une nanosphère métallique dispersée dans un milieu diélectrique massif (avec une constante diélectrique ϵ_{out}), le champ électrique E_{out} à l'extérieur d'une seule nanosphère sous approximation électrostatique peut se mettre sous la forme [224], [225] :

$$E_{out}(x, y, z) = E_0 \hat{z} - \alpha E_0 \left[\frac{1}{r^3} \hat{z} - \frac{3z}{r^5} (x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}) \right] \quad (11)$$

Où x , y et z sont les coordonnées cartésiennes ; r est la distance radiale ; \hat{x} , \hat{y} et \hat{z} sont les vecteurs unitaires de la base cartésienne; et α est la polarisabilité du métal exprimée par :

$$\alpha = g * a^3 \quad (12)$$

avec a est le rayon de la sphère et g défini comme suit :

$$g = \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}} \quad (13)$$

Où, ϵ_{in} est la constante diélectrique de la nanoparticule métallique, et ϵ_{out} est la constante diélectrique de l'environnement externe.

Afin de maximiser le champ électrique E_{out} , il faudrait que α soit maximum et donc $\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}$ tende vers zéro. Autrement dit, il faudrait que $\text{Re}(\epsilon_{in})$ soit égale à $-2\epsilon_{out}$ et que $\text{Im}(\epsilon_{in})$ tende vers zéro. Par conséquent, seuls les matériaux dont la partie réelle de leur fonction diélectrique est négative et la partie imaginaire tend vers zéro sont adaptés à la résonance plasmonique

comme susmentionné. En effet, les métaux pourraient répondre à ces critères rigides pour supporter des plasmons de surface dans le spectre visible avec de faibles pertes intrinsèques

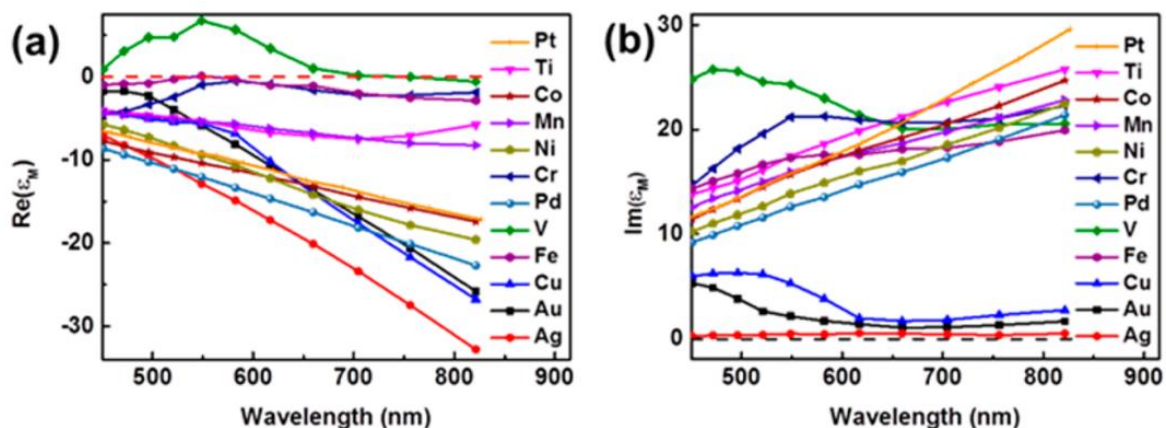


Figure 26 : (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire des fonctions diélectriques de métaux (données de : Au, Ag, et Cu viennent de la référence [223] ; Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, et Pd de la référence [202] ; et le Pt de la référence [224]).

Pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser l'argent comme matériau compte tenu de son spectre d'absorption qui est bien adapté et qui présente une résonance plasmonique ne gênant pas l'absorption de la couche active organique contrairement à l'or qui a une résonance au milieu du spectre visible jusqu'au proche infra-rouge, qui de plus augmenterait le coût de l'électrode.

III.2.3.2. Pour des films minces

Dans le cas des films minces, une extension importante de la physique des plasmons a été réalisée dans le concept de "plasmon de surface". La théorie de Maxwell montre que l'onde électromagnétique de surface peut se propager le long d'une surface métallique ou sur des films métalliques avec un large spectre de fréquences propres allant de $\omega = 0$ à $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$ avec ω_p la fréquence d'oscillation du plasma, qui dépend du vecteur d'onde k . Leur relation de dispersion $\omega(k)$ se situe à droite de la ligne de lumière, ce qui signifie que les plasmons de surface ont un vecteur d'onde plus long que les ondes lumineuses de même énergie $\hbar\omega$ qui se propagent le long de la surface. Ils sont donc appelés ondes plasmoniques de surface "non radiatives" (SPW pour surface plasmon waveguide), qui décrivent les fluctuations de la densité électronique de surface. Leurs champs électromagnétiques décroissent exponentiellement dans l'espace perpendiculaire à la surface et présentent des maxima à la surface, ce qui est caractéristique des ondes de surface. Elles peuvent être générées non seulement par des électrons, mais aussi par des photons.

L'excitation des SPWs par des photons est confrontée à la difficulté suivante : la relation de dispersion se situe à droite de la ligne de lumière ($k_x > \omega/c$). Pour une énergie photonique $\hbar\omega$ donnée, le vecteur d'onde $\hbar\omega/c$ doit être augmenté de Δk_x afin de "transformer" les photons en ondes progressives. L'excitation des SPW par la lumière nécessite des coupleurs spatiaux lumière-plasmon, tels que les coupleurs à réseau et les coupleurs à réflexion totale atténuée (ATR : Attenuated Total Reflection).

Deux types de coupleurs ATR sont possibles : d'une part **Figure 27.a.** (configuration otto), la surface métallique est séparée par de l'air ou une fente diélectrique à une distance d'environ 10 nm du milieu ϵ_0 (verre ou quartz). Le champ évanescent se couple avec le SPW sur l'interface air/métal ; et d'autre part **Figure 27.b.** (configuration Kretschmann), le film métallique (ϵ_1) d'une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètre est en contact avec le milieu ϵ_0 . Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans le film et excite le SPW sur l'interface métal/air. L'avantage de la configuration (**Figure 27.b**) par rapport à la configuration (**Figure 27.a**) est que la distance entre le film métallique et le verre ne nécessite pas d'être contrôlée.

Une façon de comprendre la formation de SPW dans le dispositif est la suivante : puisque l'excitation du SPW se produit dans la région de réflexion totale à l'interface quartz(ou verre)/métal, et qu'une onde lumineuse évanescente avec une vitesse de phase $v = \omega/k_x = c/(\sqrt{\epsilon_0} \sin\theta)$ avec $\sqrt{\epsilon_0} \sin\theta > 1$ se propage à l'interface avec $v \leq c$, la condition de résonance pour le SPW est donnée par la relation suivante [202] :

$$\frac{\omega}{k_x^0} = c \sqrt{\frac{1+\epsilon}{\epsilon}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_0} \sin\theta} \quad (14)$$

Cette condition peut donc être remplie, notamment parce que la caractéristique des deux ondes est la même.

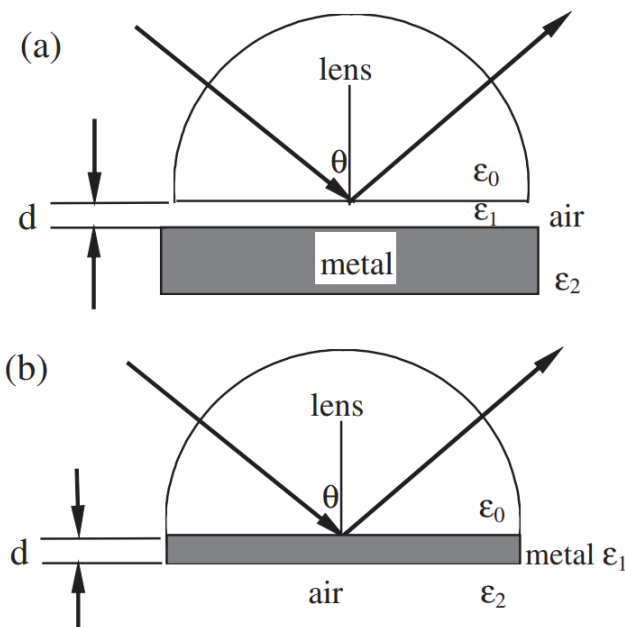


Figure 27 : Configuration de la méthode ATR (a) configuration Otto (b) configuration Kretschmann [226].

III.3. Méthode de modélisation numérique

Nous utilisons un logiciel commercial dénommé Lumerical FDTD pour effectuer nos simulations. C'est un logiciel qui utilise la méthode FDTD (Finite-Difference Time-Domain) qui consiste à résoudre les équations de Maxwell dans le domaine temporel.

III.3.1. Méthode FDTD

La méthode aux différences finies en domaine temporel FDTD (Finite-Difference Time-Domain) est aujourd'hui l'une des techniques les plus utilisées pour la résolution de problèmes électromagnétiques. Elle a été appliquée avec succès à une très grande variété de problèmes, tels que la diffusion à partir d'objets métalliques et de diélectriques, les antennes, les circuits microrubans, l'absorption électromagnétique dans le corps humain exposé aux rayonnements... La principale raison du succès de la méthode FDTD réside dans le fait que la méthode elle-même est extrêmement simple, même pour la programmation d'un code tridimensionnel. La technique a été proposée pour la première fois par K. Yee en 1966 [227], puis améliorée par d'autres auteurs au début des années 70.

La théorie à la base de la méthode FDTD est simple. Pour résoudre un problème électromagnétique, l'idée est de discrétiser, à la fois dans le temps et dans l'espace, les équations de Maxwell avec des approximations par différence centrée. L'originalité de l'idée de Yee réside dans l'allocation dans l'espace des composantes du champ électrique et magnétique, et la cadence dans le temps de l'évolution de la méthode. La **Figure 28** résume ce processus.

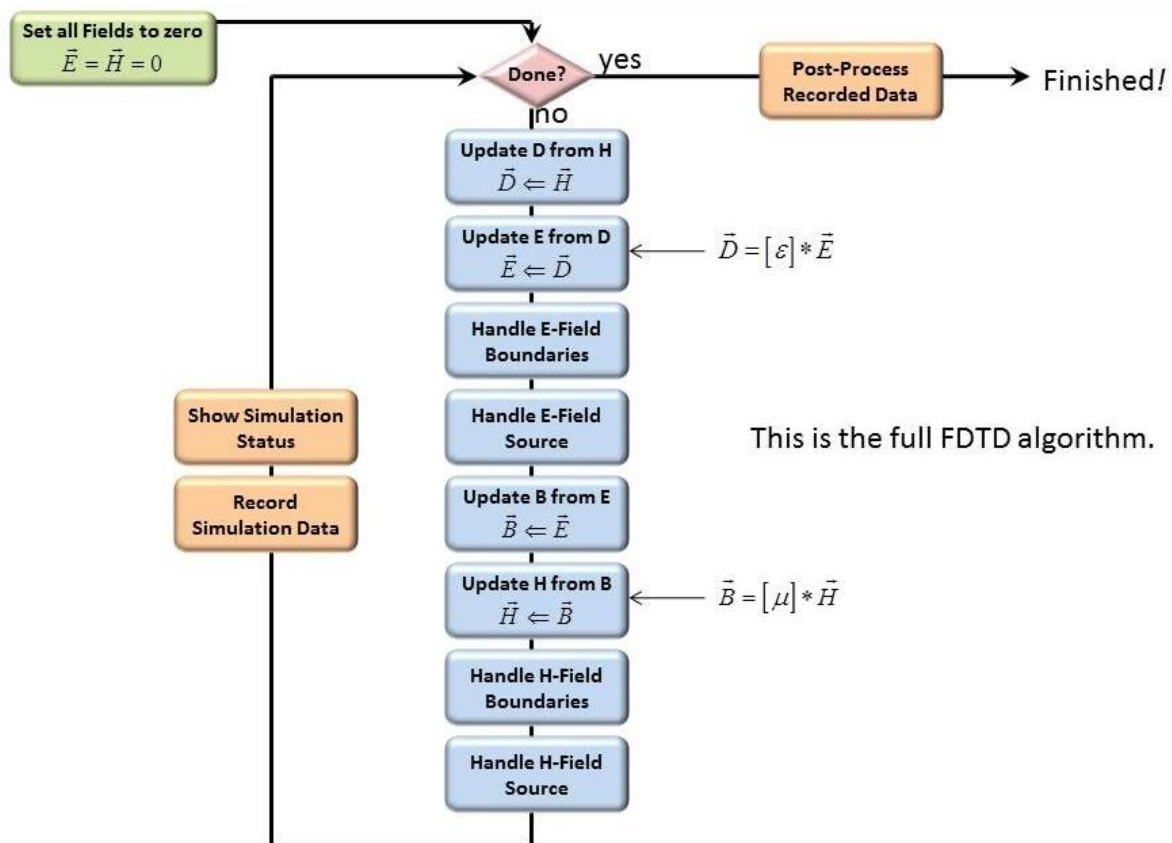


Figure 28 : Chronogramme de l'algorithme de la méthode FDTD [228] avec B le module du champ magnétique et D le module du vecteur déplacement électrique.

Pour mieux comprendre la théorie de la méthode, nous allons commencer par considérer un simple problème unidimensionnel. Supposons, à ce stade, que l'air soit le milieu de propagation. Dans ce cas, les équations de Maxwell peuvent être écrites comme suit :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon_0} \nabla \times H \quad (15)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times E \quad (16)$$

Dans le cas unidimensionnel, nous ne pouvons utiliser que E_x et H_y , et les équations (15), (16) peuvent être réécrites comme suit pour représenter une onde plane se déplaçant dans la direction z :

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (17)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E_x}{\partial z} \quad (18)$$

La méthode de Yee consiste à considérer E_x et H_y décalés dans l'espace d'une demi-cellule et dans le temps d'un demi-pas lorsqu'on considère une approximation par différence centrée des dérivées. Dans ce cas, les équations (17) et (18) peuvent s'écrire comme suit :

$$\frac{E_x^{n+1/2}(k) - E_x^{n-1/2}(k)}{\Delta t} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{H_y^n(k+1/2) - H_y^n(k-1/2)}{\Delta z} \quad (19)$$

$$\frac{H_y^{n+1}(k+1/2) - H_y^n(k+1/2)}{\Delta t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{E_x^{n+1/2}(k+1) - E_x^{n+1/2}(k)}{\Delta z} \quad (20)$$

Les équations (19) et (20) montrent l'utilité du schéma de Yee afin d'avoir une approximation par différence centrées pour les dérivées. En particulier, le terme de gauche dans l'équation (19) dit que la dérivée du champ E au temps $n\Delta t$ peut être exprimée comme une différence centrale en utilisant les valeurs du champ E aux temps $(n+1/2)\Delta t$ et $(n-1/2)\Delta t$. Le terme de droite dans l'équation (19) permet d'approximer plutôt la dérivée du champ H au point $k\Delta x$ comme une différence centrée utilisant les valeurs du champ H aux points $(k+1/2)\Delta x$ et $(k-1/2)\Delta x$. Ces approximations nous obligent à calculer toujours les valeurs du champ E aux points ..., $(k-1)\Delta x$, $k\Delta x$, $(k+1)\Delta x$, ... et aux temps ..., $(n-3/2)\Delta t$, $(n-1/2)\Delta t$, $(n+1/2)\Delta t$, et de calculer toujours les valeurs du champ H aux points ..., $(k-3/2)\Delta x$, $(k-1/2)\Delta x$, $(k+1/2)\Delta x$, ... et aux temps ..., $(n-1)\Delta t$, $n\Delta t$, $(n+1)\Delta t$,

Ce schéma est connu sous le nom d'algorithme " saut-de-mouton " ou " Leap-Frog ". En pratique, cela signifie que pour approximer les équations de Maxwell dans l'espace et le temps

en utilisant cet algorithme, il faut commencer par calculer toutes les valeurs du champ H, puis toutes les valeurs du champ E, en se rappelant toujours que E et H sont également décalés dans l'espace de la moitié de la discrétisation Δx . La **Figure 29** montre schématiquement l'algorithme.

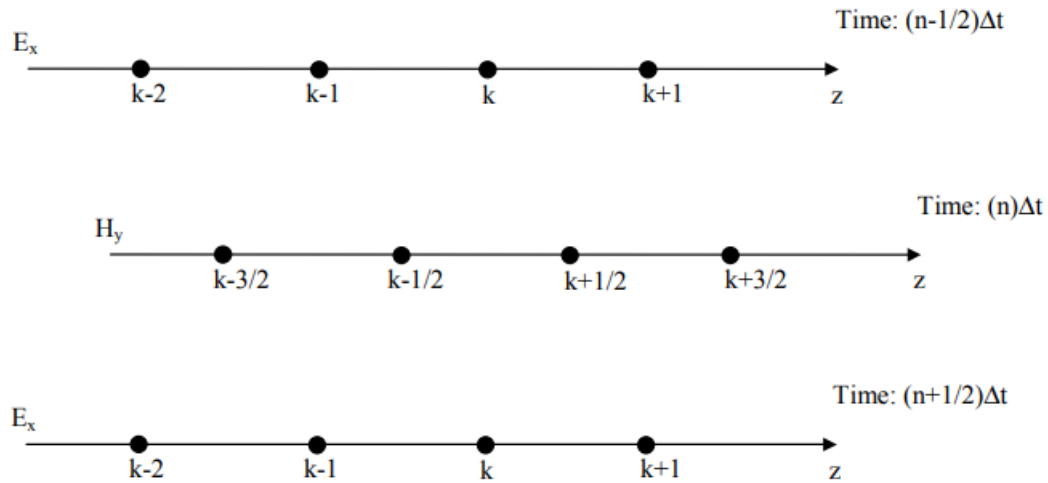


Figure 29 : Le schéma unidimensionnel de Yee pour le calcul des champs EM dans l'espace et le temps.

Finalement les équations FDTD explicites peuvent être dérivées de (19) et (20) pour donner les résultats suivants :

$$E_x^{n+1/2}(k) = E_x^{n-1/2}(k) + \frac{\Delta t}{\epsilon_0 \Delta z} (H_y^n(k-1/2) - H_y^n(k+1/2)) \quad (21)$$

$$H_y^{n+1}(k+1) = H_y^n(k+1/2) + \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta z} (E_x^{n+1/2}(k) - E_x^{n+1/2}(k+1)) \quad (22)$$

Afin d'éviter les problèmes de calcul dus aux amplitudes très différentes des champs E et H, Taflove [229] a introduit une normalisation du champ E :

$$\tilde{E} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E \quad (23)$$

Les équations (20) et (21), en adoptant cette substitution et en abandonnant le symbole "~" à partir de maintenant, deviennent :

$$E_x^{n+1/2}(k) = E_x^{n-1/2}(k) + \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \frac{\Delta t}{\Delta z} (H_y^n(k-1/2) - H_y^n(k+1/2)) \quad (24)$$

$$H_y^{n+1}(k+1/2) = H_y^n(k+1/2) + \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \frac{\Delta t}{\Delta z} (E_x^{n+1/2}(k) - E_x^{n+1/2}(k+1)) \quad (25)$$

III.3.2. Stabilité du calcul

Afin d'assurer la stabilité du calcul il est nécessaire de respecter certaines conditions liées à au pas spatial et au pas temporel à choisir.

Le premier paramètre à choisir est généralement la résolution Δz . Il a été vérifié qu'au moins 10 cellules par longueur d'onde sont nécessaires pour assurer une représentation adéquate. La longueur d'onde à considérer est la plus petite longueur d'onde de la simulation.

Une fois la taille de la cellule choisie, le pas de temps est également choisi en fonction de considérations de stabilité. Pour des raisons de stabilité, une composante de champ ne peut pas se propager de plus d'une taille de cellule dans le pas de temps Δt . Cela signifie que :

$$\Delta t \leq \frac{\Delta z}{c_0} \quad (26)$$

Avec c_0 la vitesse de la lumière.

Il s'agit de la condition de stabilité pour les problèmes unidimensionnels. En généralisant, cette condition de stabilité devient :

$$\Delta t \leq \frac{\Delta z}{c_0 \sqrt{d}} \quad (27)$$

avec $d=1, 2$, ou 3 pour les problèmes à une, deux ou trois dimensions, respectivement, et Δ la plus petite taille de cellule.

Un choix courant pour Δt (dans les problèmes à une, deux ou trois dimensions) peut être donné de la façon suivante :

$$\Delta t = \frac{\Delta}{2c_0} \quad (28)$$

Par ailleurs la simulation prend fin si un des deux critères de convergence suivants est atteint, [55]:

- ✚ Dans le cas où le champ E et H sont invariants dans le temps et suivant la dérivée du champ en tout point → Critère de convergence
- ✚ La convergence est obtenue si en intégrant le champ contenu dans la zone simulée, l'intégrale tend vers zéro (cela signifie que toutes les ondes ont été absorbées, transmises ou réfléchies) → Critère de convergence.

La simulation est considérée comme correctement terminée si un de ces deux critères de convergence est atteint.

- ✚ Par contre lorsque l'intégrale du champ électromagnétique contenu dans la zone de simulation tend vers l'infini la convergence n'est pas obtenue → Critère de divergence.

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

- ✚ De plus le calcul peut prendre fin quand la durée maximale dédiée à la simulation est atteinte avant qu'un des critères ci-dessus soit atteint. On considère alors que la simulation est incomplète. → Critère d'arrêt.

III.4. Modélisation de l'électrode ZAZ

III.4.1. Paramètres numériques de l'électrode ZAZ utilisée

L'électrode ZAZ a été modélisée selon la structure décrite dans la **Figure 30.a**. Nous avons modélisé le substrat avec du verre de silice (SiO_2). Les indices optiques utilisés pour modéliser le ZnO, et les AgNWs ont été extraits des références [230] et [223] respectivement. Les **Figure 30.b** ; 5.c ; 5.d montrent les indices de réfraction réels (n) et imaginaire (k) du SiO_2 , du ZnO et des AgNWs respectivement. Le SiO_2 est caractérisé par un indice optique réel quasiment constant égale à 1.46 et une partie imaginaire nulle dans le spectre visible. Tous les matériaux utilisés dans cette configuration ont été choisis afin d'assurer le passage des photons pour atteindre la couche active. De ce fait, ils sont tous transparents à la lumière visible excepté les AgNWs qui, individuellement réfléchissent la lumière visible mais lorsqu'ils sont déposés pour former une électrode ZAZ, ils présentent une transmission élevée comme nous l'avons vu dans le chapitre II.

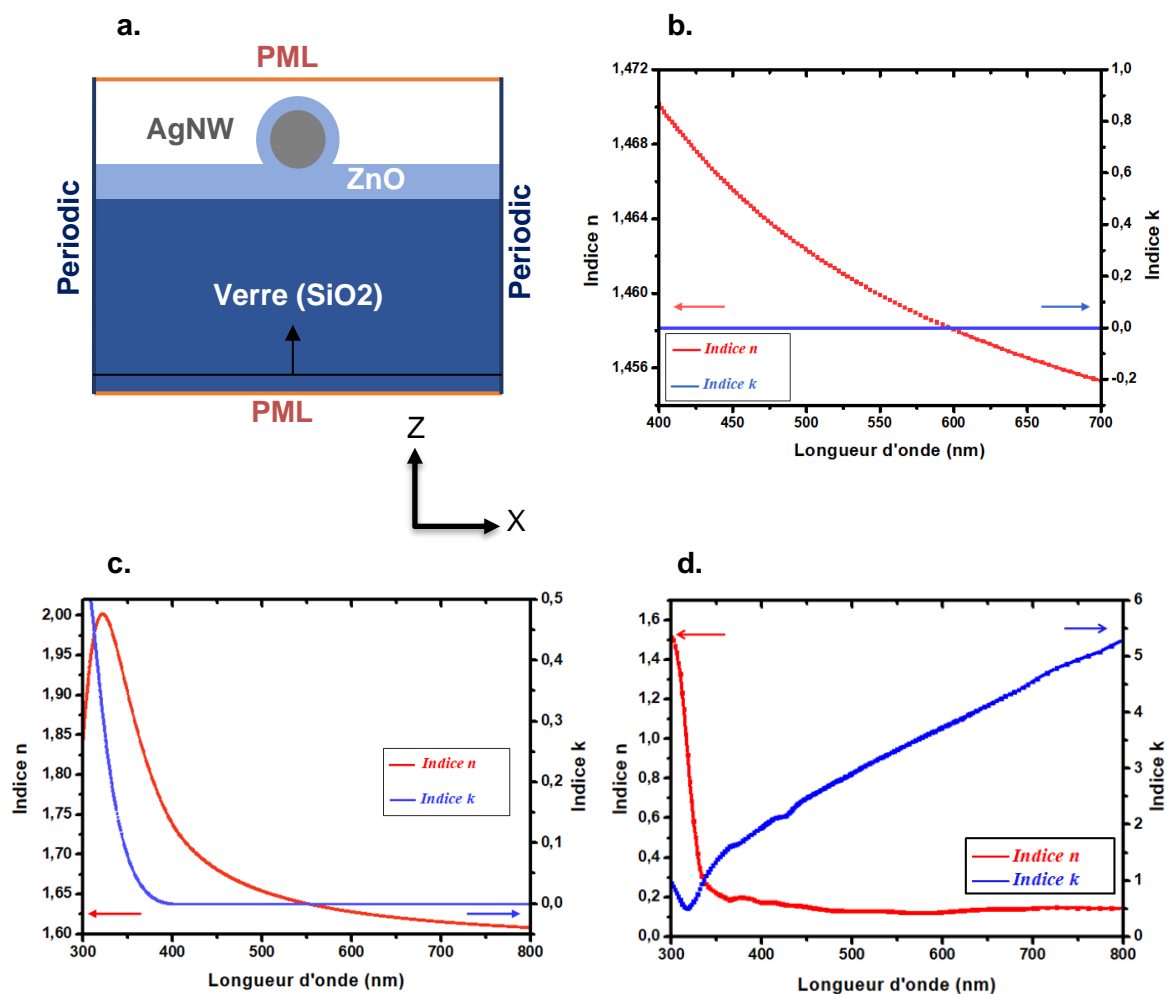


Figure 30 : a. Structure du modèle numérique de l'électrode ZAZ et les conditions limites ; indices optiques de : b. SiO₂ ; c. ZnO ; d. AgNWs [55].

Toutes nos simulations sont réalisées en trois dimensions. La zone de simulation est délimitée par des conditions limites PML (Perfect Matched Layer) suivant l'axe z, Periodic suivant l'axe x et Bloch suivant l'axe y. Le maillage spatial est de 0.25 nm minimum et le maillage temporel est de 3.36×10^{-18} s. Le milieu environnant est l'air et la source d'illumination est constituée de deux ondes planes polychromatiques polarisées à 90° l'une de l'autre, l'objectif étant d'obtenir un éclairage non-polarisé. Différents moniteurs ont été introduits dans la simulation afin d'observer la transmission et la répartition spatiale du champ électrique autour des AgNWs.

III.4.2. Modélisation d'une électrode ZAZ avec un seul nanofil d'argent

Dans cette partie, nous étudions la résonance plasmonique autour d'un seul nanofil d'argent afin d'observer le comportement du champ électrique en fonction du milieu environnant. Les conditions limites ainsi que les autres paramètres de simulations restent inchangés. Le diamètre des nanofils d'argent est de 35 nm, ce qui correspond approximativement au diamètre des AgNWs utilisés expérimentalement. La couche inférieure de nanoparticules de ZnO (20 nm) est localisée en dessous du AgNW et la couche supérieure est modélisée par l'anneau autour du AgNW avec un diamètre supérieur égal à 45 nm (**Figure 31.a.**).

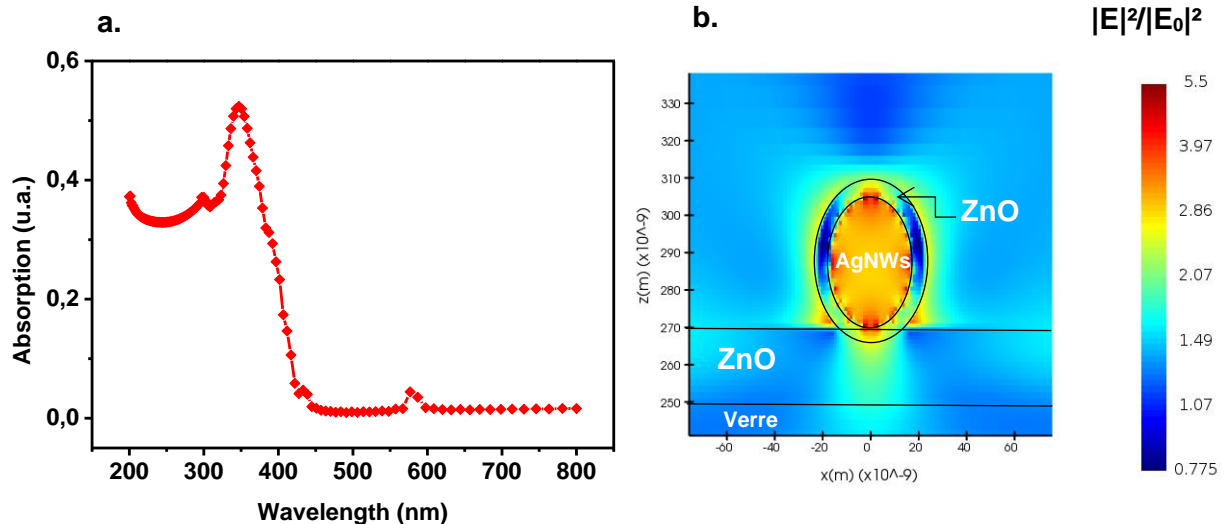


Figure 31 : a. Absorption de l'électrode ZAZ modélisée ; b. Répartition spatiale du module au carré du champ électrique autour du AgNW au pic d'absorption (347 nm)

Nous avons représenté **Figure 31.a**, l'absorption de l'électrode ZAZ, on note un pic d'absorption situé autour de 347 nm ; le champ électrique résultant est représenté **Figure 31.b**. On observe que le champ localisé à l'intérieur du AgNW est intense dû à l'absorption du nanofil à la longueur d'onde choisie. Une forte intensité du champ électrique est notée à l'interface AgNW/ZnO compte tenu de la différence de permittivité entre les deux matériaux. Son rayonnement s'étend sur une longueur d'environ 30 nm à partir de l'interface du AgNW et se répartit dans l'air. La couche de ZnO semble favoriser la propagation du plasmon dans l'air car le champ électrique y est plus intense que dans le ZnO. Cet effet est particulièrement intéressant et permettra de profiter de ce plasmon de surface dans la couche active qui remplira cet espace.

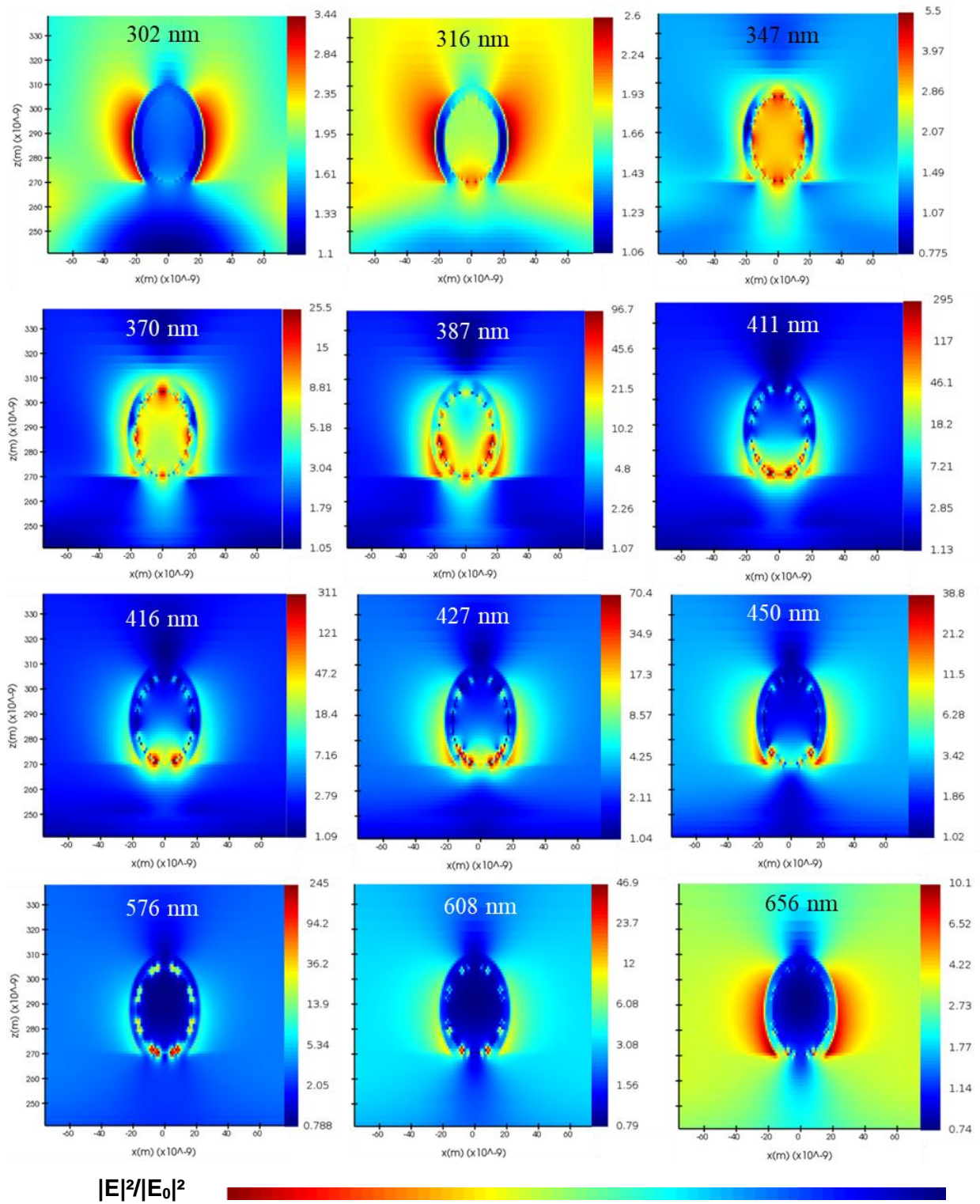


Figure 32 : Répartition spatiale du champ électrique d'une section de nanofil d'argent pour différentes longueurs d'ondes.

D'après nos résultats de simulation illustrés dans la **Figure 30**, le mode de résonance plasmonique privilégié dans cette configuration est le LSPR. Le champ électrique est réparti autour de la section du nanofil d'argent. À 302 nm, le champ électrique prend la forme de deux lobes positionnés de part et d'autre du nanofil d'argent dirigé vers l'air, sous l'influence du substrat. Ces lobes montrent une forte présence de la diffusion en comparaison de la résonance plasmonique. Ce rayonnement est très similaire à celui observé avec une sphère métallique comme il a été démontré dans plusieurs travaux de recherche [231]. Ce champ électrique est certes localisé autour du AgNW mais son amplitude est très faible à cette longueur d'onde. À 316 nm, le champ électrique atteint des distances plus importantes à la verticale mais son intensité reste encore très faible. Une partie du champ électrique commence à être absorbée par le AgNW.

À 347 nm, correspondant au pic d'absorption du AgNW, une importante partie du champ électrique reste confinée à l'intérieur du AgNW avec une forte concentration à l'interface AgNW/ZnO comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe ci-dessus. Le rayonnement est quasiment uniforme autour du AgNW avec des intensités faibles mais supérieures à celle observées avant la longueur d'onde d'absorption. On constate une forte localisation du champ ce qui signifie une forte proportion de la résonance plasmonique.

Au-delà de 347 nm, nous constatons une augmentation significative du champ électrique jusqu'à 608 nm. C'est ainsi qu'à 416 nm nous relevons l'intensité maximale du champ électrique (311 V.m^{-1}). La distribution du champ électrique change de forme en fonction de la longueur d'onde. Ceci s'explique par le fait que l'interaction de la lumière avec l'argent est fortement liée à la longueur d'onde. Pour des longueurs d'onde comprise entre 347 et 387 nm, la distribution du champ est quasiment uniforme au tour du AgNWs. Cependant pour des longueurs d'onde supérieures à 387 nm, nous notons une répartition de plus en plus localisée vers la partie inférieure du AgNW. Les points d'intensité forte qu'on appelle également " hotspot " qui sont localisés à l'interface AgNW/ZnO et traduisent un confinement local très intense du champ électrique de l'ordre de plusieurs centaines de V.m^{-1} à certaines longueurs d'ondes.

L'ensemble de ces phénomènes d'exaltation du champ électrique contribue à augmenter l'absorption de la couche active d'une cellule solaire organique sur un spectre large de longueur d'onde tant que le champ est présent au-delà du ZnO.

Nous venons de voir le comportement du champ électrique sur la section d'un AgNW et le mode de résonance plasmonique associé. Nous allons à présent étudier la distribution du champ électrique sur la partie longitudinale du AgNW.

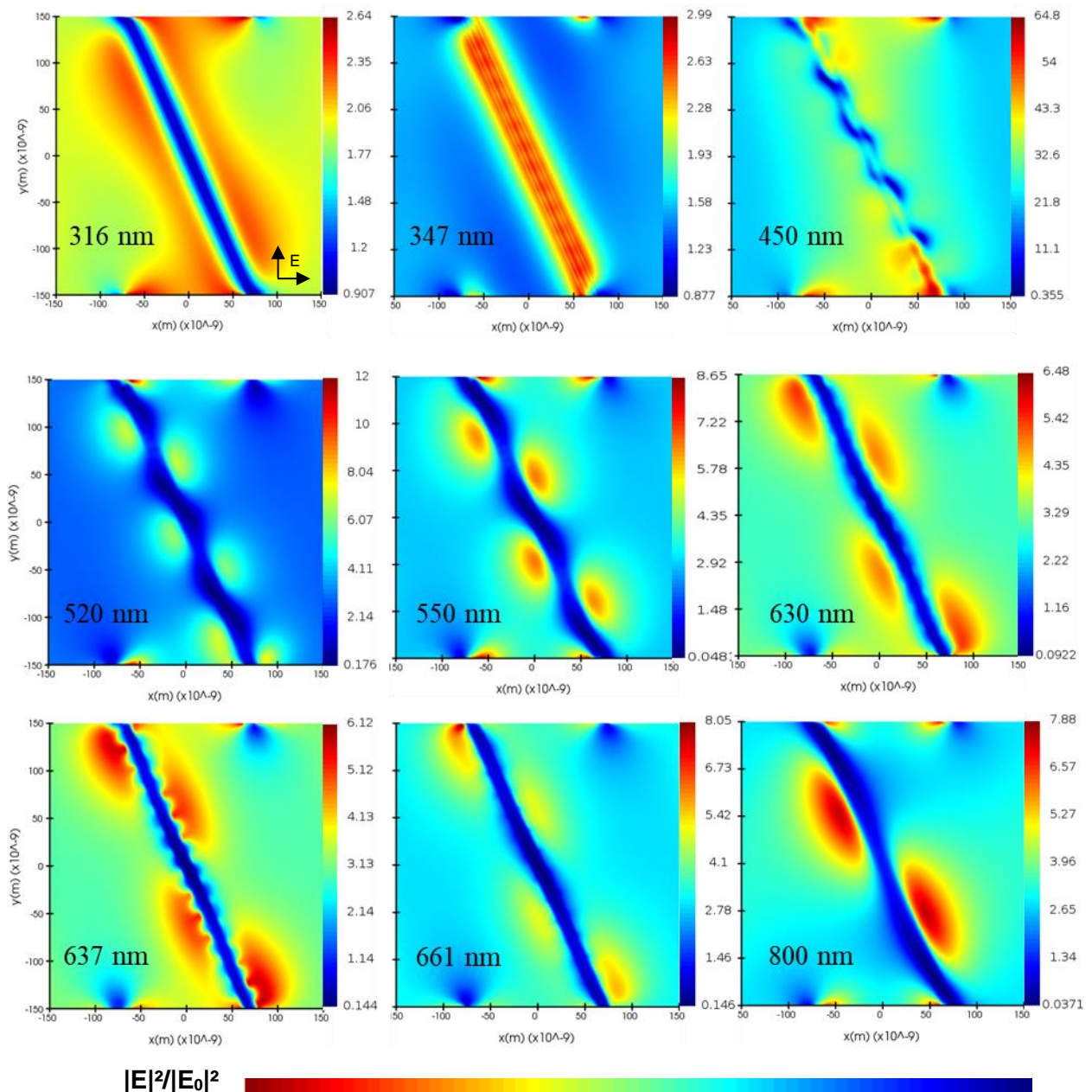


Figure 33 : Répartition longitudinale du champ électrique 10 nm au-dessus du nanofil d'argent pour différentes longueurs d'ondes. La polarisation des 2 sources onde-plane est présentée en bas à gauche de la première figure. Elle permet de mieux comprendre la résultante « diagonale » représentant le sens des exaltations observées.

La **Figure 33** illustre la distribution longitudinale du champ électrique. En dessous de la longueur d'onde d'absorption, l'intensité du champ électrique est très faible comme nous l'avons remarqué avec le mode LSPR. Au pic d'absorption, le champ électrique est confiné uniquement dans le AgNW et tout autour.

Dans la suite de cette partie, nous élaborons une hypothèse explicative relative à l'interprétation de la répartition du champ électrique le long du nanofil d'argent.

À 450 nm, nous observons une onde qui se propage tout au long du AgNW avec une forte intensité. Nous supposons qu'il s'agit du mode guide d'onde. Ce mode apparaît à l'interface

métal diélectrique et il est noté dans nos structures avec une géométrie cylindrique. Ceci explique également la raison pour laquelle nous observons un fort confinement du champ électrique dans la partie inférieure du AgNWs lorsque nous observons sa section (**Figure 36**). À 520 nm, ce mode continue de se propager avec une fréquence différente et une intensité plus faible mais répartie de manière uniforme. Nous obtenons le même comportement pour la longueur d'onde à 550 nm.

À partir de 630 nm, il se forme un champ électrique autour du AgNW avec des longueurs d'onde plus petites se superposant au mode guide. Il s'agit d'un mode SPP (**Figure 37**) car la forme des ondes (visible à 637 nm) correspond à la propagation du mode SPP comme illustré sur la **Figure 34**. De plus, les AgNW sont enrobés et en contact avec le ZnO, ce qui peut être assimilée à la configuration Otto, comme nous l'avons vu dans le paragraphe III.2.3.2., rendant possible la condition de réflexion totale atténuée (ATR) en vue d'exciter optiquement le mode SPP dans des positions très restreintes. Étant donné que le mode de propagation (guide d'onde) et les modes d'excitation (LSPR et SPP) sont superposés, il est complexe de distinguer le pic d'intensité du champ électrique lié à l'excitation. Cependant nous notons un impact positif de ces modes car les zones de faibles intensités de champ électrique, lorsque le mode guide d'onde se propage seul, ne le sont plus en présence du mode SPP.

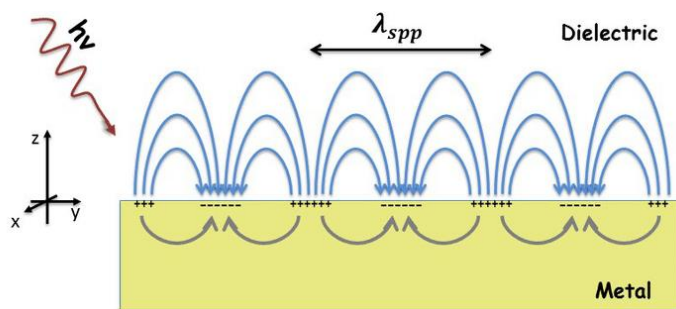


Figure 34 : Diagrammes schématiques illustrant un polariton de plasmon de surface [232]

Le mode guide d'onde continue sa propagation jusqu'à 800 nm avec des longueurs d'onde croissantes au fur et à mesure qu'on s'éloigne du pic d'absorption.

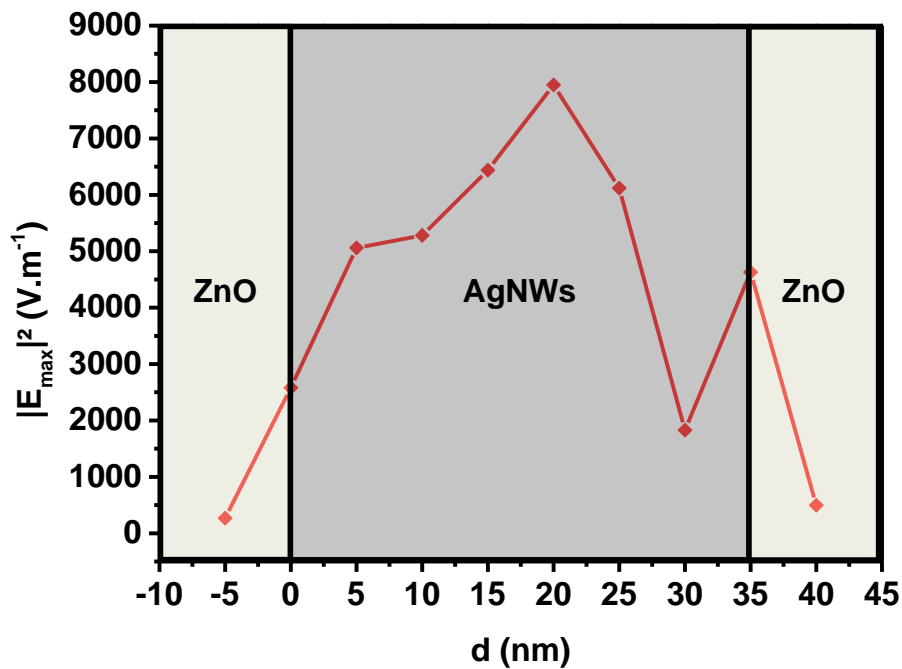


Figure 35 : Variation du champ électrique en fonction de la distance d entre le point d'observation et l'interface AgNW/ZnO ($d=0$). Le point d'observation est localisé au centre du AgNWs puis par translation verticale, nous arrivons à le déplacer vers bas ou vers haut faisant ainsi varier la distance d

La **Figure 35** illustre le comportement du champ électrique en fonction de la distance entre l'interface AgNW/ZnO et le moniteur. En faisant varier la position du moniteur jusqu'à 40 nm, nous remarquons une certaine augmentation du champ électrique qui atteint sa valeur maximale à environ 20 nm au-dessus de l'interface. Ceci semble être en accord avec notre hypothèse relative à la propagation des modes SPP et guide d'onde car, conformément à la configuration Otto, la distance entre le diélectrique et le métal est de quelques dizaines de nanomètres ; dans notre cas, cette distance est de 20 nm.

Pour résumer, nous avons démontré que pour un nanofil d'argent, plusieurs modes de résonance plasmonique peuvent avoir lieu. Chacun de ces modes peut avoir son propre pic d'intensité du champ électrique ; c'est ainsi que le mode LSPR présente un pic à 416 nm et le mode guidé d'onde à 450 nm. De plus, le mode SPP se superpose au mode guide d'onde permettant une meilleure répartition du champ électrique.

III.4.3. Modélisation d'une électrode ZAZ avec plusieurs nanofils d'argent

Le but de cette étude numérique est d'essayer de proposer un modèle numérique de l'électrode ZAZ se rapprochant de celui de l'électrode ZAZ expérimentale afin de mettre en évidence la résonance plasmonique. Pour ce faire, nous avons utilisé un script permettant de générer un réseau semi-aléatoire de nanofils d'argents recouverts de ZnO.

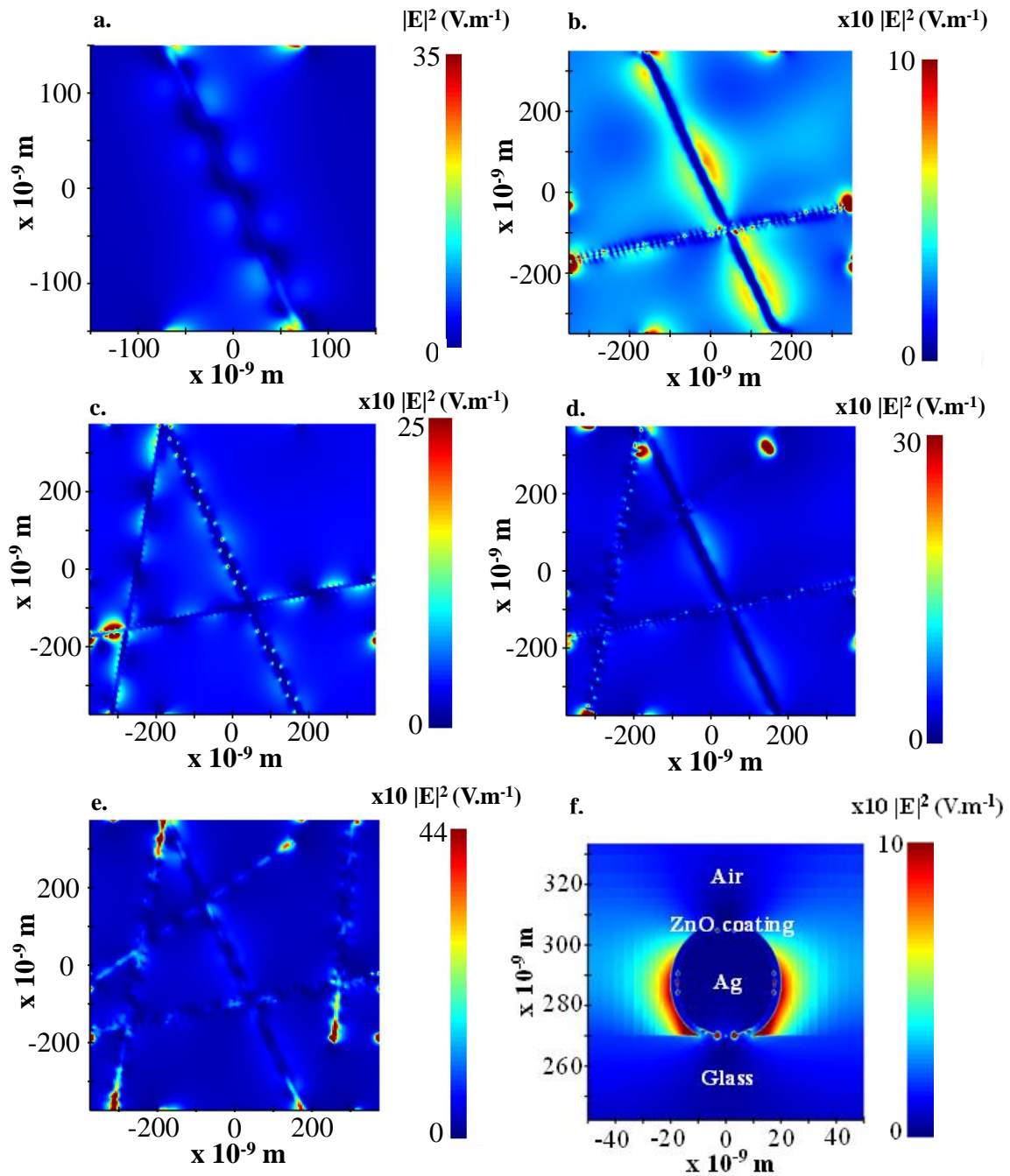


Figure 36 : Répartition du champ électrique d'une électrode ZAZ composée de : a. un AgNW ; b. deux AgNWs ; c. trois AgNWs ; d. quatre AgNWs ; e. 5 AgNWs. f. distribution du champ électrique sur la section d'un AgNW. La longueur d'onde à laquelle le champ est observé est de 454 nm, le moniteur se trouvant à une distance de 10 nm au-dessus des AgNWs.

La structure du modèle numérique se rapprochant le plus d'une électrode ZAZ expérimentale est celle avec cinq AgNWs. Le champ électrique est maximum pour 454 nm.

Notre hypothèse sur les deux modes de propagations du plasmon (SPP et guide d'onde) se vérifie sur plusieurs AgNWs également. Par exemple, sur la **Figure 36.b.** nous relevons les deux modes de propagations, le nanofil légèrement vertical montre la propagation du mode guide d'onde tandis que le nanofil légèrement horizontal montre la superposition des deux modes de propagation. Nous avons vu, dans le paragraphe III.2.2.2., que le mode guide

d'onde est indépendant de la polarisation et de l'angle d'incidence, c'est une des raisons pour laquelle nous le remarquons sur les AgNWs indépendamment de la longueur d'onde.

Sur les **Figure 36.c.**, d., et e., la propagation du champ électrique autour des nanofils d'argent diffère à chaque intersection AgNW/AgNW. A certaine intersection, nous constatons des zones de faible intensité électrique, alors que sur d'autres intersection, nous notons à des zones de très forte intensité. Ceci s'explique par les interférences des ondes électriques issues de la résonance plasmonique. Au niveau des intersection à faible intensité du champ électrique, les interférences avec les ondes issues de différents AgNWs sont destructives, alors que dans des zones d'intersection à forte intensité de champ électrique, les interférences sont plutôt constructives.

La **Figure 36.f.** illustre la distribution du champ électrique lié au mode LSPR. Une forte intensité de champ électrique est localisée de part et d'autre du AgNW comme nous avons eu à en discuter précédemment. Ce mode est clairement perceptible au bout des AgNWs où on observe un fort confinement du champ électrique (**Figure 36.d, e.**).

L'existence simultanée de ces différents modes de propagation du plasmon est très intéressante pour des cellules solaires organique car cela permettrait d'augmenter leur absorption sans pour autant augmenter l'épaisseur de la couche active.

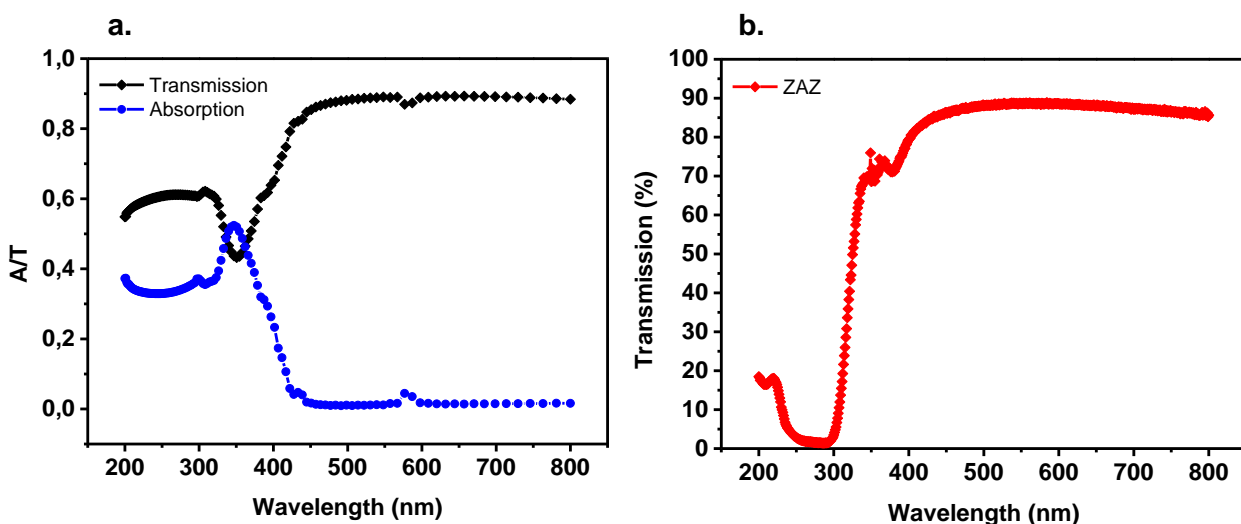


Figure 37 : a. Courbes d'absorption et de transmission d'une électrode ZAZ modélisée avec 5 AgNWs ; b. courbe de transmission d'une électrode ZAZ expérimentale.

Par ailleurs, en comparant la transmission de l'électrode ZAZ ainsi modélisée avec celle de l'électrode expérimentale (**Figure 37**), nous constatons une similitude entre les deux courbes sur une partie importante du spectre visible (450 à 800 nm). Cependant une différence d'amplitude est observée en dessous de 450 nm cela est dû principalement l'absorption de notre substrat en verre qui n'est pas du pur SiO₂ (la fréquence de coupure d'un verre dépend de sa composition) et à la densité de AgNWs présents dans l'électrode ZAZ expérimentale qui peut être différente de celle modélisée numériquement.

Pour soutenir l'ensemble de ces hypothèses, des simulations sur la diffusion de la lumière sont données dans la partie Annexe1.1 de ce manuscrit.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé le concept de la résonance plasmonique. Il existe principalement quatre modes : la LSPR, la SPP le mode guide d'onde et le mode cavité photonique. Ces modes peuvent être classés en mode propagatifs et non propagatifs. La SPP et le guide d'onde sont classés dans les modes propagatifs tandis que la LSPR et la cavité photonique sont classés dans les modes non propagatifs. En considérant la configuration d'une électrode ZAZ le mode cavité photonique ne peut pas être excité compte tenu de la géométrie des AgNWs utilisés.

Afin d'observer la répartition du champ électrique résultant de la résonance plasmonique, nous avons utilisé la méthode FDTD à travers le logiciel Lumerical FDTD. Ceci nous a permis de visualiser la distribution spatiale du champ électrique sur la section d'un AgNW et tout au long de ce dernier. L'excitation du mode LSPR est une évidence avec un confinement important du champ électrique autour de la section du AgNW. La répartition du champ électrique le long des AgNWs a révélé la présence de différentes ondes à certaines longueurs d'onde. Nous avons émis l'hypothèse selon laquelle une superposition des mode SPP et guide d'onde est la cause des fluctuations du champ électrique observé pour certaines longueurs d'onde.

L'ensemble de ces mécanismes liés à la résonance plasmonique présente un intérêt majeur pour une intégration dans des cellules solaires organiques afin d'augmenter leurs performances photovoltaïques.

Chapitre IV. Intégration des électrodes à base de nanofils d'argent dans des cellules solaires organiques

IV.1. Introduction

L'un des objectifs de cette thèse est de proposer une électrode performante à base de nanofils d'argent afin de remplacer l'électrode classique d'ITO dans les cellules solaires organiques. En effet, ces dernières années, les cellules solaires organiques (OSC) ont suscité un fort engouement dans la communauté scientifique en raison de leurs avantages : bas coût, flexibles, facilement intégrables, et non toxiques [233], [234]. C'est ainsi que leur rendement est passé de 10% en 2012 à plus de 20% en 2022 [22], [234], [235]. Cependant, en raison de la mobilité relativement faible (de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) des porteurs et de la courte longueur de diffusion dans la plupart des semi-conducteurs organiques [194], la couche active des OSC doit être mince dans la plupart des cas, c'est-à-dire d'environ 100 nm. Cette caractéristique permet de faciliter la diffusion et l'extraction des porteurs de charge [195].

Depuis plusieurs décennies, l'électrode transparente couramment utilisée pour les OSC est l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), en raison de sa haute transparence dans le domaine visible et de sa conductivité élevée [48]. Cependant, la fabrication d'électrode à base d'ITO est souvent réalisée sous vide et à haute température [236]. De plus, l'indium est un matériau rare, difficile à extraire et surtout en voie de disparition, d'où la nécessité de lui trouver une alternative.

Les électrodes ZAZ que nous avons développé dans les chapitres précédents sont une alternative prometteuse en raison de leurs excellentes propriétés optiques, électriques et mécaniques. Cette architecture possède l'avantage de pouvoir jouer sur les épaisseurs des couches afin d'accorder la résonance plasmonique de la couche métallique au spectre d'absorption de la cellule solaire. En outre, la résonance plasmonique de surface liée aux nanofils d'argent peut augmenter l'absorption de la couche active comme nous l'avons évoqué dans le chapitre III. Ainsi, elle permet d'augmenter le rendement des OSC grâce à une transmission optimale dans le domaine d'absorption de la couche active.

Ce chapitre présente, d'une part, un procédé de fabrication et d'optimisation de cellules solaires organiques à base de poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)] PCE12 (ou PBDB-T) : 3,9-bis(2-méthylène-(3-(1,1-dicyanométhylène)-indanone))-5,5,11,11-tétrakis(4-hexylphényl)-dithiéno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophène ITIC et de copolymères di-fluorés PF2 : ester méthylique de l'acide [6,6]-Phényl-C71-butyrique PC71BM (appelé aussi PC70BM) [237] et d'autre part, l'intégration des électrodes ZAZ dans ces cellules solaires organiques. Nous allons voir en détails les effets des nanofils d'argent sur les performances globales des dispositifs réalisés.

IV.2. Procédé de fabrication de cellule solaires organiques à base de PCE12:ITIC

IV.2.1. Architecture de la cellule solaire

Le PCE12 est l'un des polymères donneurs les plus performants pour les OPV, avec une efficacité certifiée proche de 11 % [238]. Cette efficacité a été obtenue lorsque le PCE12 a été utilisé avec l'ITIC comme accepteur dans une architecture inversée. Ce système interpénétré présente également une excellente stabilité thermique, ce qui fait de cette combinaison un bon

candidat pour la réalisation de cellules solaires organiques performantes et stable dans le temps.

La **Figure 38** illustre la structure moléculaire des matériaux donneurs et accepteurs, l'empilement des couches constituant le dispositif global ainsi que les niveaux d'énergie associés aux matériaux utilisés.

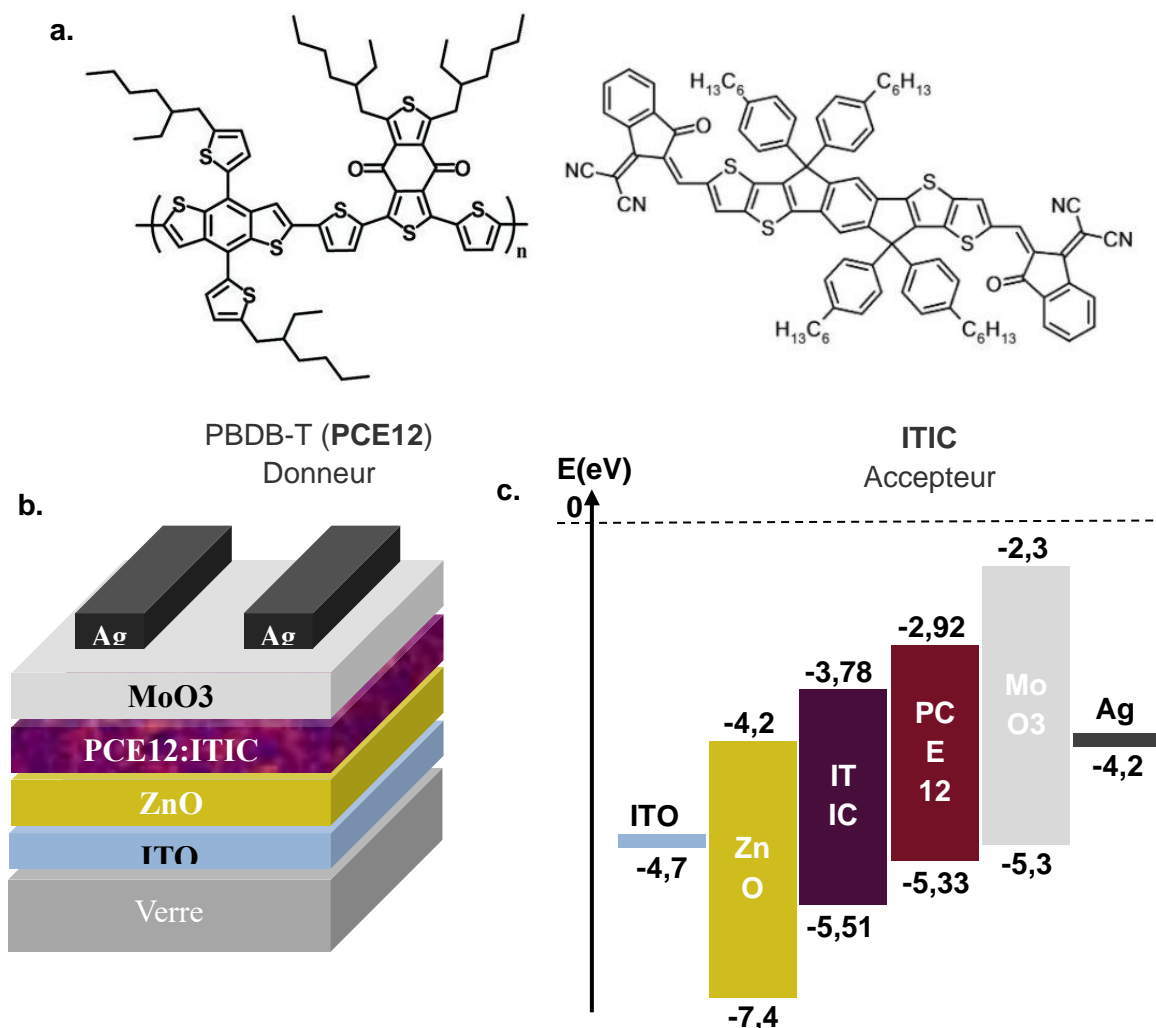


Figure 38 : a. Structure moléculaire du PCE12 et de l'ITIC, b. structure de la cellule solaire avec les différentes couches d'interface, c. niveau d'énergie des matériaux utilisés dans le dispositif [238]

Nous pouvons remarquer que les niveaux d'énergie du PCE12 et de l'ITIC sont favorables à un transfert de charges vers leur électrode respective. En effet, lorsque les excitons seront générés dans le matériau donneur (PCE12) ils vont diffuser jusqu'à l'interface donneur-accepteur où ils seront séparés en électrons et trous. Les électrons passeront par le matériau accepteur (ITIC) puis par la couche de transport d'électron et de blocage de trous (ZnO) pour arriver sur la cathode (ITO). Les trous, quant à eux, passeront par le PCE12 puis la couche de transport des trous et de blocage des électrons (MoO3 (trioxyde de molybdène)) pour arriver sur l'anode (Ag).

IV.2.2. Fabrication du dispositif

La première étape dans la fabrication du dispositif consiste à graver les substrats afin de leur donner une configuration adaptée (un ou deux pixels). Nous utilisons de l'acide chlorhydrique (HCl) mélangé à 50% avec de l'eau pour cette étape de gravure.

Une fois la gravure faite, nous procédons au nettoyage des substrats. Cette étape consiste à placer les substrats dans un bûcher contenant de l'acétone et à mettre l'ensemble dans un bac ultrason pendant 10 minutes. Nous répétons la même procédure en utilisant de l'éthanol et de l'isopropanol avec une étape intermédiaire de séchage à l'azote. Après cela, nous traitons la surface des échantillons sous UV Ozone (UV-O₃) pendant 10 minutes.

L'étape suivante consiste à déposer la couche de transport d'électron à base de nanoparticules de ZnO. Cette dernière est déposée par spin coating avec une vitesse de 5000 RPM, une accélération de 1000 RPM/s et un temps d'exécution de 50 s. L'épaisseur de la couche déposée est d'environ 30 nm. Après, l'échantillon est déposé sur une plaque chauffante pour opérer un recuit thermique à 130°C pendant 10 minutes afin d'évaporer le solvant résiduel.

Par la suite, les échantillons sont introduits dans une boîte à gants pour déposer la couche active à base de PCE12:ITIC. La procédure de préparation de la couche active sera détaillée ultérieurement dans ce chapitre. La technique de dépôt reste la même que celle utilisée précédemment. L'épaisseur optimale est autour de 100 nm [238]–[240]. L'étape suivante consiste à graver la couche active en utilisant un coton tige imbibé dans du chlorobenzène (CBZ) en vue d'enlever la couche active au niveau des contacts électriques.

L'ensemble est ensuite mis dans un évaporateur sous-vide pour déposer 7 nm de MoO₃ et 100 nm d'Argent. Avant de procéder au dépôt de ces deux couches, il est important de laisser les échantillons sous vide pendant 12h minimum afin d'enlever les solvants résiduels [241]. Après l'évaporation de l'électrode supérieure, les dispositifs sont laissés 15 minutes sous vide dans l'évaporateur avant de procéder aux caractérisations. Cette étape permet le refroidissement de la chambre sous vide avant de sortir les échantillons de l'évaporateur.

Ceci est une brève description du procédé de fabrication de nos cellules solaires à base de PCE12:ITIC. À présent, nous allons détailler les paramètres de la couche active à optimiser.

IV.2.2.1. Préparation de la couche active

La préparation de la couche active requiert le mélange des deux matériaux donneur et accepteur : le PCE12 et l'ITIC issus du commerce et référencés dans le **Tableau 9**. La recette de référence sur laquelle nous nous sommes appuyées pour élaborer notre solution, a été proposée par l'équipe de Jörg Ackermann [242].

La préparation de la solution s'effectue de la manière suivante :

- ✚ Prélever 1 ml de chlorobenzène et l'introduire dans un flacon ambré contenant un barreau aimanté.
- ✚ Rajouter **1% de 1,8 diodooctane (DIO soit 10 µl)** au 1 ml de chlorobenzène (CB) prélevé précédemment.

- ✚ Déposer le flacon sur un agitateur magnétique.
- ✚ Introduire 10 mg de PCE12 dans un flacon ambré contenant un barreau aimanté. Même manipulation pour l'ITIC.
- ✚ Prélever 500 µl de CB+DIO puis les injecter dans le flacon contenant le PCE12. Même manip pour l'ITIC.
- ✚ Placer les deux flacons sur l'agitateur magnétique pendant 15 min à **50°C**.
- ✚ Mélanger les deux solutions, puis laisser tourner toute la nuit sur l'agitateur magnétique à **50°C**.

Matériau	Fournisseur	Référence	Désignation
ZnO	GENESINK	Helios ETL Jet	ZnO 1%w. semi conductive ink for inkjet printing
PCE12	Ossila	M1001A2	PBDB-T (PCE12) - Mw = 142,718 PDI = 2.4
ITIC	Ossila	M1101	ITIC
MoO3	Sigma-Aldrich	MoO3 MW : 143.94 g/mol	Molybdenum (VI) oxide ACS reagent ≥ 99.5% Molybdenum trioxide
Ag	Goodfellow	AG005150/27	Ag 99.99% de pureté

Tableau 9 : Référence des produits commerciaux utilisés

IV.2.2.2. Dépôt de la couche active et réalisation d'un dispositif complet

La solution ainsi préparée est déposée par spin coating pour former la couche active du dispositif en film mince.

Les paramètres de dépôt sont donnés dans le Tableau 10 ci-dessous :

Echantillon	Vitesse (RPM)	Accélération (RPM/s)	Temps (s)	Epaisseur (nm)
1	2000	1000	50	130 ± 13
2	2500	1000	50	110 ± 14
3	3000	1000	50	99 ± 12
4	3500	1000	50	90 ± 15
5	4000	1000	50	56 ± 17
6	4500	1000	50	33 ± 15

7	5000	1000	50	30 ± 16
---	------	------	----	---------

Tableau 10 : Epaisseur de la couche active en fonction de dépôt

Nous avons fixé le temps et l'accélération et fait varier la vitesse de dépôt de 2000 RPM à 5000 RPM. L'épaisseur de la couche active varie de 130 nm pour 2000 RPM à 30 nm pour 5000 RPM. Une épaisseur de 100 nm peut être obtenue avec une vitesse moyenne autour de 3000 RPM en tenant compte des incertitudes qui sont de ± 10 nm. Après cela, nous avons réalisé des dispositifs complets pour différentes vitesses autour de 3000 RPM. Les performances photovoltaïques sont représentées dans le **Tableau 11**.

Epaisseur (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Facteur de forme (FF)	Rendement (%)
110 ± 14	0,92	10,16	0,63	5,96 ± 0,7
99 ± 12	0,91	10,74	0,62	6,11 ± 0,5
90 ± 15	0,92	12,93	0,64	7,63 ± 0,8
56 ± 17	0,90	7,92	0,61	4,35 ± 0,3

Tableau 11 : Performances photovoltaïques (PVs) de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC en fonction de l'épaisseur de la couche active. La surface active est de 0,179 cm².

Les résultats présentés dans le **Tableau 11** représente une moyenne de 11 échantillons par vitesse de dépôt.

Avec une vitesse de 3500 RPM (soit une épaisseur autour de 90-100 nm de PCE12:ITIC), nous avons obtenu des rendements de l'ordre de 7,6% grâce à des valeurs de densité de courant plus élevée. La

Figure 39 illustre bien cette observation car les paramètres Voc, Jsc et η atteignent leur maximum pour la vitesse de 3500 RPM. Le Voc reste constant indépendamment de la vitesse de dépôt car c'est une valeur intrinsèquement liée au niveau d'énergie des matériaux utilisés alors que le courant est lié à l'épaisseur de la couche active compte tenu de la longueur de diffusion des excitons dans ce type de couche active.

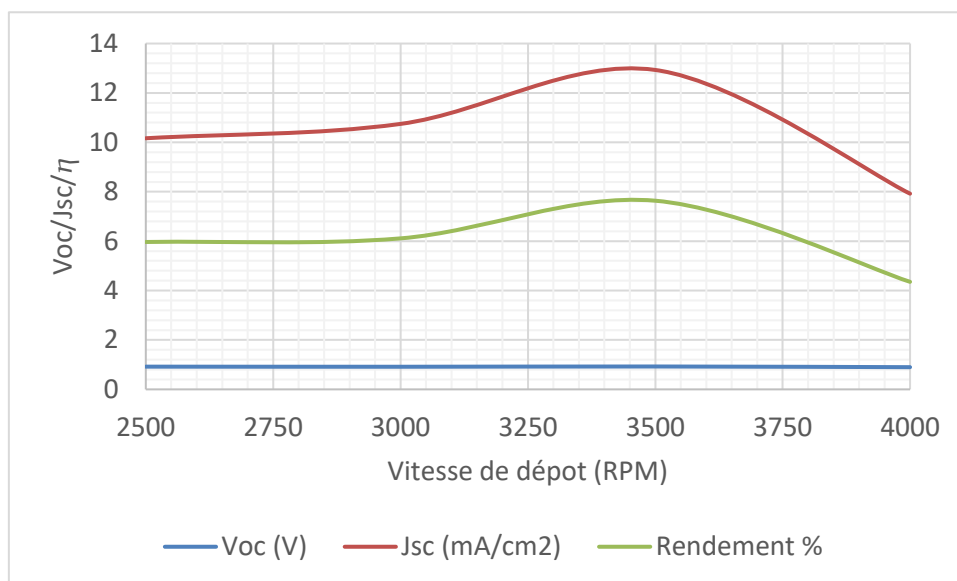


Figure 39 : Variation de la tension de circuit ouvert (Voc), du courant de court-circuit (Jsc) et du rendement (η) des dispositifs réalisés en fonction de la vitesse de dépôt.

L'état de l'art en terme de rendement d'un tel dispositif est de l'ordre de 10,75% [243]. Nous allons procéder, par la suite, à quelques ajustements au niveau de la préparation de la solution afin d'améliorer les rendements des cellules.

IV.2.2.3. Optimisation du dispositif

Nous proposons, comme premier changement, de modifier la proportion du diodooctane dans la solution :

- ✚ Prélever 1 ml du chlorobenzène et l'introduire dans un flacon ambré contenant un barreau aimanté.
- ✚ Rajouter **0.5% de 1.8 diodooctane (DIO soit 5 μ l)** au 1 ml de chlorobenzène (CB) prélevé précédemment.
- ✚ Déposer le flacon sur un agitateur magnétique.
- ✚ Introduire 10 mg de PCE12 dans un flacon ambré contenant un barreau aimanté. Même manipulation pour l'ITIC.
- ✚ Prélever 500 μ l de CB+DIO puis les injecter dans le flacon contenant le PCE12. Même manip pour l'ITIC.
- ✚ Placer les deux flacons sur l'agitateur magnétique pendant 15 min à **50°C**.
- ✚ Mélanger les deux solutions, puis laisser tourner toute la nuit sur l'agitateur magnétique à **50°C**.

L'épaisseur de la couche active reste inchangée par rapport au précédent protocole. Les performances photovoltaïques obtenues avec les dispositifs réalisés en utilisant moins de DIO sont les suivantes : Voc = 0.89 V, Jsc = 12.91 mA.cm⁻², FF = 0,68, et η = 7,87 %. Nous pouvons noter que le rendement est sensiblement du même ordre en divisant par deux la quantité de diodooctane rajouté dans la solution. Par contre, le FF est meilleur que celui

observé précédemment (0,68 contre 0,64). En effet, le DIO permet de favoriser le contrôle de la taille des domaines donneurs ou accepteurs d'électrons afin de trouver le bon équilibre entre la dissociation des excitons et le transport des porteurs de charge pour minimiser la recombinaison des charges et maximiser leur collecte [244]. Par la suite, nous allons conserver 0,5% de DIO et modifier la température :

- ✚ Prélever 1 ml du chlorobenzène et l'introduire dans un flacon ambré contenant un barreau aimanté.
- ✚ Rajouter **0.5% de 1.8 diodooctane (DIO soit 5 µl)** au 1 ml de chlorobenzène (CB) prélevé précédemment.
- ✚ Déposer le flacon sur un agitateur magnétique.
- ✚ Introduire 10 mg de PCE12 dans un flacon ambré contenant un barreau aimanté. Même manipulation pour l'ITIC.
- ✚ Prélever 500 µl de CB+DIO puis les injecter dans le flacon contenant le PCE12. Même manip pour l'ITIC.
- ✚ Placer les deux flacons sur l'agitateur magnétique pendant 15 min à **température ambiante**.
- ✚ Mélanger les deux solutions, puis laisser tourner toute la nuit (12h minimum) sur l'agitateur magnétique à **température ambiante**.

Pour cette nouvelle étude, la préparation de la solution s'est déroulée entièrement sous température ambiante. Les performances photovoltaïques obtenues sont les suivantes : $V_{oc} = 0,907$ V, $J_{sc} = 16,22$ mA.cm⁻², FF = 0,67, et $\eta = 9,81$ %. Le rendement a été fortement augmenté en raison du courant qui est passé de 13 mA/cm² à plus de 16 mA/cm²

Figure 40 illustre les courbes J(V) des cellules solaires étudiées précédemment. Par ailleurs, les courbes J(V) obtenues dans le noir montrent un faible courant de fuite avec une préparation effectuée à température ambiante (Figure 40.b.). D'après les résultats observés, utiliser 0.5% de DIO dans la solution préparée à température ambiante, donne de meilleurs résultats en termes de rendement. De manière générale, augmenter la température de la solution permet une meilleure miscibilité, les agrégats formés par le mélange donneur accepteur sont détruits pour une meilleure homogénéité de la solution. Dans le cas du PCE12:ITIC le mélange donneur accepteur présentait déjà une bonne homogénéité. Déposer la solution sur une plaque chauffante à 50°C pendant 24h minimum induit à une dégradation des matériaux organiques utilisés, ce qui conduit à un courant plus élevé avec la recette à température ambiante. Dans la suite de ce chapitre, nous allons utiliser cette dernière préparation afin d'intégrer les électrodes ZAZ.

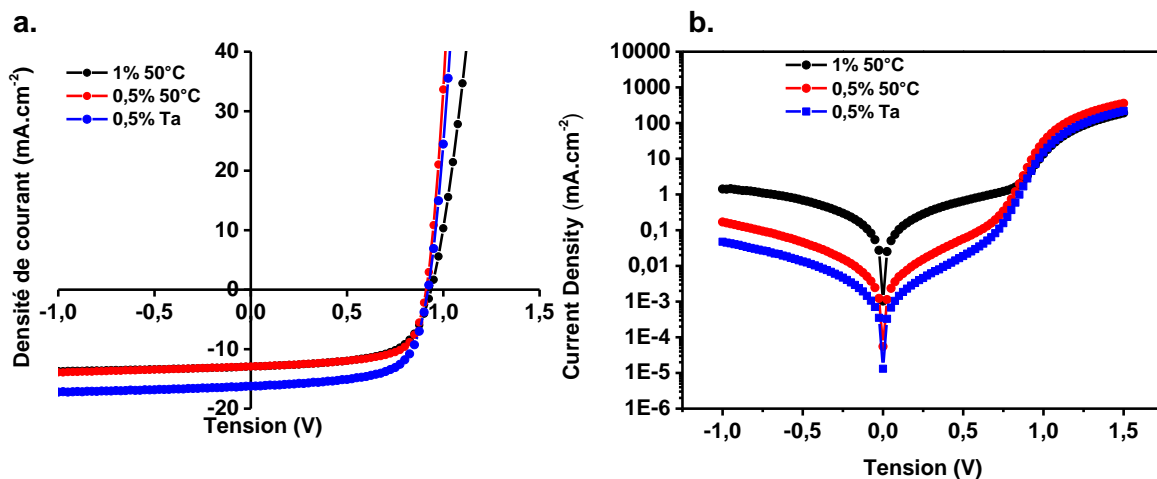


Figure 40 : Courbes J(V) des cellules solaires réalisées avec un pourcentage différent de DIO a. sous simulateur solaire, b. dans le noir.

IV.3. Intégration des électrodes ZAZ dans de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC

Pour rappel, les électrodes ZAZ dont nous avons étudié la fabrication et l'optimisation dans le chapitre II sont constituées d'une couche de 20 nm de nanoparticules de ZnO d'un réseau de nanofils d'Argent et d'une couche supérieure de 30 nm de nanoparticules de ZnO. L'ensemble est déposé sur du verre comme substrat. Elles ont une résistance carrée de $9 \Omega \cdot \square^{-1}$ et une transmission moyenne de 86% entre 350 et 800 nm. Nous avons intégré ces électrodes dans des cellules solaires à base de PCE12:ITIC avec une couche active autour de 100 nm. Les résultats des dispositifs réalisés sont résumés dans le **Tableau 12** et la **Figure 41**.

Electrode	Voc (V)	Jsc (mA.cm ⁻²)	FF	Rendement (%)	R _{SERIE} (Ω)	R _{SHUNT} (Ω)
ZAZ	0,866	11,64	0,511	5,15 (4,96)	118	3395
ZAZ	10 ⁻⁴	0,22	0	0	4	4
ITO	0,907	16,22	0,67	9,81 (9,598)9	39	5953

Tableau 12 : Paramètres PVs de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC (100 nm) intégrant des électrodes ZAZ

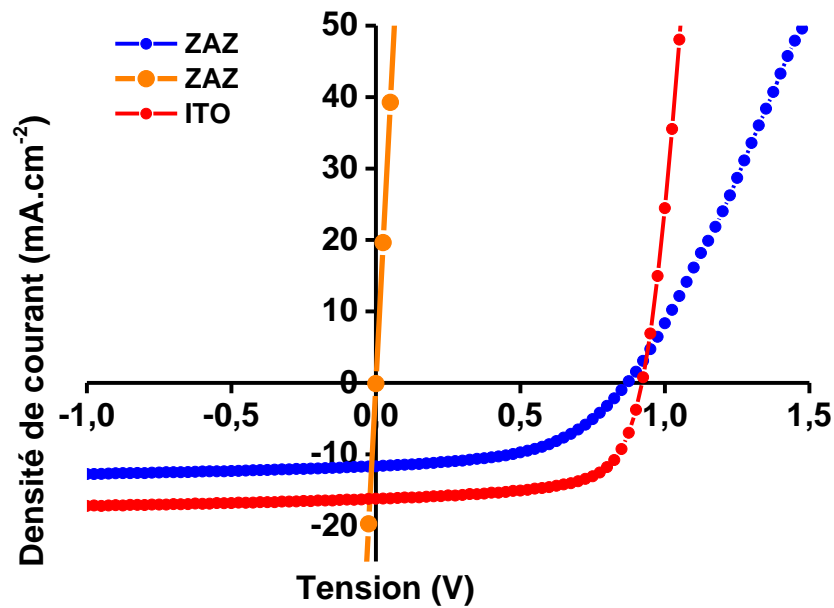


Figure 41 : Courbes J(V) de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC (100 nm) intégrant des électrodes ZAZ

On peut noter que les cellules solaires intégrant l'électrode ZAZ ont des rendements divisés par deux comparé aux cellules solaires réalisées à partir d'un substrat d'ITO ; ceci est dû en parti aux faibles courants de court-circuit des dispositifs intégrant des ZAZ. On peut penser que de nombreuses recombinaisons de courant photogénérés ont lieu comme le signale la faible valeur de la résistances shunt (R_{sh}) pour le dispositif réalisé à partir d'une électrode ZAZ. En effet, Il est bien connu qu'une résistance shunt plus grande indique moins de recombinaisons de porteurs de charge dans la couche active et qu'une faible résistance série va favoriser un meilleur contact électrique à l'interface semiconducteur/métal [245], [246]. Par conséquent, la chute du V_{oc} , du J_{sc} et du FF, comparé au dispositif avec l'ITO, est reliée à une R_s élevée et à une faible R_{sh} pour une cellule intégrant une ZAZ.

Par ailleurs, statistiquement, environ 9 dispositifs réalisés avec la ZAZ sur 10 sont court-circuités comme cela est montré sur la **Figure 41** (courbe orange). Ce problème est principalement lié à l'état de surface des électrodes ZAZ. L'empilement des AgNWs crée des courts-circuits comme nous l'avons mis en évidence dans le chapitre II. Par conséquent une épaisseur de couche active de l'ordre d'une centaine de nanomètre semble s'avérer trop mince comme le montre la statistique.

Par la suite, nous avons donc augmenté l'épaisseur de la couche active afin de limiter les problèmes de court-circuit. Néanmoins, cette approche induit des recombinaisons des porteurs liés à la longueur de diffusion des exciton qui est de l'ordre de la dizaine de nm pour les PCE12 [247].

Des dispositifs avec des couches actives de 210 nm ont été réalisés ; les résultats sont donnés dans le Tableau 13 et la **Figure 42.a**.

Electrodes	Voc (V)	Jsc (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
ZAZ	0,879	12,489	0,421	4,58 (4.35)	155	1679
ITO	0,905	10,502	0,36	3,43 (3.17)	215	1164

Tableau 13 : Performances PVs de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC (210 nm)

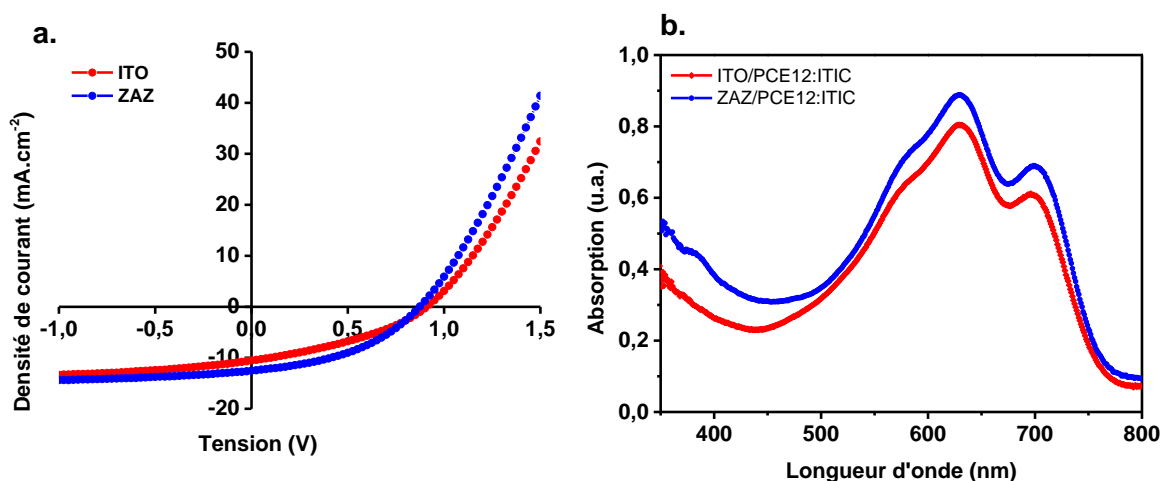


Figure 42 : a. Courbes J(V) de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC (210 nm) intégrant des électrodes ZAZ, b. courbes d'absorption de la couche active (210 nm) sur ZAZ et ITO

La densité de courant Jsc du dispositif réalisé avec l'électrode ZAZ est supérieure à celle du dispositif réalisé avec l'ITO d'environ 2 mA.cm⁻². Ceci s'explique d'une part par la transmission de la ZAZ qui est plus élevée que celle de l'ITO et d'autre part la résonance plasmonique qui amplifie l'absorption de la couche aux alentours de 400 nm tel qu'illustré sur la **Figure 42.b**. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, l'absorption de la couche active est proportionnelle au carré du champ électrique résultant de la résonance plasmonique. A partir des modélisations numériques effectuées dans le chapitre III, nous avons mis en évidence que la résonance plasmonique des différents modes de propagation du plasmon est localisée autour de 400 nm ce qui entraîne une augmentation plus importante de l'absorption dans cette zone spécifique.

En augmentant l'épaisseur de la couche active, nous sommes parvenus à réaliser des cellules solaires non-court-circuitées avec un bon taux de réussite tout en profitant de l'effet bénéfique de la résonance plasmonique. Cependant, les valeurs de la Rsh de 1679 Ω pour les dispositifs intégrant la ZAZ et de 1164 Ω pour les dispositifs intégrant l'ITO témoignent de la forte recombinaison des porteurs de charge au sein de la couche active. Quant aux valeurs de la résistance Rs pour les deux dispositifs, elles indiquent également d'importantes recombinaisons aux interfaces métal/semiconducteur, comparé aux dispositifs obtenus avec une couche active de 100 nm (Tableau 9).

Pour la poursuite de notre étude, nous avons opté pour des couches actives avec des épaisseurs relativement importantes (supérieures à 200 nm) tout en améliorant les rendements des cellules solaires organiques obtenus dans le tableau 5. En ce sens, une collaboration a été tissée avec l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), Université de Strasbourg. N. Leclerc *et al* ont synthétisé du PF2 comme

matériau donneur d'électron. Ce polymère est intéressant car il permet d'avoir des couches actives relativement épaisses (supérieures à 200 nm) via une longueur de diffusion importante des excitons photogénérés [237].

IV.4. Fabrication et caractérisations de cellules solaires organiques à base de PF2:PC71BM

IV.4.1. Préparation de la couche active

Le protocole utilisé pour préparer la couche active a été conçu par l'équipe de N. Leclerc [237] ; il est décrit ci-après. La couche active a été obtenue par le mélange d'un matériau donneur le PF2 et d'un matériau accepteur le PC71BM. Ces deux matériaux ont des niveaux d'énergie adaptés au transfert des charges de la couche active vers leurs électrodes respectives, une des raisons pour laquelle ils ont été ainsi choisis dans la recette de référence.

Le ratio massique PF2:PC71BM est de 1/1,5. 5 mg de PF2 et 7,5 mg de PC71BM sont mélangés dans 1 ml de 1,2-dichlorobenzène (oDCB ou DCB). La solution est laissée sous agitation magnétique sur une plaque chauffante à 80°C dans un bloc en aluminium pour avoir un chauffage homogène pendant au minimum 24h dans une boîte à gant. 1h30 avant le dépôt de la couche active, la température de la plaque chauffante est augmentée à 100 – 105 °C. Les substrats sont déposés sur la même plaque chauffante pendant 15 minimum avant le dépôt.

Le dépôt de la couche active se fait par spin coating en mode dynamique. Les paramètres de dépôt sont inscrits dans le **Tableau 14**.

	Vitesse (RPM)	Accélération (RPM.s ⁻¹)	Temps (s)
Etape 1	600	600	20
Etape 2	900	600	40
Etape 3	2000	600	120

Tableau 14 : Paramètres de dépôt de la couche active

IV.4.2. Fabrication et caractérisation du dispositif

La cellule solaire organique à base de PF2:PC71BM a été réalisée à partir du même empilement que celle à base de PCE12:ITIC (**Figure 43.a.**) : ITO ou ZAZ /ZnO(30nm)/PF2:PC71BM/MoO3(7nm)/Ag(100nm)

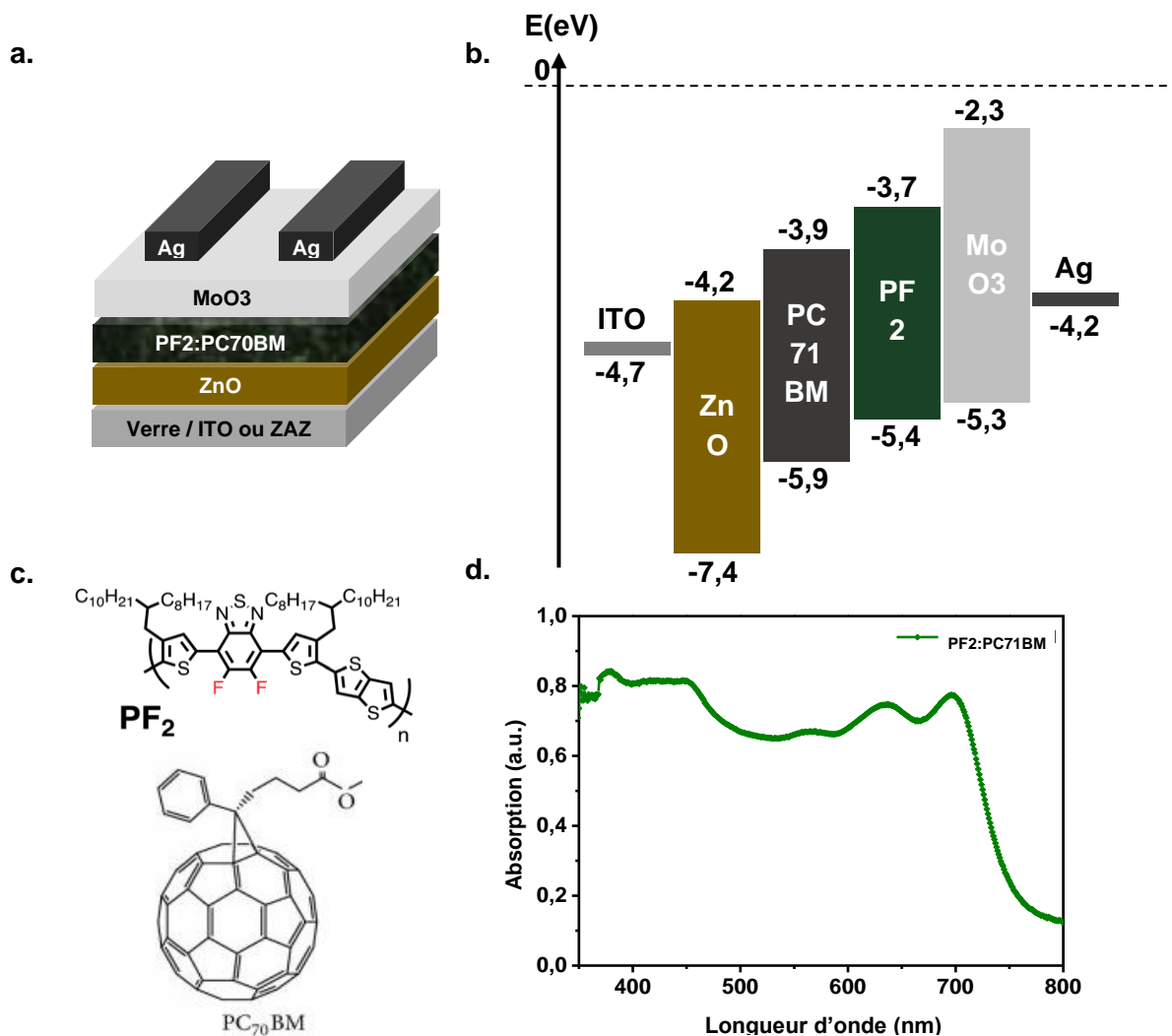


Figure 43 : a. Structure de la cellule solaire organique à base de PF₂:PC₇₁BM; b. diagramme énergétique des différents matériaux utilisés; c. structure moléculaire du PF₂ et du PC₇₁BM [237], d. courbe d'absorption de la couche active

Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO du PF₂ sont favorables au transport des porteurs de charge tel qu'illustré Figure 43.b. De plus, le spectre d'absorption du mélange PF₂:PC₇₁BM (Figure 43.d.) est large bande ; il s'étend de 350 à 750 nm approximativement. Ce qui représente une partie importante du spectre visible justifiant ainsi l'utilisation de cette couche active dans le domaine des cellules solaires organiques. La structure moléculaire des matériaux constituant la couche active est présentée Figure 43.c.

Les performances des dispositifs réalisés avec le protocole présenté au paragraphe IV.4.1 sont résumés dans le **Tableau 15**.

Electrode	Couche active (nm)	Voc (V)	Jsc (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
ITO	100	0,695	6,86	0,673	3,25 (3,07)
ITO	210	0,689	10,07	0,667	4,62 (4,31)
ZAZ	210	0,712	10,36	0,657	4,85 (4,49)

Tableau 15 : Performances PVs de cellules solaires organiques à base de PF2:PC71BM

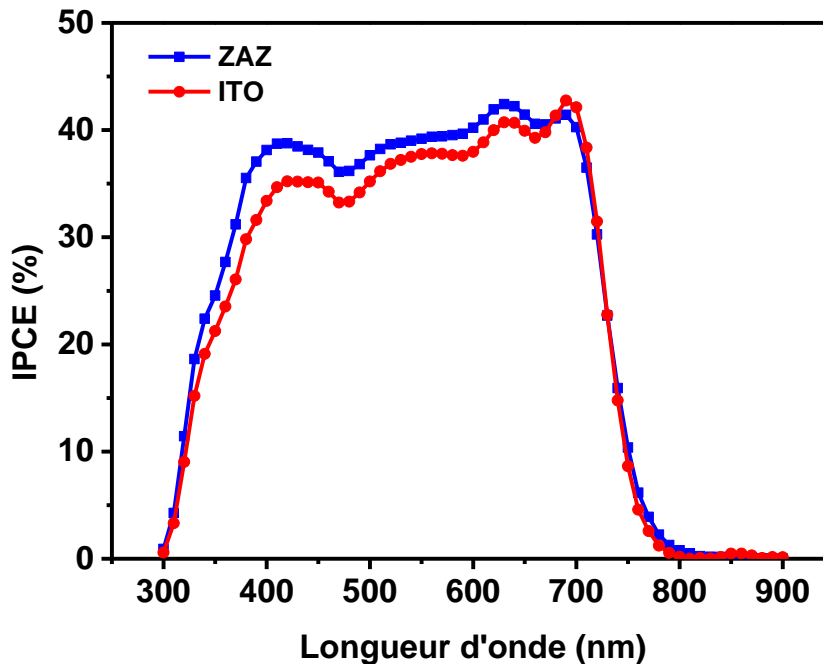


Figure 44 : IPCE (Incident Photon to Current Efficiency (Efficacité Quantique Externe)) de cellules solaires organiques à base de PF2:PC71BM(100nm)

Les rendements obtenus avec les dispositifs intégrant l'électrode ZAZ sont de façon générale légèrement supérieurs à ceux obtenus avec les dispositifs intégrant l'électrode ITO. Pour une couche active de 100 nm par exemple, le rendement est de 3,25 % avec l'ITO contre 3,46 % avec la ZAZ. La principale différence se situe au niveau des courants photogénérés. La Figure 44 montre bien cette différence car la courbe d'IPCE du dispositif intégrant l'électrode ZAZ est au-dessus de celle du dispositif intégrant l'ITO de 300 à environ 710 nm. Cette différence est encore plus marquée autour de 400 nm correspondant à l'effet plasmonique des nanofils d'argent observé dans le chapitre III. Nous avons relevé le même comportement pour des dispositifs ayant une couche supérieure à 210 nm; de plus le courant photogénéré est plus important. Ce phénomène était prévisible, étant donné qu'une épaisseur plus importante permet d'absorber plus de photons. Par ailleurs, la longueur de diffusion des excitons dans le PF2 est plus longue comparée aux polymères classiquement utilisés dans le domaine des cellules solaires organiques.

Dans l'optique d'avoir des dispositifs avec de faibles taux de court-circuit, nous avons essayé d'augmenter l'épaisseur de la couche active au-delà de 210 nm. Pour ce faire, nous avons été obligés de modifier la concentration de la solution de la couche active afin d'obtenir des couches homogènes pour une épaisseur conséquente tout en gardant les mêmes proportions de PF2:PC71BM, c'est-à-dire le ration 1/1,5. La concentration finale de la solution est de 17,5

mg.ml⁻¹ avec 7 mg de PF2 et 10,5 mg de PC71BM. Les autres paramètres sont identiques à ceux présentés dans le paragraphe IV.4.2.1. Avec ce nouveau protocole, l'épaisseur de la couche active est désormais de 500 nm. Cette dernière est au moins deux fois plus grande que celle obtenue précédemment. Ceci a été conditionné par les paramètres expérimentaux. En effet, le PF2 est très sensible à la température [237], un léger écart de température peut donner des épaisseurs totalement différentes. Pour avoir une idée sur cela, on est obligé de laisser la solution sur la plaque chauffante pendant le prélèvement afin de minimiser l'écart de température entre le moment où la solution a été prélevée et le moment où elle est déposée sur les substrats qui sont également chauffés à 105 °C, il faudrait minimiser le temps entre le moment où le substrat est déposé sur le porte échantillon et le moment où la solution est déposée. C'est un processus très complexe pour avoir des résultats reproductibles. Le moindre changement de paramètre peut induire des variations importantes d'épaisseur. Les performances photovoltaïques ont été améliorées alors que l'épaisseur de la couche active est beaucoup plus épaisse que celle utilisée habituellement dans des dispositifs (**Tableau 16** : Performances PVs de cellules solaires organiques à base de PF2:PC71BM(500nm) **Tableau 16**). Ceci s'explique par le fait qu'une couche active épaisse permet d'absorber plus de photons donc un nombre plus important de charges récoltées au niveau des électrodes.

Electrode	Couche active (nm)	Voc (V)	Jsc (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
ITO	500	0,695	11,27	0,654	5,15 (4.98)
ZAZ	500	0,702	14,49	0,597	6,06 (5.99)

Tableau 16 : Performances PVs de cellules solaires organiques à base de PF2:PC71BM(500nm). Les résultats dans ce tableau sont lus de la manière suivante : meilleure valeur (valeur moyenne). 10 échantillons par électrodes.

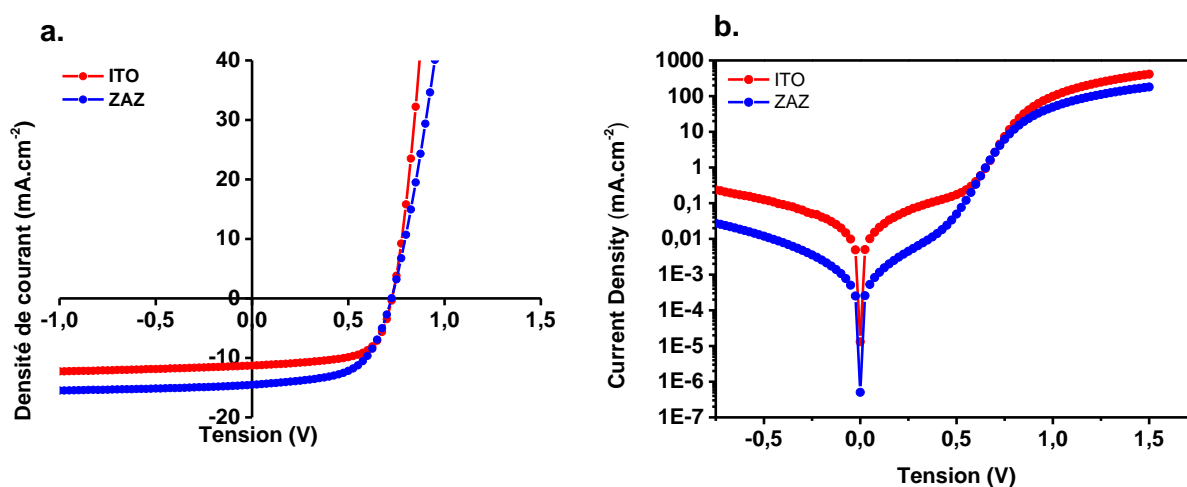


Figure 45 : Courbes J(V) de cellules solaires à base de PF2:PC71BM(500nm) a. sous simulateur solaire (100mW.cm⁻²) ; b. dans l'obscurité

On peut noter que le courant photogénéré (**Tableau 16** et **Figure 45.a.**) par la cellule solaire organique intégrant la ZAZ est supérieure à celui de la cellule solaire intégrant l'ITO d'environ 3 mA.cm^{-2} , c'est principalement ce paramètre qui influe sur un rendement plus élevé pour le dispositif avec la ZAZ.

Sur la Figure 45.b., nous remarquons que les pertes par recombinaison sont plus importantes avec l'électrode ITO qu'avec la ZAZ car à 0V, le pic de la ZAZ est plus bas que celui de l'ITO. Par ailleurs, nous avons noté que la tension en circuit ouvert des cellules solaires intégrant la ZAZ est légèrement plus élevée que celle des cellules intégrant l'ITO (**Tableau 16**). Cette différence est systématiquement observée pour l'ensemble des dispositifs réalisés (Tableau 15, Tableau 16 et Tableau 17). Elle est principalement due à la différence des travaux de sortie entre les deux électrodes considérées [22]. En effet l'ITO a un travail de sortie de 4,7 eV qui est inférieur à celui de la ZAZ ($5,11 \pm 0,03 \text{ eV}$). Nous avons déterminé le travail de sortie de la ZAZ par KPFM (Kelvin Probe Force Microscope).

Finalement les dispositifs réalisés avec une épaisseur de 500 nm ont montré de meilleures performances mais l'homogénéité de la couche active pourrait être améliorée car le polymère PF2 tend à s'agréger comme cela a été discuté dans les travaux de O. Ibraikulov et al [248]. Pour résoudre ce problème d'agrégats, nous avons rajouté une étape supplémentaire à notre protocole pour préparer la solution. Elle consiste à mettre la solution de PF2:PC71BM dans un bac à ultrason pendant 15 minutes avant de la déposer sur la plaque chauffante (80°C) sous agitation magnétique pendant 24h. Cette étape n'est pas sans risque car elle nécessite la sortie du flacon de solution de la boîte à gant étant donné que nous ne pouvons pas mettre le bac à ultrason dans la boîte à gant compte tenu de l'eau qu'il contient. Afin d'éviter les risques de contamination à l'eau de notre solution, nous avons introduite dans deux flacons étanches de tailles plus grandes avec un suremballage avant de la sortir de la boîte à gant. Cette étape supplémentaire a permis d'obtenir des couches plus homogènes.

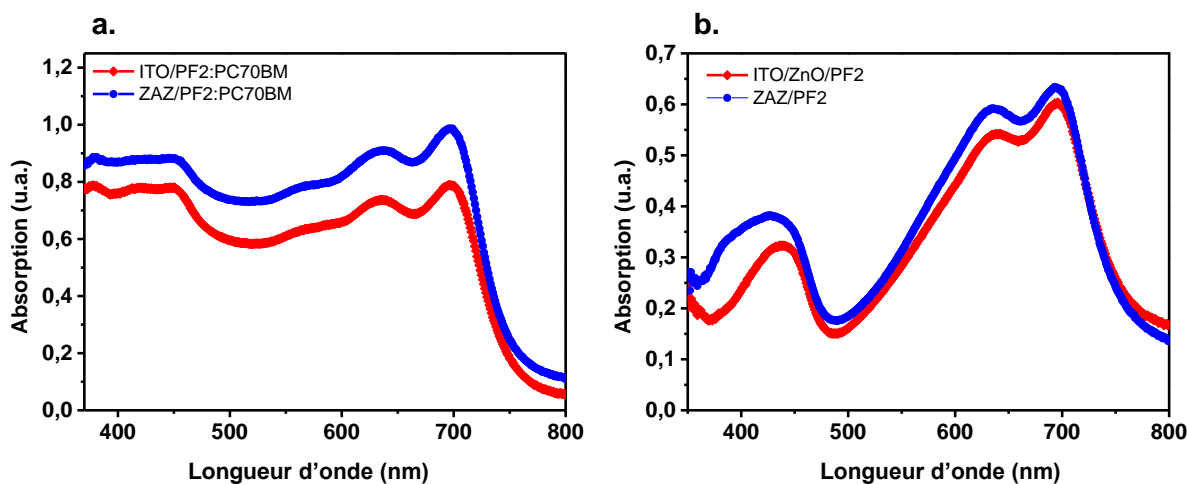


Figure 46 : a. Courbes d'absorption de la couche active PF2:PC70BM (500nm) sur ITO et sur ZAZ; b. courbes d'absorption du polymère PF2(35nm) déposé sur ITO et sur ZAZ

Lorsque les ZAZ sont utilisés à la place de l'ITO, l'absorption de la couche active PF2:PC70BM passe d'environ 80% à 90% (écart de 10%) jusqu'à une longueur d'onde de 480 nm (**Figure 46.a.**). Au-delà de 480 nm jusqu'à 700 nm, l'écart d'absorption passe de 10 % à 20%, cette augmentation de 20% est liée à une transmission plus élevée des ZAZ comparée à celle de l'ITO et à une éventuelle diffusion de la lumière générée à la surface des nanofils puisque l'épaisseur de la couche active reste inchangée (500 nm). Dans la première région spectrale (écart de 10%), l'augmentation de l'absorption de la couche active est liée à l'effet plasmonique

des AgNWs comme nous l'avons vu dans le paragraphe IV.3. Avec des couches de 35 nm de PF2 (**Figure 46.b.**), nous pouvons facilement voir l'impact de la résonance plasmonique sur l'absorption, de 350 nm à 450 nm. En effet, nous observons une augmentation de l'absorption avec la ZAZ due à l'effet plasmonique comme nous l'avons mis en évidence dans nos simulations FDTD (Chapitre III). Le plasmon de surface est présent dans cette structure et il est visible uniquement avec une fine couche active compte tenu de sa longueur de propagation limitée à quelques dizaines de nanomètres [205], [233].

Les performances des cellules solaires organiques obtenues avec ce dernier protocole sont résumées dans le Tableau 17 et la Figure 47.

Cathode	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
ITO	0,687 (0,67 ±0,016)	14,51 (13,9 ±0,639)	0,61 (0,59 ±0,014)	6,08 (5,9 ±0,131)	28	1978
ZAZ	0.705 (0,69 ±0,008)	20,25 (18,9 ±1,075)	0,57 (0,55 ±0,016)	8,13 (7,5 ±0,761)	31	1433

Tableau 17 : Performances de cellules solaires organiques à base de PF2:PC71BM(500nm) dont la couche active est préparée en incluant l'étape du bain à ultrason. Les résultats dans ce tableau sont lus de la manière suivante : meilleure valeur (valeur moyenne ± écart type). 10 échantillons par électrode.

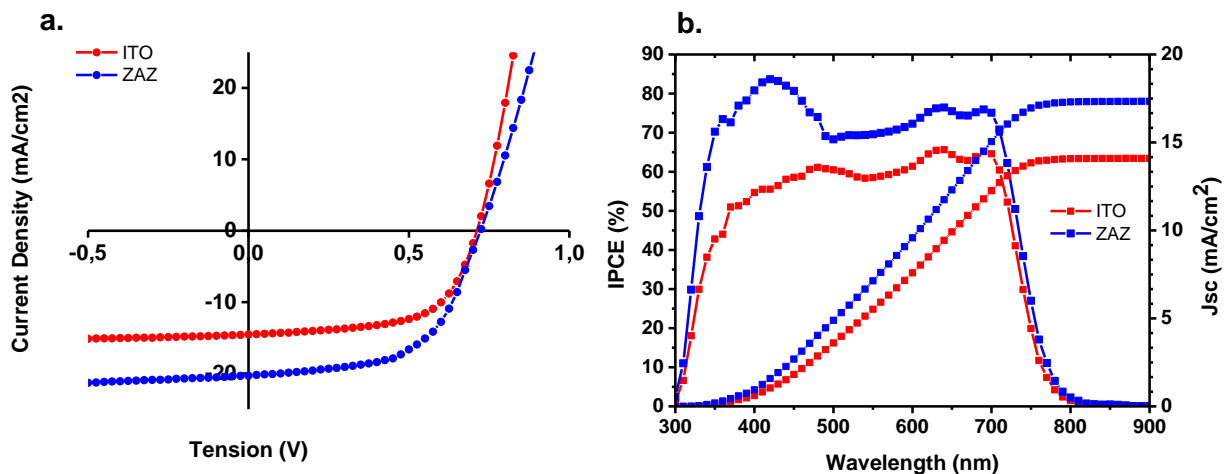


Figure 47 : a. Courbes J(V) de cellules solaires organiques dont la solution de la couche active PF2:PC70BM a été mise dans un bain ultrason; b. l'IPCE correspondant

Les performances PVs des cellules intégrant la ZAZ sont meilleures que celles des cellules intégrant l'ITO. L'IPCE de la **Figure 47.b.** met en évidence l'effet bénéfique de la résonance plasmonique reliée au AgNWs de 350 nm à 450 nm. Étant donné que le courant photogénéré est proportionnelle à l'absorption, les courbes d'IPCE sont une conséquence directe de la tendance observée sur les courbes d'absorption de la Figure 46. Ce résultat est conforme aux

courbes densité de courant / tension $J(V)$ (Figure 47.a.) et conduit à un rendement optimal de 8,13 % avec le dispositif associé à la ZAZ (Tableau 17).

Pour plus de justesse sur les valeurs des paramètres $J(V)$, nous avons calculé un facteur d'erreur (mismatch factor) d'une part avec les dispositifs de référence intégrant une électrode ITO, les courants obtenus par IPCE ou $J(V)$ sur ces cellules solaires sont cohérents (14,09 mA/cm² vs 14,51 mA/cm²) ; et d'autre part avec des dispositifs intégrant des nanofils d'argent (17,33 mA/cm² vs 20,25 mA/cm²). Dans ce dernier cas, on note une différence entre les 2 valeurs obtenues ; en effet, le plasmon modifiant l'absorption dans la zone bleue du spectre de la cellule solaire, cette dernière a une sensibilité différente. Il est alors possible de surestimer les courants sous simulateur solaire. Cependant, en utilisant l'échelle donnée dans l'article de Zimmermann et al, un des fondateurs du facteur de mismatch, une différence maximale de 20% entre les courants $J(V)$ et IPCE est possible [249]. Ainsi, le facteur mismatch est bien adapté pour les électrodes ITO, et acceptable pour les électrodes ZAZ. Pour mieux comprendre l'impact de la résonance plasmonique sur nos cellules solaires, nous avons réalisé une spectroscopie de photoluminescence (

Figure 48.a.) En utilisant une excitation à 377 nm, nous observons une augmentation de l'émission du PF2 en présence de la ZAZ par rapport à l'ITO, ceci est dû à l'exaltation plasmonique au voisinage des AgNWs car nous parvenons à exciter les AgNWs près de leurs résonances. La densité des excitons photogénérés augmente en raison de la forte excitation et du piégeage de la lumière [250]–[252]. La photoluminescence résolue en temps (TRPL : Time-Resolved Photoluminescence), nous a permis de déterminer la durée de vie des excitons, comme le montre la

Figure 48.b. Dans le cas de la ZAZ, la durée de vie des excitons est plus courte. Cette tendance, bien que légère, est néanmoins systématiquement observée. Le couplage plasmonique avec l'exciton induit une séparation de charge rapide car le champ électrique localisé autour des AgNWs contribue à la séparation des charges dans l'exciton, d'où la durée de vie plus courte [253]. Chen *et al* [254] et Wu *et al* [200] ont expliqué ce phénomène par un fort couplage " plasmon-exciton " donnant lieu à un transfert de charge et à une modification des propriétés des excitons générés. Le processus photo-physique est interprété via le concept d'électron chaud pour surmonter le potentiel de Coulomb initial [255], [256].

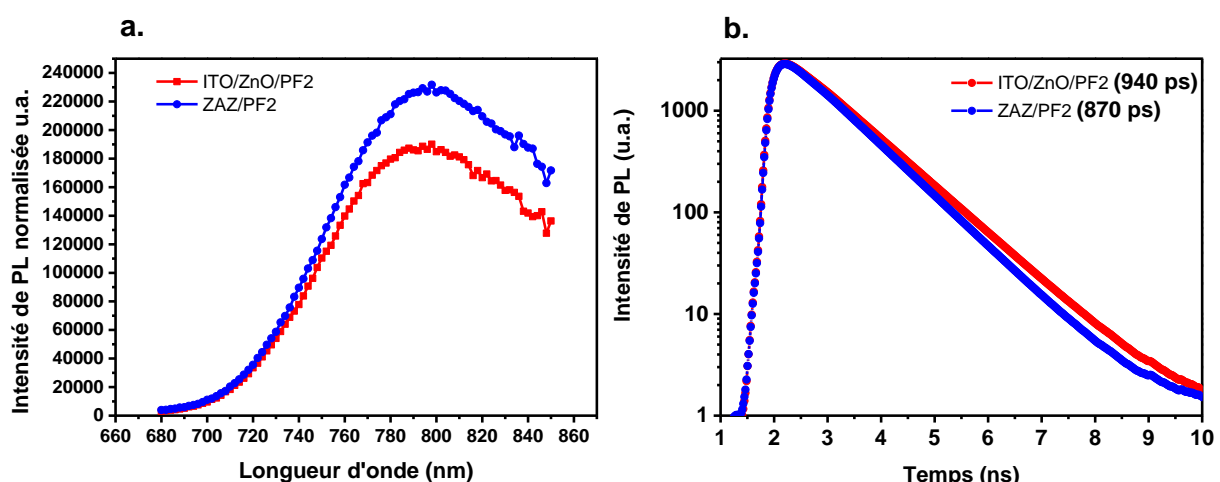


Figure 48 : a. Spectroscopie de photoluminescence d'une couche de 35 nm de PF2 déposée sur ITO et ZAZ ; b. spectre de TRPL d'une couche de 35 nm de PF2 déposée sur ITO et ZAZ. La longueur d'onde d'excitation est de 377 nm pour la PL et la TRPL, une déconvolution incluant la réponse de l'équipement a été également faite

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons, dans un premier temps, décrit la procédure de fabrication de cellules solaires organiques à base de PCE12:ITIC. L'optimisation du protocole de fabrication de cette cellule solaire organique nous a permis d'atteindre un rendement de 9% avec l'électrode ITO ; l'intégration de l'électrode ZAZ a conduit à rendements plus faibles et non reproductibles compte tenu de l'épaisseur fine (100 nm) de la couche active (9 dispositifs sur 10 sont court-circuités). Une épaisseur plus importante (210 nm) de PCE12:ITIC a permis de diminuer considérablement la probabilité de court-circuit (1 dispositif sur 10 est court-circuité). Cependant l'épaisseur élevée de la couche active induit des pertes importantes au niveau du courant par recombinaison.

Par la suite, nous avons opté pour une nouvelle couche active (PF2:PC71BM) permettant d'atteindre des épaisseurs de 500 nm, réduisant à zéro la probabilité de court-circuit liée à l'état de surface des ZAZ tout en gardant de bonnes performances PVs. Les dispositifs réalisés avec le protocole optimisé de cette nouvelle couche active, ont donné des rendements optimaux de 6,08 % avec l'ITO contre 8,13 % avec la ZAZ. Le rendement plus élevé en présence des ZAZ est lié d'une part à la transmission plus élevée de la ZAZ par rapport à l'ITO et d'autre part à la résonance plasmonique liée au AgNWs comme nous l'avons montré avec les courbes d'IPCE. En utilisant la spectroscopie de photoluminescence, nous avons mis en évidence une durée de vie de l'exciton qui est plus courte en présence des AgNWs.

Les électrodes à bases de AgNWs représentent une réelle alternative à l'ITO aux vues des avantages qu'elles présentent en termes de performance. Elles peuvent être utilisées dans des domaines divers et variés tels que la détection ou l'émission de la lumière.

Conclusion générale

Lors de ce travail, nous avons réalisé et modélisé des électrodes transparentes à base de AgNWs pour les intégrer dans des cellules solaires organiques. Nous avons proposé un processus de fabrication d'une électrode tricouche composée d'une première couche de nanoparticules de ZnO, d'une deuxième couche d'un réseau de AgNWs et d'une troisième couche de nanoparticules de ZnO (ZAZ). L'électrode ZAZ ainsi constituée a montré une transparence supérieure à celle de l'ITO et une résistance carrée légèrement inférieure. La figure de mérite de l'électrode ZAZ est de 278 contre 254 pour l'ITO prouvant ainsi que l'électrode ZAZ est un excellent candidat pour remplacer l'ITO. Ce résultat a été obtenu suite à diverses optimisations portant sur les épaisseurs des différentes couches de ZnO, la solution des AgNWs, et le recuit thermique avec une température optimale d'environ 200°C.

Afin d'étudier l'effet plasmonique issu de l'interaction entre la lumière visible et les AgNWs, nous avons procédé à plusieurs modélisations FDTD dans le but de cartographier la distribution spatiale du champ électrique résultant. Nous avons observé l'excitation du mode LSPR sur la section du AgNW ; diverses oscillations du champ électrique sont apparues tout au long du AgNW. Nous avons émis l'hypothèse selon laquelle l'excitation des modes SPP et guide d'onde sont à l'origine de ces oscillations. Cette hypothèse est soutenue par une argumentation et des simulations tout au long du chapitre trois de ce manuscrit.

La compréhension de ces phénomènes ont conduit à l'intégration des électrodes ZAZ au sein de cellules solaires organiques avec comme couche active le PCE12:ITIC ou le PF2:PC71BM. Le PCE12:ITIC d'une épaisseur optimale de 100 nm ne nous a pas permis d'obtenir des résultats reproductibles en raison de nombreux courts-circuits pour chaque série de cellules réalisées. C'est pourquoi nous avons envisagé d'augmenter l'épaisseur de cette couche active ; nous avons observé des performances moindres dues à l'augmentation du courant de recombinaison pour des épaisseurs supérieures à 100nm. Ainsi pour pallier ces problèmes, nous avons remplacé le PCE12:ITIC par le PF2:PC71BM connu pour ses performances optimales lors de l'utilisation de couches ayant des épaisseurs importantes (de l'ordre de 500 nm). Dans le cadre de notre étude, les cellules solaires à base de PF2:PC71BM intégrant l'électrode ZAZ ont montré des performances photovoltaïques 20% plus élevées que celles des cellules solaires intégrant l'ITO. Cela est dû, d'une part, à la transmission plus élevée de l'électrode ZAZ comparée à celle de l'ITO, et d'autre part, à l'effet plasmonique des AgNWs. Les électrodes ZAZ représentent une réelle alternative à l'ITO compte tenu des avantages qu'elles proposent en termes de transmission, de conductivité, de flexibilité et d'effets plasmoniques. La compréhension des phénomènes physiques liés aux AgNWs nous permet donc d'envisager des perspectives de recherche dans ce domaine. En effet, il peut être intéressant d'étudier l'intégration des électrodes à base de AgNWs dans des cellules solaires organiques comprenant des nanoparticules métalliques dans leur couche active. Cela permettrait d'accroître l'impact de la résonance plasmonique sur l'ensemble du dispositif.

En outre, les hypothèses que nous avons émises sur l'existence des modes SPP et guide d'onde à travers les simulations peuvent être approfondies à travers des simulations intégrant un dispositif complet de cellule solaire et des réalisations expérimentales de différentes nanostructures métalliques capables de générer distinctement ces deux modes de résonance plasmonique.

Par ailleurs, nous pourrions remplacer la couche de ZnO supérieure dans les cellules solaires que nous avons étudié par une couche d'Heptazine afin de modifier le travail de sortie de

l'électrode [257] ; cette approche pourrait permettre d'augmenter la tension de circuit ouvert. De plus, l'Heptazine est un matériau photoluminescent, dont le pic d'absorption se situe dans l'ultraviolet et celui d'émission se situe autour de 400 nm. Ainsi les photons émis par la couche d'Heptazine peuvent être absorbés par la couche active étant donné qu'ils se situent dans le spectre d'absorption de la couche active. Il est donc possible d'élargir le spectre d'absorption de la cellule solaire , on peut alors envisager une électrode capable de réaliser une conversion de longueur d'onde de l'ultraviolet vers le visible.

Il est également possible d'utiliser les nanofils d'argent pour réaliser des antennes ultra large bande dans le domaine des télécommunications hyperfréquences [258]. En effet la méthode de fabrication simple et très peu énergivore des électrodes à base de AgNWs ouvre des perspectives quant à des applications diverses et variées avec des couts réduits. Il pourrait être intéressant d'envisager l'utilisation des AgNWs comme antenne radiofréquence (RF) et d'étudier l'impact des différentes couches inférieures et supérieures sur les performances de l'antenne.

Références bibliographiques

- [1] « History and the Development of Photovoltaics », *AE Solar*, 8 octobre 2021. <https://ae-solar.com/history-of-solar-module/> (consulté le 12 octobre 2022).
- [2] « German solar panels | prices | manufacturer | advantages +++ Solar.red +++ », *Solar.red | Photovoltaik für Unternehmen*, 26 juillet 2019. <https://solar.red/en/german-solar-panels/> (consulté le 18 août 2022).
- [3] V. Petrova-Koch, « Milestones of Solar Conversion and Photovoltaics », in *High-Efficient Low-Cost Photovoltaics: Recent Developments*, V. Petrova-Koch, R. Hezel, et A. Goetzberger, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009, p. 1-5. doi: 10.1007/978-3-540-79359-5_1.
- [4] « Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current * », *Nature*, vol. 7, n° 173, Art. n° 173, févr. 1873, doi: 10.1038/007303e0.
- [5] H. Hertz, « Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung », *Ann. Phys.*, vol. 267, n° 8, p. 983-1000, 1887, doi: 10.1002/andp.18872670827.
- [6] P. Lenard, « Ueber die lichtelektrische Wirkung », *Ann. Phys.*, vol. 313, n° 5, p. 149-198, 1902, doi: 10.1002/andp.19023130510.
- [7] A. Einstein, « Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt », *Ann. Phys.*, vol. 322, n° 6, p. 132-148, 1905, doi: 10.1002/andp.19053220607.
- [8] J. Koenigsberger et K. Schilling, « Über Elektrizitätsleitung in festen Elementen und Verbindungen. I. Minima des Widerstandes, Prüfung auf Elektronenleitung, Anwendung der Dissoziationsformeln », *Ann. Phys.*, vol. 337, n° 6, p. 179-230, 1910, doi: 10.1002/andp.19103370608.
- [9] M. Volmer, « Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluoreszenz und Dianthracenbildung », *Ann. Phys.*, vol. 345, n° 4, p. 775-796, 1913, doi: 10.1002/andp.19133450411.
- [10] C. K. Chiang *et al.*, « Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, n° 17, p. 1098-1101, oct. 1977, doi: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [11] C. W. Tang et S. A. VanSlyke, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 12, p. 913-915, sept. 1987, doi: 10.1063/1.98799.
- [12] J. H. Burroughes *et al.*, « Light-emitting diodes based on conjugated polymers », *Nature*, vol. 347, n° 6293, Art. n° 6293, oct. 1990, doi: 10.1038/347539a0.
- [13] « OLED Info | The OLED Experts ». <https://www.oled-info.com/> (consulté le 23 août 2022).
- [14] S. Reineke *et al.*, « White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency », *Nature*, vol. 459, n° 7244, Art. n° 7244, mai 2009, doi: 10.1038/nature08003.
- [15] H. Kallmann et M. Pope, « Photovoltaic Effect in Organic Crystals », *J. Chem. Phys.*, vol. 30, n° 2, p. 585-586, févr. 1959, doi: 10.1063/1.1729992.

- [16] H. Spanggaard et F. C. Krebs, « A brief history of the development of organic and polymeric », *Cells*, p. 125-146.
- [17] C. W. Tang, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, n° 2, p. 183-185, janv. 1986, doi: 10.1063/1.96937.
- [18] M. Hiramoto, H. Fujiwara, et M. Yokoyama, « Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, n° 10, p. 1062-1064, mars 1991, doi: 10.1063/1.104423.
- [19] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, et A. J. Heeger, « Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions », *Science*, vol. 270, n° 5243, p. 1789-1791, déc. 1995, doi: 10.1126/science.270.5243.1789.
- [20] Y. Li *et al.*, « Recent Progress in Organic Solar Cells: A Review on Materials from Acceptor to Donor », *Molecules*, vol. 27, n° 6, p. 1800, mars 2022, doi: 10.3390/molecules27061800.
- [21] A. Sadula, B. Azzopardi, et J. Chircop, « Innovation updates for organic and perovskites solar cells », in *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC)*, Waikoloa Village, HI, juin 2018, p. 1090-1094. doi: 10.1109/PVSC.2018.8547864.
- [22] « Best Research-Cell Efficiency Chart ». <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (consulté le 28 janvier 2022).
- [23] Y. Cui *et al.*, « Single-Junction Organic Photovoltaic Cell with 19% Efficiency », *Adv. Mater.*, vol. 33, n° 41, p. 2102420, oct. 2021, doi: 10.1002/adma.202102420.
- [24] « Affordable Solar Panels & Lighting | Buy Solar Cheap | Diy solar, Solar panels, Solar projects », *Pinterest*. <https://www.pinterest.com/pin/christokloper--44895327514821435/> (consulté le 31 août 2022).
- [25] « OledSolar – Manufacturing processes for opto-electronic devices », *OledSolar*. <https://oledsolarproject.eu/> (consulté le 31 août 2022).
- [26] « BIPV Media facade - Novartis Pavillon », *Asca*. <https://www.asca.com/projects/bipv-media-facade-novartis-pavillon/> (consulté le 31 août 2022).
- [27] OET, « “Hopes” from the First 100% Energy Autonomous Greenhouse in Thermi – OET ». <https://oe-technologies.com/index.php/2022/02/22/hopes-from-the-first-100-energy-autonomous-greenhouse-in-thermi/> (consulté le 31 août 2022).
- [28] « DRACULA TECHNOLOGIES », *CES 2023*. <https://event.businessfrance.fr/ces/project/dracula-technologies/> (consulté le 31 août 2022).
- [29] B. Qi et J. Wang, « Fill factor in organic solar cells », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 23, p. 8972-8982, mai 2013, doi: 10.1039/C3CP51383A.
- [30] W. Feng, J. Liu, et X. Yu, « Efficiency enhancement of mono-Si solar cell with CdO nanotip antireflection and down-conversion layer », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 93, p. 51683-51687, 2014, doi: 10.1039/c4ra08328h.
- [31] N. K. Elumalai et A. Uddin, « Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 2, p. 391-410, févr. 2016, doi: 10.1039/C5EE02871J.

- [32] S. R. Cowan, A. Roy, et A. J. Heeger, « Recombination in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 24, p. 245207, déc. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.245207.
- [33] M. C. Scharber *et al.*, « Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 6, p. 789-794, 2006, doi: 10.1002/adma.200501717.
- [34] J. Brebels, J. V. Manca, L. Lutsen, D. Vanderzande, et W. Maes, « High dielectric constant conjugated materials for organic photovoltaics », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 46, p. 24037-24050, nov. 2017, doi: 10.1039/C7TA06808E.
- [35] A. Moliton, *Électronique et optoélectronique organiques*. Paris ; Berlin ; Heidelberg [etc.]: Springer, 2010.
- [36] P. P. Kumavat, P. Sonar, et D. S. Dalal, « An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 78, p. 1262-1287, oct. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.011.
- [37] Y. Firdaus *et al.*, « Long-range exciton diffusion in molecular non-fullerene acceptors », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, oct. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-19029-9.
- [38] S. Y. Park *et al.*, « Photophysical pathways in efficient bilayer organic solar cells: The importance of interlayer energy transfer », *Nano Energy*, vol. 84, p. 105924, juin 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105924.
- [39] S. Rafique, S. M. Abdullah, K. Sulaiman, et M. Iwamoto, « Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: An overview of stability/degradation issues and strategies for improvement », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 84, p. 43-53, mars 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.12.008.
- [40] S. Lattante, « Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells », *Electronics*, vol. 3, n° 1, Art. n° 1, mars 2014, doi: 10.3390/electronics3010132.
- [41] G. Li, R. Zhu, et Y. Yang, « Polymer solar cells », *Nat. Photonics*, vol. 6, n° 3, Art. n° 3, mars 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.11.
- [42] S. Rühle, « Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells », *Sol. Energy*, vol. 130, p. 139-147, juin 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
- [43] C. Deibel et V. Dyakonov, « Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 73, n° 9, p. 096401, août 2010, doi: 10.1088/0034-4885/73/9/096401.
- [44] T. Ameri *et al.*, « Realization, characterization, and optical modeling of inverted bulk-heterojunction organic solar cells », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 8, p. 084506, avr. 2008, doi: 10.1063/1.2902804.
- [45] D. Chen *et al.*, « Performance Comparison of Conventional and Inverted Organic Bulk Heterojunction Solar Cells From Optical and Electrical Aspects », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 60, n° 1, p. 451-457, janv. 2013, doi: 10.1109/TED.2012.2224114.
- [46] A. Boileau *et al.*, « Highly Transparent and Conductive Indium-Free Vanadates Crystallized at Reduced Temperature on Glass Using a 2D Transparent Nanosheet Seed Layer », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, n° 5, p. 2108047, 2022, doi: 10.1002/adfm.202108047.

- [47] S. C. Dixon, D. O. Scanlon, C. J. Carmalt, et I. P. Parkin, « n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview », *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, n° 29, p. 6946-6961, juill. 2016, doi: 10.1039/C6TC01881E.
- [48] K. Ellmer, « Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes », *Nat. Photonics*, vol. 6, n° 12, p. 809-817, déc. 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.282.
- [49] P. Sutta et Q. Jackuliak, « Microstructure of indium-tin-oxide films deposited on glass substrates », in *The Fourth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystem*, oct. 2002, p. 137-140. doi: 10.1109/ASDAM.2002.1088493.
- [50] Y. Leterrier *et al.*, « Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays », *Thin Solid Films*, vol. 460, n° 1, p. 156-166, juill. 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2004.01.052.
- [51] N. N. Rosli, M. A. Ibrahim, N. Ahmad Ludin, M. A. Mat Teridi, et K. Sopian, « A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 99, p. 83-99, janv. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.09.011.
- [52] J. Nomoto, T. Hirano, T. Miyata, et T. Minami, « Preparation of Al-doped ZnO transparent electrodes suitable for thin-film solar cell applications by various types of magnetron sputtering depositions », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 5, p. 1400-1406, déc. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.10.003.
- [53] S. Yu *et al.*, « Nanoporous Polymer Reflectors for Organic Solar Cells », *Energy Technol.*, vol. 10, n° 2, p. 2100676, 2022, doi: 10.1002/ente.202100676.
- [54] J. E. McCarthy, C. A. Hanley, L. J. Brennan, V. G. Lambertini, et Y. K. Gun'ko, « Fabrication of highly transparent and conducting PEDOT:PSS films using a formic acid treatment », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n° 4, p. 764-770, déc. 2013, doi: 10.1039/C3TC31951B.
- [55] M. Chalh, S. Vedraïne, et B. Lucas, « Elaboration, caractérisation et modélisation optique d'électrodes transparentes intégrant des nanofils d'Ag pour des applications solaires », Université de Limoges.
- [56] M. Raïssi, S. Vedraïne, R. Garuz, T. Trigaud, et B. Ratier, « Solution processed cathode and interconnecting layer of silver nanowires in an efficient inverted tandem organic solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 160, p. 494-502, févr. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.11.010.
- [57] M. Chalh, S. Vedraïne, B. Lucas, et B. Ratier, « Plasmonic Ag nanowire network embedded in zinc oxide nanoparticles for inverted organic solar cells electrode », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 152, p. 34-41, août 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.03.021.
- [58] D. P. Langley *et al.*, « Silver nanowire networks: Physical properties and potential integration in solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 125, p. 318-324, juin 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2013.09.015.
- [59] M. Lagrange, D. P. Langley, G. Giusti, C. Jiménez, Y. Bréchet, et D. Bellet, « Optimization of silver nanowire-based transparent electrodes: effects of density, size and thermal annealing », *Nanoscale*, vol. 7, n° 41, p. 17410-17423, 2015, doi: 10.1039/C5NR04084A.

- [60] D. Kumar, V. Stoichkov, E. Brousseau, G. C. Smith, et J. Kettle, « High performing AgNW transparent conducting electrodes with a sheet resistance of $2.5 \Omega \text{ Sq}^{-1}$ based upon a roll-to-roll compatible post-processing technique », p. 11, 2019.
- [61] L. Wipliez, G. Laurans, P. Tardy, L. Vignau, et R. Kling, « Femtosecond laser ablation of thin films in organic photovoltaic cells including silver nanowires as the transparent electrode », in *5th International symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2014)*, 2014.
- [62] E. Muchuweni, E. T. Mombeshora, B. S. Martincigh, et V. O. Nyamori, « Recent Applications of Carbon Nanotubes in Organic Solar Cells », *Front. Chem.*, vol. 9, p. 733552, janv. 2022, doi: 10.3389/fchem.2021.733552.
- [63] A. D. Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, et M. Chhowalla, « Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 20, p. 203511, nov. 2005, doi: 10.1063/1.2132065.
- [64] M. Raïssi, L. Vignau, E. Cloutet, et B. Ratier, « Soluble carbon nanotubes/phthalocyanines transparent electrode and interconnection layers for flexible inverted polymer tandem solar cells », *Org. Electron.*, vol. 21, p. 86-91, juin 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2015.03.003.
- [65] Z. Liu, P. You, S. Liu, et F. Yan, « Neutral-Color Semitransparent Organic Solar Cells with All-Graphene Electrodes », *ACS Nano*, vol. 9, n° 12, p. 12026-12034, déc. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b04858.
- [66] L. Velasco Davoise, A. M. Díez-Pascual, et R. Peña Capilla, « Application of Graphene-Related Materials in Organic Solar Cells », *Materials*, vol. 15, n° 3, p. 1171, févr. 2022, doi: 10.3390/ma15031171.
- [67] Q. Zheng et J.-K. Kim, *Graphene for Transparent Conductors*. New York, NY: Springer New York, 2015. doi: 10.1007/978-1-4939-2769-2.
- [68] G. Petre *et al.*, « Organic Heterostructures with Indium-Free Transparent Conductor Electrode for Optoelectronic Applications », *Phys. Status Solidi A*, vol. 219, n° 15, p. 2100521, 2022, doi: 10.1002/pssa.202100521.
- [69] K. Bädeker, « Über eine eigentümliche Form elektrischen Leitvermögens bei festen Körpern », *Ann. Phys.*, vol. 334, n° 8, p. 566-584, 1909, doi: 10.1002/andp.19093340807.
- [70] S. Ghosh, M. Saha, S. Paul, et S. K. De, « Shape Controlled Plasmonic Sn Doped CdO Colloidal Nanocrystals: A Synthetic Route to Maximize the Figure of Merit of Transparent Conducting Oxide », *Small*, vol. 13, n° 7, p. 1602469, 2017, doi: 10.1002/smll.201602469.
- [71] I. Y. Kim et J. S. Kim, « The Preparation of Fluorine Doped Cadmium Oxide Thin Film by Sol-Gel Process », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, n° 11, p. 8275-8278, nov. 2014, doi: 10.1166/jnn.2014.9895.
- [72] K. Ellmer, A. Klein, et B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer Science & Business Media, 2007.

- [73] E. Elangovan, M. P. Singh, M. S. Dharmaprakash, et K. Ramamurthi, « Some physical properties of spray deposited SnO₂ thin films », *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 6, n° 1, p. 197-203, 2004.
- [74] A. Suzuki *et al.*, « Surface flatness of transparent conducting ZnO:Ga thin films grown by pulsed laser deposition », *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 35, n° 10, p. 5457-5461, 1996, doi: 10.1143/jjap.35.5457.
- [75] Z. Huafu, Y. Shugang, L. Hanfa, et Y. Changkun, « Preparation and characterization of transparent conducting ZnO:W films by DC magnetron sputtering », *J. Semicond.*, vol. 32, n° 4, p. 043002-4, mars 2011, doi: 10.1088/1674-4926/32/4/043002.
- [76] R. Das et H. S. Das, « Merits and Demerits of Transparent Conducting Magnetron Sputtered ZnO:Al, ITO and SnO₂:F Thin Films for Solar Cell Applications », *J. Inst. Eng. India Ser. D*, vol. 98, n° 1, p. 85-90, avr. 2017, doi: 10.1007/s40033-016-0112-1.
- [77] J.-H. Bae *et al.*, « Transparent, Low Resistance, and Flexible Amorphous ZnO-Doped In₂O₃ Anode Grown on a PES Substrate », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 3, p. J81, janv. 2007, doi: 10.1149/1.2426800.
- [78] M. Esro *et al.*, « 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*, vol. 4, n° 16, p. 3563-3570, avr. 2016, doi: 10.1039/C5TC04117A.
- [79] D. Liu *et al.*, « Cd₂SnO₄ transparent conductive oxide: a promising alternative candidate for highly efficient hybrid halide perovskite solar cells », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 14, p. 8295-8302, janv. 2017, doi: 10.1039/C6RA27146D.
- [80] K. Shaik, A. S. Readdy, S. Uthanna, et P. Reddy, « Physical properties of pure In₂O₃ thin films », *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, vol. 2, p. 782-787, déc. 2008.
- [81] T. Minami, H. Nanto, et S. Takata, « Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, n° 10, p. 958-960, 1982, doi: 10.1063/1.93355.
- [82] A. El Hajj, B. Lucas, M. Chakaroun, R. Antony, B. Ratier, et M. Aldissi, « Optimization of ZnO/Ag/ZnO multilayer electrodes obtained by Ion Beam Sputtering for optoelectronic devices », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 14, p. 4666-4668, mai 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2011.10.193.
- [83] S. Vedraïne, A. El Hajj, P. Torchio, et B. Lucas, « Optimized ITO-free tri-layer electrode for organic solar cells », *Org. Electron.*, vol. 14, n° 4, p. 1122-1129, avr. 2013, doi: 10.1016/j.orgel.2013.01.030.
- [84] S. Yu, W. Zhang, L. Li, D. Xu, H. Dong, et Y. Jin, « Optimization of SnO₂/Ag/SnO₂ tri-layer films as transparent composite electrode with high figure of merit », *Thin Solid Films*, vol. 552, p. 150-154, févr. 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.11.109.
- [85] L. Cattin, G. Louarn, M. Morsli, et J. C. Bernède, « Semi-Transparent Organic Photovoltaic Cells with Dielectric/Metal/Dielectric Top Electrode: Influence of the Metal on Their Performances », *Nanomater. Basel Switz.*, vol. 11, n° 2, p. 393, févr. 2021, doi: 10.3390/nano11020393.

- [86] J. C. Berná̃de et L. Cattin, « Dielectric/Metal/Dielectric Flexible Transparent Electrodes, from Smart Window to Semi-transparent Solar Cells », *Asian J. Eng. Technol.*, vol. 7, n° 3, Art. n° 3, juin 2019, doi: 10.24203/ajet.v7i3.5710.
- [87] M. Morales-Masis *et al.*, « An Indium-Free Anode for Large-Area Flexible OLEDs: Defect-Free Transparent Conductive Zinc Tin Oxide », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, n° 3, p. 384-392, 2016, doi: 10.1002/adfm.201503753.
- [88] H. R. Choi, S. K. Eswaran, S. M. Lee, et Y. S. Cho, « Enhanced Fracture Resistance of Flexible ZnO:Al Thin Films in Situ Sputtered on Bent Polymer Substrates », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 32, p. 17569-17572, août 2015, doi: 10.1021/acsami.5b04727.
- [89] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, n° 6348, Art. n° 6348, nov. 1991, doi: 10.1038/354056a0.
- [90] S. Iijima et T. Ichihashi, « Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter », *Nature*, vol. 363, n° 6430, p. 603-605, 1993, doi: 10.1038/363603a0.
- [91] Z. Wu *et al.*, « Transparent, conductive carbon nanotube films », *Science*, vol. 305, n° 5688, p. 1273-1276, 2004, doi: 10.1126/science.1101243.
- [92] N. Saran, K. Parikh, D.-S. Suh, E. Muñoz, H. Kolla, et S. K. Manohar, « Fabrication and Characterization of Thin Films of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles on Flexible Plastic Substrates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 14, p. 4462-4463, 2004, doi: 10.1021/ja037273p.
- [93] M. Zhang *et al.*, « Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets », *Science*, vol. 309, n° 5738, p. 1215-1219, août 2005, doi: 10.1126/science.1115311.
- [94] M. Contreras *et al.*, « Application of Single-Wall Carbon Nanotubes as Transparent Electrodes in Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cells », in *2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, mai 2006, vol. 1, p. 428-431. doi: 10.1109/WCPEC.2006.279481.
- [95] X. Yu, R. Rajamani, K. A. Stelson, et T. Cui, « Carbon Nanotube Based Transparent Conductive Thin Films », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, n° 7, p. 1939-1944, juill. 2006, doi: 10.1166/jnn.2006.332.
- [96] D. S. Hecht *et al.*, « High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 7, p. 075201, janv. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/7/075201.
- [97] D. Shi et D. E. Resasco, « Study of the growth of conductive single-wall carbon nanotube films with ultra-high transparency », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 511, n° 4, p. 356-362, août 2011, doi: 10.1016/j.cplett.2011.06.057.
- [98] R. V. Salvatierra, C. E. Cava, L. S. Roman, et A. J. G. Zarbin, « ITO-Free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, n° 12, p. 1490-1499, 2013, doi: 10.1002/adfm.201201878.
- [99] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, et K. Leo, « Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, n° 6, p. 1076-1081, 2011, doi: 10.1002/adfm.201002290.

- [100] Y. Li, G. Xu, C. Cui, et Y. Li, « Flexible and Semitransparent Organic Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 7, p. 1701791, 2018, doi: 10.1002/aenm.201701791.
- [101] H. A. Pohl et E. H. Engelhardt, « SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME HIGHLY CONJUGATED SEMICONDUCTING POLYMERS », *J. Phys. Chem.*, vol. 66, n° 11, p. 2085-2095, nov. 1962, doi: 10.1021/j100817a004.
- [102] C. K. Chiang *et al.*, « Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, n° 3, p. 1013-1015, févr. 1978, doi: 10.1021/ja00471a081.
- [103] « The Nobel Prize in Chemistry 2000 », *NobelPrize.org*. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/> (consulté le 29 août 2022).
- [104] D. Alemu, H.-Y. Wei, K.-C. Ho, et C.-W. Chu, « Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 11, p. 9662-9671, oct. 2012, doi: 10.1039/C2EE22595F.
- [105] Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith, et A. J. Heeger, « Solution-cast films of polyaniline: Optical-quality transparent electrodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, n° 22, p. 2711-2713, 1992, doi: 10.1063/1.106852.
- [106] S. S. Im et S. W. Byun, « Preparation and properties of transparent and conducting nylon 6-based composite films », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, n° 7, p. 1221-1229, 1994, doi: 10.1002/app.1994.070510709.
- [107] H. Kang, S. Jung, S. Jeong, G. Kim, et K. Lee, « Polymer-metal hybrid transparent electrodes for flexible electronics », *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015, doi: 10.1038/ncomms7503.
- [108] Y. Xia, K. Sun, et J. Ouyang, « Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 18, p. 2436-2440, 2012, doi: 10.1002/adma.201104795.
- [109] S. K. Hau, H.-L. Yip, J. Zou, et A. K.-Y. Jen, « Indium tin oxide-free semi-transparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes », *Org. Electron.*, vol. 10, n° 7, p. 1401-1407, nov. 2009, doi: 10.1016/j.orgel.2009.06.019.
- [110] W. Gaynor, G. F. Burkhard, M. D. McGehee, et P. Peumans, « Smooth Nanowire/Polymer Composite Transparent Electrodes », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 26, p. 2905-2910, 2011, doi: 10.1002/adma.201100566.
- [111] S. De *et al.*, « Transparent, Flexible, and Highly Conductive Thin Films Based on Polymer-Nanotube Composites », *ACS Nano*, vol. 3, n° 3, p. 714-720, mars 2009, doi: 10.1021/nn800858w.
- [112] Y. Altin, M. Tas, İ. Borazan, A. Demir, et A. Bedeloglu, « Solution-processed transparent conducting electrodes with graphene, silver nanowires and PEDOT:PSS as alternative to ITO », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 302, p. 75-81, sept. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.05.058.
- [113] X. Zhang *et al.*, « Highly conductive PEDOT:PSS transparent electrode prepared by a post-spin-rinsing method for efficient ITO-free polymer solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 144, p. 143-149, janv. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.08.039.

- [114] J. Liang, L. Li, X. Niu, Z. Yu, et Q. Pei, « Elastomeric polymer light-emitting devices and displays », *Nat. Photonics*, vol. 7, n° 10, Art. n° 10, oct. 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.242.
- [115] S. Kim *et al.*, « Ultrafiltration: Purification of PEDOT:PSS by Ultrafiltration for Highly Conductive Transparent Electrode of All-Printed Organic Devices (Adv. Mater. 46/2016) », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 46, p. 10106-10106, 2016, doi: 10.1002/adma.201670321.
- [116] H. Park *et al.*, « Retarding Ion Exchange between Conducting Polymers and Ionic Liquids for Printable Top Electrodes in Semitransparent Organic Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 2, p. 2276-2284, janv. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b15617.
- [117] S. Kim *et al.*, « Interface Engineering for Fabricating Semitransparent and Flexible Window-Film-Type Organic Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 23, p. 26232-26238, juin 2020, doi: 10.1021/acsami.0c02336.
- [118] X. Lin, J. Jia, N. Yousefi, X. Shen, et J.-K. Kim, « Highly transparent conducting graphene films produced by langmuir blodgett assembly as flexible electrodes », in *2012 14th International Conference on Electronic Materials and Packaging (EMAP)*, déc. 2012, p. 1-5. doi: 10.1109/EMAP.2012.6507924.
- [119] J.-Y. Syu *et al.*, « Wide-range work-function tuning of active graphene transparent electrodes via hole doping », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 39, p. 32746-32756, mars 2016, doi: 10.1039/C6RA04449B.
- [120] K. S. Novoselov *et al.*, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669, oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [121] « The Nobel Prize in Physics 2010 », *NobelPrize.org*. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/> (consulté le 30 août 2022).
- [122] K. Bhatt *et al.*, « A comparative study of graphene and graphite-based field effect transistor on flexible substrate », *Pramana*, vol. 90, n° 6, p. 75, mai 2018, doi: 10.1007/s12043-018-1562-9.
- [123] P. Blake *et al.*, « Graphene-Based Liquid Crystal Device », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 6, p. 1704-1708, juin 2008, doi: 10.1021/nl080649i.
- [124] J. Wu *et al.*, « Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes », *ACS Nano*, vol. 4, n° 1, p. 43-48, janv. 2010, doi: 10.1021/nn900728d.
- [125] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, et A. C. Ferrari, « Graphene photonics and optoelectronics », *Nat. Photonics*, vol. 4, n° 9, Art. n° 9, sept. 2010, doi: 10.1038/nphoton.2010.186.
- [126] S. Jung, J. Lee, Y. Choi, S. Myeon Lee, C. Yang, et H. Park, « Improved interface control for high-performance graphene-based organic solar cells », *2D Mater.*, vol. 4, p. 045004, déc. 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa823b.
- [127] S. Jung, J. Lee, J. Seo, U. Kim, Y. Choi, et H. Park, « Development of Annealing-Free, Solution-Processable Inverted Organic Solar Cells with N-Doped Graphene Electrodes using Zinc Oxide Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 18, n° 2, p. 1337-1343, févr. 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b05026.

- [128] H. Kim *et al.*, « On-Fabrication Solid-State N-Doping of Graphene by an Electron-Transporting Metal Oxide Layer for Efficient Inverted Organic Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n° 12, p. 1600172, 2016, doi: 10.1002/aenm.201600172.
- [129] J.-K. Chang *et al.*, « Graphene Anodes and Cathodes: Tuning the Work Function of Graphene by Nearly 2 eV with an Aqueous Intercalation Process », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 31, p. 17155-17161, août 2015, doi: 10.1021/acsami.5b03934.
- [130] N. Ye *et al.*, « Silver nanowire–graphene hybrid transparent conductive electrodes for highly efficient inverted organic solar cells », *Nanotechnology*, vol. 28, n° 30, p. 305402, juill. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa7723.
- [131] J. H. Kang *et al.*, « Cu/graphene hybrid transparent conducting electrodes for organic photovoltaic devices », *Carbon*, vol. 171, p. 341-349, janv. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2020.08.055.
- [132] Y. Chen, Y. Yue, S.-R. Wang, N. Zhang, J. Feng, et H.-B. Sun, « Thermally-induced wrinkles on PH1000/graphene composite electrode for enhanced efficiency of organic solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 201, p. 110075, oct. 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110075.
- [133] D. Koo *et al.*, « Flexible Organic Solar Cells Over 15% Efficiency with Polyimide-Integrated Graphene Electrodes », *Joule*, vol. 4, n° 5, p. 1021-1034, mai 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.02.012.
- [134] T. Xu *et al.*, « Ultraviolet-Durable Flexible Nonfullerene Organic Solar Cells Realized by a Hybrid Nanostructured Transparent Electrode », *Sol. RRL*, vol. 4, n° 5, p. 1900522, 2020, doi: 10.1002/solr.201900522.
- [135] K. Zilberberg et T. Riedl, « Metal-nanostructures – a modern and powerful platform to create transparent electrodes for thin-film photovoltaics », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 38, p. 14481-14508, sept. 2016, doi: 10.1039/C6TA05286J.
- [136] L. Hu, H. Wu, et Y. Cui, « Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes », *MRS Bull.*, vol. 36, n° 10, p. 760-765, oct. 2011, doi: 10.1557/mrs.2011.234.
- [137] H.-Y. Chen et M.-C. Tu, « Nanowire-Based Transparent Conductive Electrodes », in *Nanowire Electronics*, G. Shen et Y.-L. Chueh, Éd. Singapore: Springer, 2019, p. 159-200. doi: 10.1007/978-981-13-2367-6_6.
- [138] T. Sannicolo, M. Lagrange, A. Cabos, C. Celle, J.-P. Simonato, et D. Bellet, « Metallic Nanowire-Based Transparent Electrodes for Next Generation Flexible Devices: a Review », *Small*, vol. 12, n° 44, p. 6052-6075, 2016, doi: 10.1002/smll.201602581.
- [139] F. Selzer *et al.*, « Electrical limit of silver nanowire electrodes: Direct measurement of the nanowire junction resistance », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, n° 16, p. 163302, avr. 2016, doi: 10.1063/1.4947285.
- [140] Y. Xiong *et al.*, « Novel Bimodal Silver Nanowire Network as Top Electrodes for Reproducible and High-Efficiency Semitransparent Organic Photovoltaics », *Sol. RRL*, vol. 4, n° 10, p. 2000328, 2020, doi: 10.1002/solr.202000328.
- [141] F. Basarir *et al.*, « Recent progresses on solution-processed silver nanowire based transparent conducting electrodes for organic solar cells », janv. 2017, doi: 10.1016/j.mtchem.2017.02.001.

- [142] M. Singh, T. R. Rana, S. Kim, K. Kim, J. H. Yun, et J. Kim, « Silver Nanowires Binding with Sputtered ZnO to Fabricate Highly Conductive and Thermally Stable Transparent Electrode for Solar Cell Applications », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 20, p. 12764-12771, mai 2016, doi: 10.1021/acsami.6b01506.
- [143] Z. Yu, L. Li, Q. Zhang, W. Hu, et Q. Pei, « Silver Nanowire-Polymer Composite Electrodes for Efficient Polymer Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 38, p. 4453-4457, 2011, doi: 10.1002/adma.201101992.
- [144] H.-G. Im, J. Jin, J.-H. Ko, J. Lee, J.-Y. Lee, et B.-S. Bae, « Flexible transparent conducting composite films using a monolithically embedded AgNW electrode with robust performance stability », *Nanoscale*, vol. 6, n° 2, p. 711-715, déc. 2013, doi: 10.1039/C3NR05348B.
- [145] J. Li, J. Liang, X. Jian, W. Hu, J. Li, et Q. Pei, « A Flexible and Transparent Thin Film Heater Based on a Silver Nanowire/Heat-resistant Polymer Composite », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 299, n° 11, p. 1403-1409, 2014, doi: 10.1002/mame.201400097.
- [146] C. F. Guo et Z. Ren, « Flexible transparent conductors based on metal nanowire networks », *Mater. Today*, vol. 18, n° 3, p. 143-154, avr. 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.08.018.
- [147] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, et J.-P. Simonato, « Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 45, p. 452001, oct. 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/45/452001.
- [148] S. H. Park, H. S. Shin, Y. H. Kim, H. M. Park, et J. Y. Song, « Template-free and filamentary growth of silver nanowires: application to anisotropic conductive transparent flexible electrodes », *Nanoscale*, vol. 5, n° 5, p. 1864-1869, févr. 2013, doi: 10.1039/C2NR33056C.
- [149] L. m. Huang, H. t. Wang, Z. b. Wang, A. Mitra, K. n. Bozhilov, et Y. s. Yan, « Nanowire Arrays Electrodeposited from Liquid Crystalline Phases », *Adv. Mater.*, vol. 14, n° 1, p. 61-64, 2002, doi: 10.1002/1521-4095(20020104)14:1<61::AID-ADMA61>3.0.CO;2-Y.
- [150] Abd. R. bin M. Yusoff, S. J. Lee, F. K. Shneider, W. J. da Silva, et J. Jang, « High-Performance Semitransparent Tandem Solar Cell of 8.02% Conversion Efficiency with Solution-Processed Graphene Mesh and Laminated Ag Nanowire Top Electrodes », *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, n° 12, p. 1301989, 2014, doi: 10.1002/aenm.201301989.
- [151] P. Maisch *et al.*, « Inkjet printed silver nanowire percolation networks as electrodes for highly efficient semitransparent organic solar cells », *Org. Electron.*, vol. 38, p. 139-143, nov. 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.08.006.
- [152] H. Lu *et al.*, « Inkjet printed silver nanowire network as top electrode for semi-transparent organic photovoltaic devices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 9, p. 093302, mars 2015, doi: 10.1063/1.4913697.
- [153] K. L. Zhou *et al.*, « Highly Stable Transparent Conductive Electrodes Based on Silver-Platinum Alloy-Walled Hollow Nanowires for Optoelectronic Devices », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 42, p. 36128-36135, oct. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b12238.
- [154] X. Liang, T. Zhao, P. Zhu, Y. Hu, R. Sun, et C.-P. Wong, « Room-Temperature Nanowelding of a Silver Nanowire Network Triggered by Hydrogen Chloride Vapor for Flexible

Transparent Conductive Films », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 46, p. 40857-40867, nov. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b13048.

[155] K. Zhang *et al.*, « Unraveling the solvent induced welding of silver nanowires for high performance flexible transparent electrodes », *Nanoscale*, vol. 10, n° 27, p. 12981-12990, juill. 2018, doi: 10.1039/C8NR01648H.

[156] Y.-R. Jang, W.-H. Chung, Y.-T. Hwang, H.-J. Hwang, S.-H. Kim, et H.-S. Kim, « Selective Wavelength Plasmonic Flash Light Welding of Silver Nanowires for Transparent Electrodes with High Conductivity », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 28, p. 24099-24107, juill. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b03917.

[157] L. Lian, X. Xi, D. Dong, et G. He, « Highly conductive silver nanowire transparent electrode by selective welding for organic light emitting diode », *Org. Electron.*, vol. 60, p. 9-15, sept. 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.05.028.

[158] X. Sun *et al.*, « Water-assisted formation of highly conductive silver nanowire electrode for all solution-processed semi-transparent perovskite and organic solar cells », *J. Mater. Sci.*, vol. 55, n° 30, p. 14893-14906, oct. 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04975-y.

[159] M. J. Saw *et al.*, « High Aspect Ratio and Post-Processing Free Silver Nanowires as Top Electrodes for Inverted-Structured Photodiodes », *ACS Omega*, vol. 4, n° 8, p. 13303-13308, août 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b01479.

[160] P. Lee *et al.*, « Highly Stretchable and Highly Conductive Metal Electrode by Very Long Metal Nanowire Percolation Network », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 25, p. 3326-3332, 2012, doi: 10.1002/adma.201200359.

[161] G. Zhao *et al.*, « Bendable Solar Cells from Stable, Flexible, and Transparent Conducting Electrodes Fabricated Using a Nitrogen-Doped Ultrathin Copper Film », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, n° 23, p. 4180-4191, 2016, doi: 10.1002/adfm.201600392.

[162] H. Zhai *et al.*, « Copper nanowire-TiO₂-polyacrylate composite electrodes with high conductivity and smoothness for flexible polymer solar cells », *Nano Res.*, vol. 11, n° 4, p. 1895-1904, avr. 2018, doi: 10.1007/s12274-017-1807-9.

[163] H. Zhai *et al.*, « Semi-transparent polymer solar cells with all-copper nanowire electrodes », *Nano Res.*, vol. 11, n° 4, p. 1956-1966, avr. 2018, doi: 10.1007/s12274-017-1812-z.

[164] D. S. Ghosh *et al.*, « Highly Flexible Transparent Electrodes Containing Ultrathin Silver for Efficient Polymer Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, n° 47, p. 7309-7316, 2015, doi: 10.1002/adfm.201503739.

[165] G. Zhao *et al.*, « Optical Transmittance Enhancement of Flexible Copper Film Electrodes with a Wetting Layer for Organic Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 44, p. 38695-38705, nov. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b10234.

[166] X. Wang *et al.*, « Room-Temperature Surface Modification of Cu Nanowires and Their Applications in Transparent Electrodes, SERS-Based Sensors, and Organic Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 42, p. 28831-28837, oct. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b08984.

[167] R. Deshmukh, M. Calvo, M. Schreck, E. Tervoort, A. S. Sologubenko, et M. Niederberger, « Synthesis, Spray Deposition, and Hot-Press Transfer of Copper Nanowires

for Flexible Transparent Electrodes », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 24, p. 20748-20754, juin 2018, doi: 10.1021/acsami.8b04007.

[168] I. E. Stewart *et al.*, « Solution-processed copper–nickel nanowire anodes for organic solar cells », *Nanoscale*, vol. 6, n° 11, p. 5980-5988, mai 2014, doi: 10.1039/C4NR01024H.

[169] S. Ding, J. Jiu, Y. Tian, T. Sugahara, S. Nagao, et K. Suganuma, « Fast fabrication of copper nanowire transparent electrodes by a high intensity pulsed light sintering technique in air », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 46, p. 31110-31116, nov. 2015, doi: 10.1039/C5CP04582G.

[170] P. E. Lyons *et al.*, « High-Performance Transparent Conductors from Networks of Gold Nanowires », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, n° 24, p. 3058-3062, déc. 2011, doi: 10.1021/jz201401e.

[171] J. H. M. Maurer, L. González-García, B. Reiser, I. Kanelidis, et T. Kraus, « Templated Self-Assembly of Ultrathin Gold Nanowires by Nanoimprinting for Transparent Flexible Electronics », *Nano Lett.*, vol. 16, n° 5, p. 2921-2925, mai 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04319.

[172] J. Kim, W. J. da Silva, A. R. bin Mohd Yusoff, et J. Jang, « Organic devices based on nickel nanowires transparent electrode », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, janv. 2016, doi: 10.1038/srep19813.

[173] S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, C. K. Luscombe, J. M. J. Fréchet, et D. Poulikakos, « All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles », *Nanotechnology*, vol. 18, n° 34, p. 345202, août 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/34/345202.

[174] H. M. Haverinen, R. A. Myllylä, et G. E. Jabbour, « Inkjet Printed RGB Quantum Dot-Hybrid LED », *J. Disp. Technol.*, vol. 6, n° 3, p. 87-89, mars 2010.

[175] H. A. of G. R. Centres, « Inkjet printing process for kesterite solar cells ». <https://phys.org/news/2015-05-inkjet-kesterite-solar-cells.html> (consulté le 17 octobre 2022).

[176] T. Carey, C. Jones, F. Le Moal, D. Deganello, et F. Torrisi, « Spray-Coating Thin Films on Three-Dimensional Surfaces for a Semitransparent Capacitive-Touch Device », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 23, p. 19948-19956, juin 2018, doi: 10.1021/acsami.8b02784.

[177] F. Zabihi et M. Eslamian, « Characteristics of thin films fabricated by spray coating on rough and permeable paper substrates », *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 12, n° 3, p. 489-503, mai 2015, doi: 10.1007/s11998-015-9656-5.

[178] D. P. Birnie, « Rational solvent selection strategies to combat striation formation during spin coating of thin films », *J. Mater. Res.*, vol. 16, n° 4, p. 1145-1154, avr. 2001, doi: 10.1557/JMR.2001.0158.

[179] A. A. Tracton, Éd., *Coatings Technology Handbook*, 3^e éd. Boca Raton: CRC Press, 2005. doi: 10.1201/9781420027327.

[180] S. Abou Dargham, « Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS », 2016.

- [181] M.-R. Azani, A. Hassanpour, et T. Torres, « Benefits, Problems, and Solutions of Silver Nanowire Transparent Conductive Electrodes in Indium Tin Oxide (ITO)-Free Flexible Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, n° 48, p. 2002536, 2020, doi: 10.1002/aenm.202002536.
- [182] J.-J. Shen, « Recently-explored top electrode materials for transparent organic solar cells », *Synth. Met.*, vol. 271, p. 116582, janv. 2021, doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116582.
- [183] Y. Sun *et al.*, « Flexible organic photovoltaics based on water-processed silver nanowire electrodes », *Nat. Electron.*, vol. 2, n° 11, p. 513-520, nov. 2019, doi: 10.1038/s41928-019-0315-1.
- [184] J. Wang *et al.*, « Silver Nanowire Electrodes: Conductivity Improvement Without Post-treatment and Application in Capacitive Pressure Sensors », *Nano-Micro Lett.*, vol. 7, n° 1, p. 51-58, janv. 2015, doi: 10.1007/s40820-014-0018-0.
- [185] M.-H. Jao, H.-C. Liao, et W.-F. Su, « Achieving a high fill factor for organic solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 16, p. 5784-5801, avr. 2016, doi: 10.1039/C6TA00126B.
- [186] J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, et P. Peumans, « Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 2, p. 689-692, févr. 2008, doi: 10.1021/nl073296g.
- [187] N. Weiß *et al.*, « Humidity assisted annealing technique for transparent conductive silver nanowire networks », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 25, p. 19659-19665, févr. 2015, doi: 10.1039/C5RA01303H.
- [188] G. V. Naik, V. M. Shalaev, et A. Boltasseva, « Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 24, p. 3264-3294, 2013, doi: 10.1002/adma.201205076.
- [189] A. Boltasseva et H. A. Atwater, « Materials science. Low-loss plasmonic metamaterials », *Science*, vol. 331, n° 6015, p. 290-291, janv. 2011, doi: 10.1126/science.1198258.
- [190] R. W. Wood, « XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum », *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 4, n° 21, p. 396-402, sept. 1902, doi: 10.1080/14786440209462857.
- [191] Lord Rayleigh, « III. Note on the remarkable case of diffraction spectra described by Prof. Wood », *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 14, n° 79, p. 60-65, juill. 1907, doi: 10.1080/14786440709463661.
- [192] A. Otto, « Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection », *Z. Für Phys. Hadrons Nucl.*, vol. 216, n° 4, p. 398-410, août 1968, doi: 10.1007/BF01391532.
- [193] E. KRETSCHMANN et H. RAETHER, « Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light », *Z. Naturforsch., A: Astrophys., Phys. Phys. Chem.*, vol. 23, n° 2135-2136, nov. 1968, doi: <http://dx.doi.org/10.1515/zna-1968-1247>.
- [194] A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell, et M. D. McGehee, « Polymer-based solar cells », *Mater. Today*, vol. 10, n° 11, p. 28-33, nov. 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70276-6.

- [195] S. M. Falke *et al.*, « Coherent ultrafast charge transfer in an organic photovoltaic blend », *Science*, vol. 344, n° 6187, p. 1001-1005, mai 2014, doi: 10.1126/science.1249771.
- [196] S. Vedraïne *et al.*, « Intrinsic absorption of plasmonic structures for organic solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, p. S57-S64, mai 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2010.12.045.
- [197] K. N'Konou *et al.*, « Impact of Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles on the photoelectric current of plasmonic inverted organic solar cells », *Synth. Met.*, vol. 239, p. 22-28, mai 2018, doi: 10.1016/j.synthmet.2018.03.003.
- [198] H. I. Park *et al.*, « High Performance Organic Photovoltaics with Plasmonic-Coupled Metal Nanoparticle Clusters », *ACS Nano*, vol. 8, n° 10, p. 10305-10312, oct. 2014, doi: 10.1021/nn503508p.
- [199] D. H. Wang *et al.*, « Enhancement of Donor-Acceptor Polymer Bulk Heterojunction Solar Cell Power Conversion Efficiencies by Addition of Au Nanoparticles », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, n° 24, p. 5519-5523, juin 2011, doi: 10.1002/anie.201101021.
- [200] F. Monestier *et al.*, « Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, n° 5, p. 405-410, mars 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2006.10.019.
- [201] K. M. Mayer et J. H. Hafner, « Localized Surface Plasmon Resonance Sensors », *Chem. Rev.*, vol. 111, n° 6, p. 3828-3857, juin 2011, doi: 10.1021/cr100313v.
- [202] H. Raether, « Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings », *Springer Tracts Mod. Phys.*, vol. 111, janv. 1988, doi: 10.1007/BFb0048317.
- [203] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, et C. Higgitt, « The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology », *Gold Bull.*, vol. 40, n° 4, p. 270-277, déc. 2007, doi: 10.1007/BF03215599.
- [204] J.-F. Masson, « Portable and field-deployed surface plasmon resonance and plasmonic sensors », *Analyst*, vol. 145, n° 11, p. 3776-3800, juin 2020, doi: 10.1039/D0AN00316F.
- [205] S.-W. Baek, J. Noh, C.-H. Lee, B. Kim, M.-K. Seo, et J.-Y. Lee, « Plasmonic Forward Scattering Effect in Organic Solar Cells: A Powerful Optical Engineering Method », *Sci. Rep.*, vol. 3, n° 1, p. 1726, déc. 2013, doi: 10.1038/srep01726.
- [206] M. Salvador *et al.*, « Electron Accumulation on Metal Nanoparticles in Plasmon-Enhanced Organic Solar Cells », *ACS Nano*, vol. 6, n° 11, p. 10024-10032, nov. 2012, doi: 10.1021/nn303725v.
- [207] S. Mokkaṭpati, F. J. Beck, R. de Waele, A. Polman, et K. R. Catchpole, « Resonant nano-antennas for light trapping in plasmonic solar cells », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 18, p. 185101, avr. 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/18/185101.
- [208] Q. Gan, F. J. Bartoli, et Z. H. Kafafi, « Plasmonic-Enhanced Organic Photovoltaics: Breaking the 10% Efficiency Barrier », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 17, p. 2385-2396, 2013, doi: 10.1002/adma.201203323.
- [209] B. Sharma, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, et R. P. Van Duyne, « SERS: Materials, applications, and the future », *Mater. Today*, vol. 15, n° 1, p. 16-25, janv. 2012, doi: 10.1016/S1369-7021(12)70017-2.

- [210] E. L. Lim, C. C. Yap, M. A. Mat Teridi, C. H. Teh, A. R. bin Mohd Yusoff, et M. H. Hj Jumali, « A review of recent plasmonic nanoparticles incorporated P3HT: PCBM organic thin film solar cells », *Org. Electron.*, vol. 36, p. 12-28, sept. 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.05.029.
- [211] Y. H. Jang, Y. J. Jang, S. Kim, L. N. Quan, K. Chung, et D. H. Kim, « Plasmonic Solar Cells: From Rational Design to Mechanism Overview », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 24, p. 14982-15034, déc. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00302.
- [212] A. J. Morfa, K. L. Rowlen, T. H. Reilly, M. J. Romero, et J. van de Lagemaat, « Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 1, p. 013504, janv. 2008, doi: 10.1063/1.2823578.
- [213] A. Moreau *et al.*, « Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas », *Nature*, vol. 492, n° 7427, Art. n° 7427, déc. 2012, doi: 10.1038/nature11615.
- [214] X. H. Li, W. E. I. Sha, W. C. H. Choy, D. D. S. Fung, et F. X. Xie, « Efficient Inverted Polymer Solar Cells with Directly Patterned Active Layer and Silver Back Grating », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 12, p. 7200-7206, mars 2012, doi: 10.1021/jp211237c.
- [215] L. Zhou *et al.*, « Light Extraction of Trapped Optical Modes in Polymer Light-Emitting Diodes with Nanoimprinted Double-Pattern Gratings », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 20, p. 18139-18146, oct. 2014, doi: 10.1021/am5050357.
- [216] I. Suárez *et al.*, « Propagation length enhancement of surface plasmon polaritons in gold nano-/micro-waveguides by the interference with photonic modes in the surrounding active dielectrics », *Nanophotonics*, vol. 6, n° 5, p. 1109-1120, sept. 2017, doi: 10.1515/nanoph-2016-0166.
- [217] T. Iqbal, « Propagation length of surface plasmon polaritons excited by a 1D plasmonic grating », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, n° 11, p. 1445-1452, nov. 2015, doi: 10.1016/j.cap.2015.08.009.
- [218] S. Ahn, D. Rourke, et W. Park, « Plasmonic nanostructures for organic photovoltaic devices », *J. Opt.*, vol. 18, n° 3, p. 033001, févr. 2016, doi: 10.1088/2040-8978/18/3/033001.
- [219] J. B. Lassiter *et al.*, « Plasmonic Waveguide Modes of Film-Coupled Metallic Nanocubes », *Nano Lett.*, vol. 13, n° 12, p. 5866-5872, déc. 2013, doi: 10.1021/nl402660s.
- [220] C.-H. Chou et F.-C. Chen, « Plasmonic nanostructures for light trapping in organic photovoltaic devices », *Nanoscale*, vol. 6, n° 15, p. 8444-8458, juill. 2014, doi: 10.1039/C4NR02191F.
- [221] P. B. Johnson et R. W. Christy, « Optical Constants of the Noble Metals », *Phys. Rev. B*, vol. 6, n° 12, p. 4370-4379, déc. 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.6.4370.
- [222] P. B. Johnson et R. W. Christy, « Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd », *Phys. Rev. B*, vol. 9, n° 12, p. 5056-5070, juin 1974, doi: 10.1103/PhysRevB.9.5056.
- [223] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, vol. 3, 5 vol. Academic Press, 1998.
- [224] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York, NY: Springer US, 2007. doi: 10.1007/0-387-37825-1.

- [225] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, et R. P. Van Duyne, « Surface-enhanced Raman spectroscopy », *Annu. Rev. Anal. Chem. Palo Alto Calif*, vol. 1, p. 601-626, 2008, doi: 10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814.
- [226] L. Sun, J. Wang, E. Zhang, et Q. Tian, « Study on the Mechanism of Super-Resolution Near-Field Structure High-Density Optical Data Storage », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 8R, p. 5113, août 2003, doi: 10.1143/JJAP.42.5113.
- [227] K. Yee, « Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media », *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 14, n° 3, p. 302-307, mai 1966, doi: 10.1109/TAP.1966.1138693.
- [228] *Lecture 1 (FDTD) -- Introduction*, (2 avril 2014). Consulté le: 11 octobre 2022. [En ligne Vidéo]. Disponible sur: <https://www.youtube.com/watch?v=vVeyP85xKD4>
- [229] A. Taflove, A. Oskooi, et S. G. Johnson, *Advances in FDTD Computational Electrodynamics: Photonics and Nanotechnology*. Artech House, 2013.
- [230] Q. H. Li, D. Zhu, W. Liu, Y. Liu, et X. C. Ma, « Optical properties of Al-doped ZnO thin films by ellipsometry », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 10, p. 2922-2926, mars 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.104.
- [231] J.-F. Li, Y.-J. Zhang, S.-Y. Ding, R. Panneerselvam, et Z.-Q. Tian, « Core–Shell Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 7, p. 5002-5069, avr. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00596.
- [232] G. Das *et al.*, « Plasmonic nanostructures for the ultrasensitive detection of biomolecules », vol. 39, p. 547-586, nov. 2016, doi: 10.1393/ncr/i2016-10129-y.
- [233] L. Feng, M. Niu, Z. Wen, et X. Hao, « Recent Advances of Plasmonic Organic Solar Cells: Photophysical Investigations », *Polymers*, vol. 10, n° 2, p. 123, janv. 2018, doi: 10.3390/polym10020123.
- [234] F. C. Krebs *et al.*, « A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—First public demonstration », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 4, p. 422-441, avr. 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.12.001.
- [235] Z. Zheng *et al.*, « Tandem Organic Solar Cell with 20.2% Efficiency », *Joule*, vol. 6, n° 1, p. 171-184, janv. 2022, doi: 10.1016/j.joule.2021.12.017.
- [236] W. Rammal, « Réalisation de diodes électroluminescents souples et caractérisations », Thèse de doctorat, Limoges, 2006. Consulté le: 7 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2006LIMO0002>
- [237] O. A. Ibraikulov *et al.*, « Face-on orientation of fluorinated polymers conveyed by long alkyl chains: a prerequisite for high photovoltaic performances », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 25, p. 12038-12045, 2018, doi: 10.1039/C8TA04127J.
- [238] W. Zhao *et al.*, « Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 23, p. 4734-4739, juin 2016, doi: 10.1002/adma.201600281.
- [239] M. B. Upama *et al.*, « High-Efficiency Semitransparent Organic Solar Cells with Non-Fullerene Acceptor for Window Application », *ACS Photonics*, vol. 4, n° 9, p. 2327-2334, sept. 2017, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b00618.

- [240] Y. Firdaus *et al.*, « Key Parameters Requirements for Non-Fullerene-Based Organic Solar Cells with Power Conversion Efficiency >20% », *Adv. Sci.*, vol. 6, n° 9, p. 1802028, 2019, doi: 10.1002/advs.201802028.
- [241] N. Y. Doumon, G. Wang, X. Qiu, A. J. Minnaard, R. C. Chiechi, et L. J. A. Koster, « 1,8-diiodooctane acts as a photo-acid in organic solar cells », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, mars 2019, doi: 10.1038/s41598-019-40948-1.
- [242] W. Köntges *et al.*, « Visualizing morphological principles for efficient photocurrent generation in organic non-fullerene acceptor blends », *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, 2020, doi: 10.1039/c9ee03535d.
- [243] L.-M. Wang *et al.*, « Quantitative Determination of the Vertical Segregation and Molecular Ordering of PBDB-T/ITIC Blend Films with Solvent Additives », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 21, p. 24165-24173, mai 2020, doi: 10.1021/acsami.0c02843.
- [244] Z. Wang, F. Zhang, L. Li, Q. An, J. Wang, et J. Zhang, « The underlying reason of DIO additive on the improvement polymer solar cells performance », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 305, p. 221-226, juin 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.03.041.
- [245] C. Waldauf, M. C. Scharber, P. Schilinsky, J. A. Hauch, et C. J. Brabec, « Physics of organic bulk heterojunction devices for photovoltaic applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, n° 10, 2006, doi: 10.1063/1.2198930.
- [246] R. A. J. Janssen et J. Nelson, « Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 13, p. 1847-1858, 2013, doi: 10.1002/adma.201202873.
- [247] J. Zhang *et al.*, « Efficient non-fullerene organic solar cells employing sequentially deposited donor–acceptor layers », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 37, p. 18225-18233, sept. 2018, doi: 10.1039/C8TA06860G.
- [248] O. Ibraikulov, « Bulk heterojunction solar cells based on low band-gap copolymers and soluble fullerene derivatives », Université de Strasbourg.
- [249] E. Zimmermann, P. Ehrenreich, T. Pfadler, J. A. Dorman, J. Weickert, et L. Schmidt-Mende, « Erroneous efficiency reports harm organic solar cell research », *Nat. Photonics*, vol. 8, n° 9, Art. n° 9, sept. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.210.
- [250] Y. Yang *et al.*, « Rational design of metallic nanowire-based plasmonic architectures for efficient inverted polymer solar cells », *Sol. Energy*, vol. 122, p. 231-238, déc. 2015, doi: 10.1016/j.solener.2015.08.016.
- [251] T. Z. Oo *et al.*, « Ultrafine Gold Nanowire Networks as Plasmonic Antennae in Organic Photovoltaics », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 10, p. 6453-6458, mars 2012, doi: 10.1021/jp2099637.
- [252] C.-S. Kao, F.-C. Chen, C.-W. Liao, M. H. Huang, et C.-S. Hsu, « Plasmonic-enhanced performance for polymer solar cells prepared with inverted structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 19, p. 193902, nov. 2012, doi: 10.1063/1.4766736.
- [253] K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, et A. Scherer, « Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells », *Nat. Mater.*, vol. 3, n° 9, p. 601-605, sept. 2004, doi: 10.1038/nmat1198.

- [254] Y.-S. Hsiao *et al.*, « Improving the Light Trapping Efficiency of Plasmonic Polymer Solar Cells through Photon Management », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 39, p. 20731-20737, oct. 2012, doi: 10.1021/jp306124n.
- [255] F.-C. Chen, J.-L. Wu, C.-L. Lee, Y. Hong, C.-H. Kuo, et M. H. Huang, « Plasmonic-enhanced polymer photovoltaic devices incorporating solution-processable metal nanoparticles », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 1, p. 013305, juill. 2009, doi: 10.1063/1.3174914.
- [256] J.-L. Wu *et al.*, « Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells », *ACS Nano*, vol. 5, n° 2, p. 959-967, févr. 2011, doi: 10.1021/nn102295p.
- [257] I. Ibrahim Zamkoye *et al.*, « Characterization and Electronic Properties of Heptazine Layers: Towards Promising Interfacial Materials for Organic Optoelectronics », *Materials*, vol. 13, n° 17, Art. n° 17, janv. 2020, doi: 10.3390/ma13173826.
- [258] W. Li, A. Meredov, et A. Shamim, « Coat-and-print patterning of silver nanowires for flexible and transparent electronics », *Npj Flex. Electron.*, vol. 3, n° 1, p. 19, déc. 2019, doi: 10.1038/s41528-019-0063-3.
- [259] « Évaporation sous vide », *Wikipédia*. 26 octobre 2022. Consulté le: 29 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=%C3%89vaporation_sous_vide&oldid=198137721
- [260] « Dépôt de couches minces par thermo-évaporation | Canal U ». <https://www.canal-u.tv/chaines/unit/depot-de-couches-minces-par-thermo-evaporation> (consulté le 29 novembre 2022).
- [261] E. Steveler, « Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd) », phdthesis, Université de Lorraine, 2012. Consulté le: 29 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01749299>
- [262] V. Mahalingam, « SYNTHESIS, GROWTH AND CHARACTERIZATION OF PIPERAZINIUM p-AMINO BENZOATE AND PIPERAZINIUM p-CHLORO BENZOATE NONLINEAR OPTICAL SINGLE CRYSTALS », 2018. doi: 10.13140/RG.2.2.16046.82243.
- [263] « Instrumental Methods Of Chemical Analysis ». https://www.goodreads.com/work/best_book/14647742-instrumental-methods-of-chemical-analysis (consulté le 29 novembre 2022).
- [264] G. Binnig, C. F. Quate, et Ch. Gerber, « Atomic Force Microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, n° 9, p. 930-933, mars 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [265] R. Roche, « Plateforme multifonctionnelle de microscopies à sonde locale sous illumination », These de doctorat, Aix-Marseille, 2014. Consulté le: 29 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2014AIXM4045>
- [266] R. Rettig, M. Kässens, et L. Reimer, « Measurement of specimen charging in scanning electron microscopy with a kelvin probe », *Scanning*, vol. 16, n° 4, p. 221-226, 1994, doi: 10.1002/sca.4950160407.
- [267] R. Schlaf, « TutorialsWorkFunction Schlaf.pdf ». Consulté le: 29 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://mmrc.caltech.edu/XPS%20Info/TutorialsWorkFunction%20Schlaf.pdf>

Annexe

Annexe 1.1. Distribution du champ E dans la cellule solaire entière :

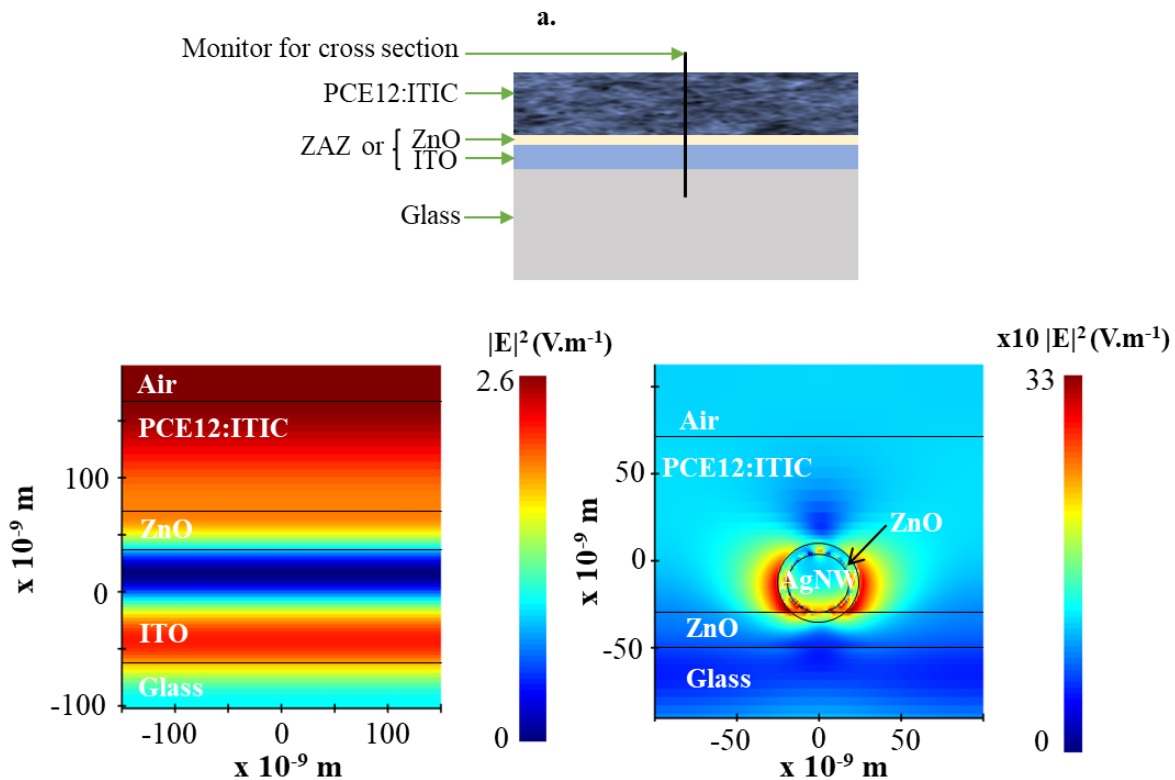


Figure 49 : a. Structure modélisée du dispositif ; Distribution du champ électrique au centre de la couche active PCE12:ITIC avec : a. électrode ITO et b. électrode ZAZ.

Nous avons étudié la répartition du champ électrique dans la cellule complète et nous avons pu constater que l'exaltation du champ E issu de la résonance plasmonique atteint fortement la couche active et est bien plus fort que celui d'une cellule solaire sans nanofils d'argent.

Importances des composantes de diffusion et d'absorption dans la résonance plasmonique : cela permet de montrer l'influence des nanofils sur la diffusion et sur le champ proche localisé autour des nanofils.

Afin d'approfondir le modèle, nous proposons d'ajouter une modélisation des sections transversales et des champs proches ou diffus. Nous ajoutons les **Figure 50**, **Figure 51**, et **Figure 52** dans les informations complémentaires.

Figure 50 : Le modèle utilisé pour approximer la section transversale d'absorption et la section transversale de diffusion est représenté ici. La source TSFS (Total-Field Scattered-Field) est utilisée et permet de séparer la région de calcul en deux zones : une avec la somme du champ incident et du champ diffusé et la seconde qui comprend uniquement le champ diffusé. Cela permet de calculer les sections transversales d'absorption et de diffusion des électrodes ZAZ. L'absorption avant 360 nm est liée à l'absorption du verre. La résonance plasmonique peut être remarquée entre 370 et 460 nm et décomposée en une partie diffusée et une autre absorbée par les nanofils. Le pic d'absorption autour de 570 nm est uniquement lié aux indices optiques de l'argent.

Figure 51 : Ces figures représentent le $\log(E^2)$ de la simulation de la **Figure 50**. Une échelle logarithmique a été choisie afin de pouvoir observer le champ diffusé, beaucoup moins intense que le champ proche. Nous avons simplifié l'analyse à 1 petit nanofil pour étudier facilement le champ autour. Les vues XY sont faites à (a) 410 nm, (b) 460 nm et (c) 550 nm. Les vues XZ sont réalisées à (d) 410 nm, (e) 460 nm et (f) 550 nm. La zone rectangulaire au centre (dans la source TSFS) présente les champs proches, après la limite de la source TSFS, seuls les champs diffus sont présents. Le champ est clairement plus fort dans les champs proches de la source TSFS par rapport au champ de diffusion observé au-delà.

Figure 52 : représente la même configuration avec une couche active de PCE12:ITIC. Les champs s'atténuent plus fortement du fait de la partie imaginaire de la couche active, conduisant à son absorption. Le champ électrique diffusé dans le verre est plus fort que lorsque la couche active était absente (**Figure 51**). Ceci est dû au nouveau contraste d'indice. Cependant, la diffusion reste toujours présente dans la couche active.

Ces informations nous permettent de compléter la discussion sur la contribution de la diffusion et de l'absorption. Les deux sont présentes. Leurs influences dépendent de la longueur d'onde. Un champ proche est visible dans le spectre étudié avec une intensité E^2 entre 1 et 20 $W.m^2$ jusqu'à 20 nm de l'interface de la couche de ZnO. La diffusion est également présente avec une intensité entre 0.00001 et 0.02 $W.m^2$. Nous avons donc montré que l'influence du champ proche est plus importante que celle de la diffusion. Nous pouvons croiser ces valeurs avec les surfaces relatives. En prenant une coupe 2D XZ de la cellule solaire, la couche active occupe environ 249 000 cm^2 , la structure cœur/coquille occupant environ 1 000 cm^2 . Si l'on ne considère que le champ E^2 supérieur à 5 $W.m^2$ en moyenne sur le spectre étudié (soit 5 fois supérieur au champ incident), la surface active affectée est supérieure à 3 000 cm^2 , soit une augmentation du champ électrique E^2 d'environ 6% dans l'ensemble de la couche due au champ proche. Et ce modèle est sans aucun couplage entre les différents nanofils et pour un cas extrêmement défavorable de 1 nanofil tous les 500 nm (très mauvais facteur de remplissage).

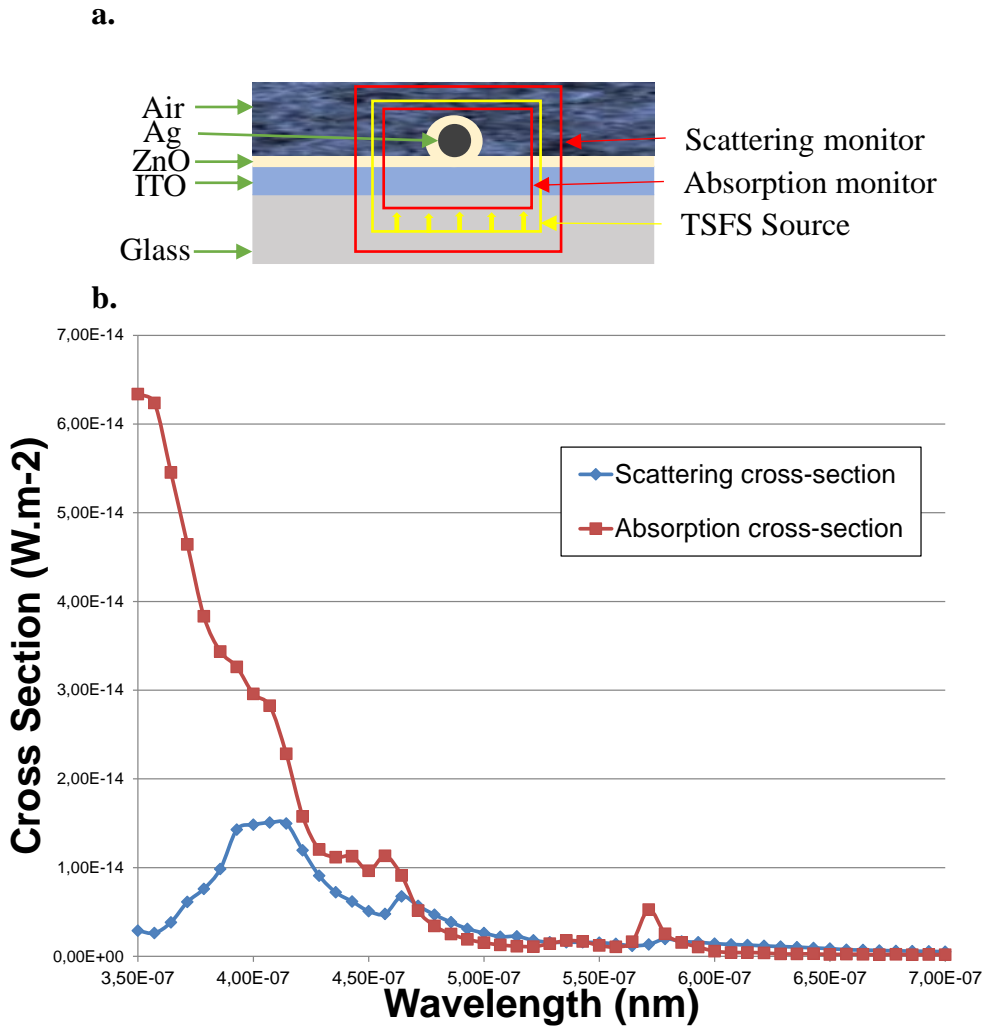


Figure 50 : a) Le modèle utilisé pour approximer la section d'absorption et la section de diffusion. La source Total-Field Scattered-Field (source TSFS) sépare la région de calcul en deux zones : l'une avec la somme du champ incident et du champ diffusé et la seconde qui ne comprend que le champ diffusé. Cela permet de calculer les (b) sections transversales d'absorption et de diffusion des électrodes ZAZ. L'absorption avant 360 nm est liée à l'absorption du verre. La résonance plasmonique peut être remarquée entre 370 et 460 nm et décomposée en une partie diffusée et une autre absorbée par les nanofils. Le pic d'absorption autour de 570 nm est uniquement lié aux indices optiques de l'argent.

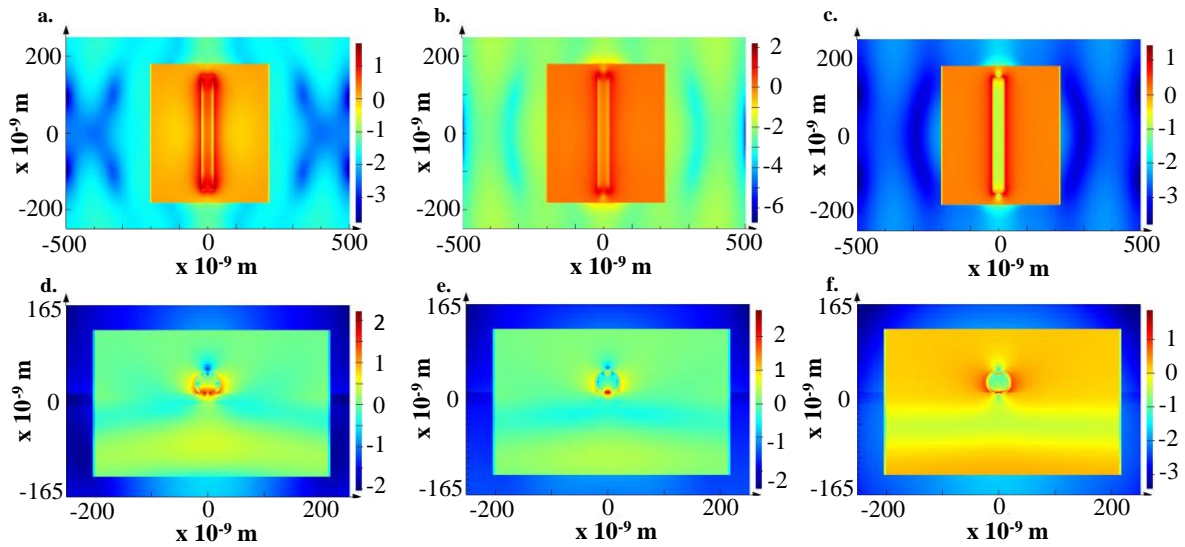


Figure 51 : Ces figures représentent le $\log(E^2)$ de la simulation de la **Figure 50**. Nous simplifions l'analyse à 1 petit nanofil pour étudier facilement le champ environnant. Les vues XY sont réalisées à (a) 410 nm, (b) 460 nm et (c) 550 nm. Les vues XZ sont réalisées à (d) 410 nm, (e) 460 nm et (f) 550 nm. La zone rectangulaire au centre (dans la source TSFS) présente le champ proche, après la limite de la source TSFS, seuls les champs diffus sont présents. Le champ est clairement plus fort dans la zone de champ proche de la source TSFS par rapport au champ de diffusion observé au-delà.

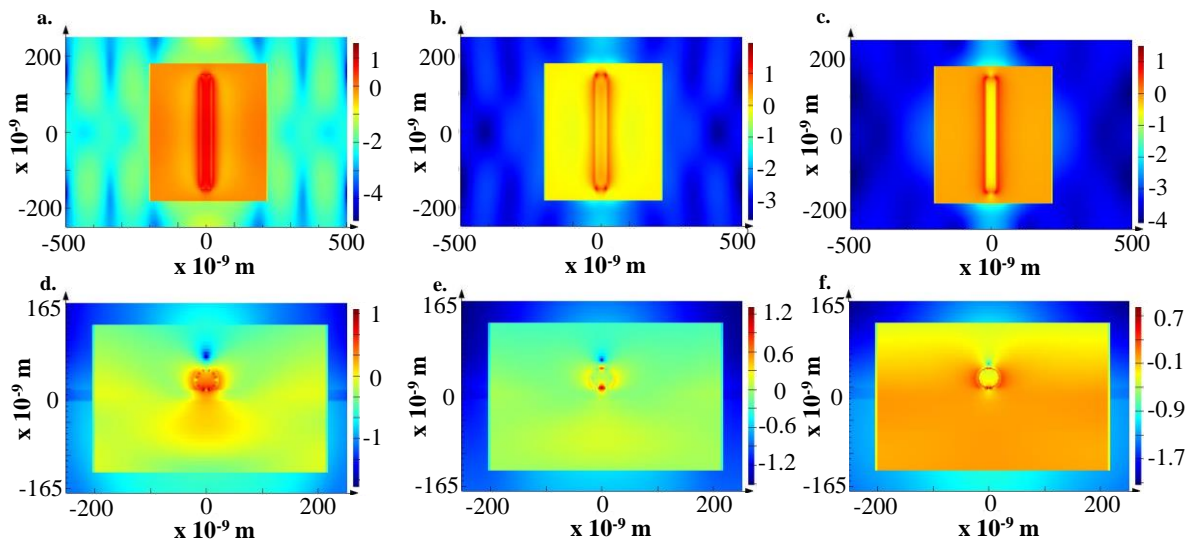


Figure 52 : Ces figures représentent le $\log(E^2)$ de la simulation de la **Figure 50** mais Air est remplacé par PCE12:ITIC (dont nous avons les indices). Nous simplifions l'analyse à 1 petit nanofil pour étudier facilement le champ autour. Les vues XY sont réalisées à (a) 410 nm, (b) 460 nm et (c) 550 nm. Les vues XZ sont réalisées à (d) 410 nm, (e) 460 nm et (f) 550 nm. Les champs s'atténuent plus fortement en raison de la partie imaginaire de la couche active, ce qui conduit à son absorption. Le champ électrique diffusé dans le verre est plus fort que lorsque la couche active était absente (**Figure 51**). Ceci est dû au nouveau contraste d'indice. Cependant, la diffusion reste toujours présente dans la couche active.

10° d'inclinaison		
d (nm)	 E_{max} ²(V.m-1)	Lambda
-5	291	448
0	5230	473
5	6730	473
10	8510	473
15	6120	509
20	5950	442
25	4290	494
30	3250	448
35	7410	448
40	531	442

Tableau 18 : Variation du champ électrique maximum en fonction de la distance entre le point d'observation et l'interface AgNW/ZnO pour un angle d'inclinaison de 10°

25° d'inclinaison		
d (nm)	E _{max} ² (V.m-1)	Lambda
-5	269	473
0	2580	541
5	5060	480
10	5280	509
15	6440	486
20	7950	494
25	6120	516
30	1830	494
35	4630	448
40	499	441

Tableau 19 : Variation du champ électrique maximum en fonction de la distance entre le point d'observation et l'interface AgNW/ZnO pour un angle d'inclinaison de 25°

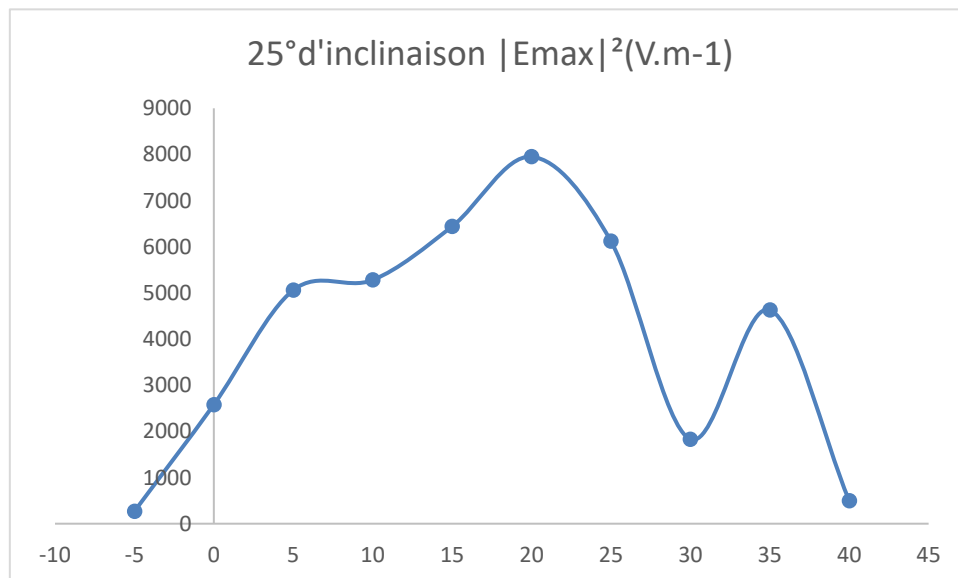


Figure 53 : Variation du champ électrique maximum en fonction de la distance entre le point d'observation et l'interface AgNW/ZnO pour un angle d'inclinaison de 25°

Annexe 1.2. Techniques de dépôt

Annexe 1.2.1. Paramètres de dépôt impactant un film déposé par Spin Coating

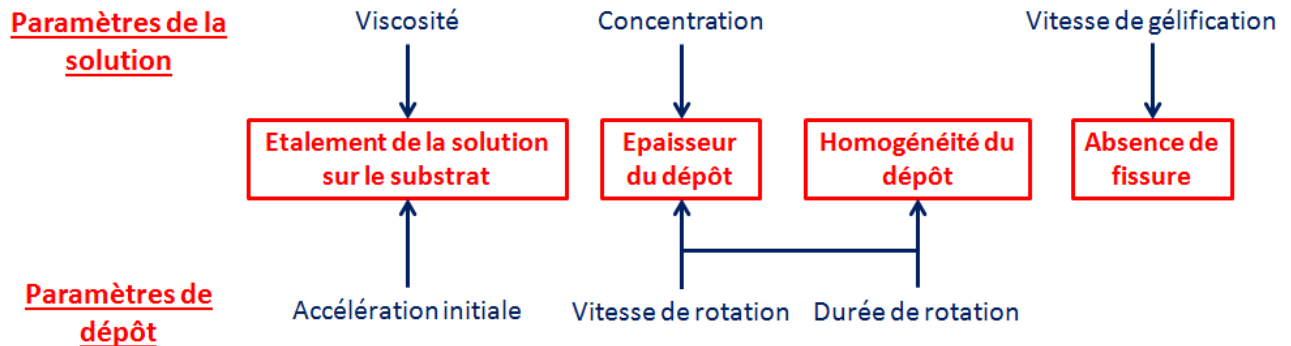


Figure 54 : Organigramme présentant les relations entre les paramètres expérimentaux liés au procédé Spin-Coating [180].

L'épaisseur et l'uniformité du film final est proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ avec ω la vitesse de rotation de la tournette. L'épaisseur dépend également de la concentration en soluté, du taux d'évaporation du solvant, de la viscosité du solvant etc.

Pour de nouveaux matériaux, cette épaisseur est déterminée expérimentalement.

Annexe 1.2.2. Evaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique de fabrication de couche mince par condensation sur un substrat du matériau préalablement vaporisé ou sublimé sous basse pression pour réaliser des composants en micro et nano technologie. Le dispositif permettant de réaliser cette manipulation est décrit sur la **Figure 55**.

Lorsque la cloche en verre est installée, on déclenche la mise sous vide de l'appareil. La qualité des dépôts dépend de la valeur du vide limite obtenu, il est préférable que cette valeur soit la plus faible possible pour que les particules de la matière à déposer puisse se propager jusqu'au substrat sans collision avec d'autres particules. Par exemple dans un vide de 10^{-6} mbar, une particule de 0,4 nm de diamètre a un libre parcours moyen de 60 m, c'est-à-dire qu'elle peut parcourir en moyenne 60 m avant d'entrer en collision avec une autre particule [259].

On réalise le vide en deux étapes. D'abord un vide primaire à l'aide d'une pompe à Palette, puis un vide secondaire à l'aide d'une pompe turbo moléculaire qui permet de descendre en pression jusqu'à 10^{-6} - 10^{-7} mbar en général.

Le matériau à "évaporer" est placé dans le creuset. Son évaporation est obtenue en faisant passer du courant de forte intensité dans le creuset. Sous l'effet du passage du courant la température du creuset augmente considérablement. Le matériau change ainsi d'état et s'évapore ou se sublime. Il se dépose sur les parties froides de l'enceinte, y compris sur le substrat.

La variation de la fréquence propre du quartz piézoélectrique sous l'effet de la croissance de la couche déposée permet de mesurer l'épaisseur déposée sur celui-ci ainsi que sur le substrat positionné à proximité. L'appareil de mesure relié au quartz est un ordinateur qui permet de contrôler la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche mince. Pour le paramétrer, il est nécessaire de lui entrer certains paramètres du matériau tels que sa densité, son impédance acoustique et son facteur expérimental. Lorsque l'épaisseur désirée est atteinte, on arrête le chauffage du creuset et on remet l'appareil à la pression atmosphérique pour récupérer le substrat [260].

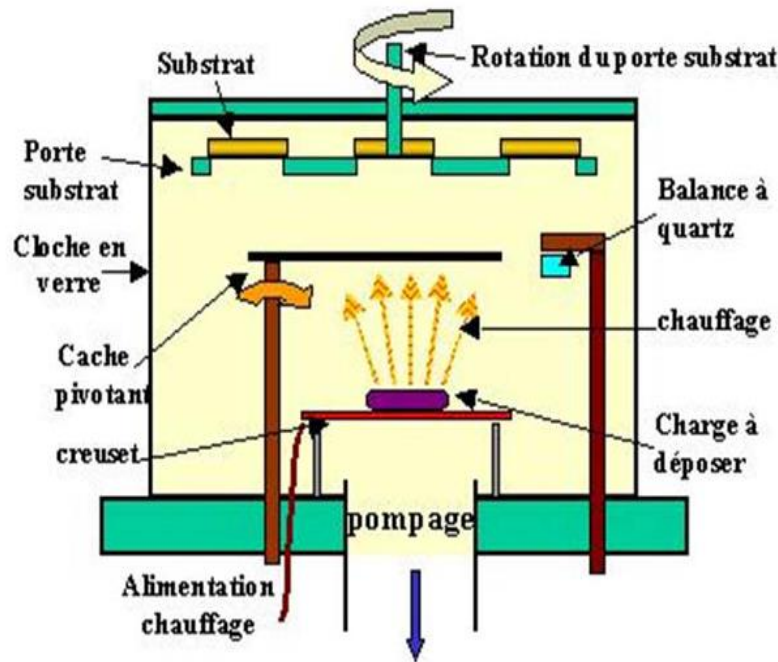


Figure 55 : Bâti d'évaporation

Système équipé d'une chambre dans laquelle sont placées la source et la cible du dépôt, d'une pompe pour faire le vide et d'une source d'énergie pour l'évaporation [260].

Annexe 1.3. Caractérisations Optoélectroniques des films

Annexe 1.3.1. Contrôle de l'homogénéité et de l'épaisseur des couches déposées

La réalisation d'électrodes transparente à base de AgNWs nécessite l'utilisation de différents matériaux pour réaliser des couches minces d'épaisseurs différentes. Pour contrôler l'homogénéité des couches déposées nous utilisons dans un premier temps un microscope optique de type LEICA DM 12000M. L'épaisseur quant à elle est contrôlée via un profilomètre mécanique de type Dektak XT.

Annexe 1.3.2. Spectroscopie UV -Visible

Pour des applications photovoltaïques, les paramètres spectroscopiques les plus intéressants sont liés à l'existence des orbitales moléculaires π et π^* liées avec doubles liaisons dans les molécules. La transition $\pi \pi^*$ est dans le visible ou dans le proche UV. Elle va définir à la fois le gap optique et l'absorption des films moléculaires. Les films déposés ont été caractérisés

à l'aide d'un spectroscope UV-Visible de la marque Agilent Technologies modèle Carry 300 sur la gamme 200-800 nm.

Le principe de fonctionnement d'un spectroscope UV-Visible est décrit sur la figure ci-dessous :

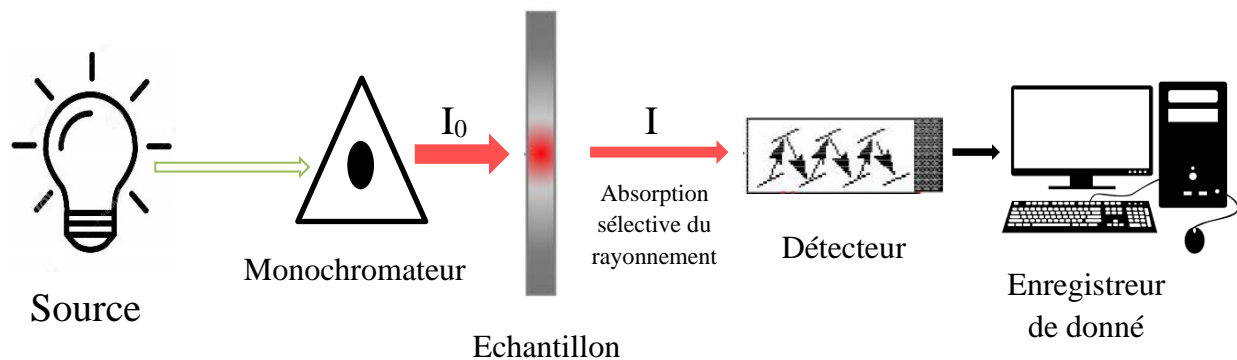


Figure 56 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un spectroscope UV-Visible.

La source envoie de la lumière sur une large gamme de longueur d'onde. Celle-ci passe par un monochromateur composé d'un système dispersif (prisme ou réseau de diffraction) dont l'orientation permet de sélectionner la longueur d'onde qui traversera effectivement l'échantillon. On mesure l'intensité I sortante de l'échantillon grâce au détecteur et on la compare à celle entrante I_0 . On obtient ainsi l'absorbance (ou densité optique) de notre échantillon par la relation suivante :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Les données sont ensuite enregistrées et traitées par un logiciel pour donner le spectre d'absorption qui montre la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Ailleurs, l'absorption du matériau se traduit par le passage de l'électron de son état fondamental à un état excité. Cette transition électronique s'effectue grâce à une énergie $\Delta E = E_{\text{excité}} - E_{\text{fondamental}} = h \frac{c}{\lambda}$ où h est la constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s), c la vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s) et λ la longueur d'onde du faisceau incident sur l'échantillon.

On peut également mesurer la transmission qui est un rapport linéaire entre I_0 et I : $T = \frac{I}{I_0}$ ou qui peut être déduit de l'absorbance en remarquant que $A = -\log(T)$.

Annexe 1.3.3. Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence communément appelée PL est une technique qui consiste à envoyer une radiation sous forme de lumière sur un échantillon afin de l'exciter et observer les radiations émises à la suite de cette excitation.

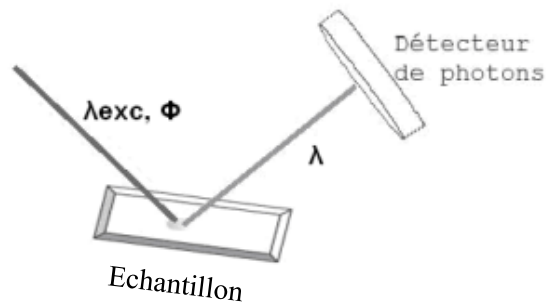


Figure 57 : Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence [261]

Plus en détail, la spectroscopie de photoluminescence est une méthode optique sans contact, polyvalente, non destructive et puissante pour connaître la structure électronique des matériaux. La lumière est dirigée sur un échantillon comme on peut le voir sur la **Figure 57**. Elle est ensuite absorbée par celui-ci et émet de la lumière dans un processus appelé photo-excitation (**Figure 58**), cette luminescence est appelée photoluminescence. La photoluminescence est donc l'émission spontanée de lumière d'un matériau sous excitation optique. Cette lumière peut être captée à l'aide d'un détecteur et analysée spectralement, spatialement et aussi dans le temps. L'intensité et le contenu spectral de cette photoluminescence est une mesure directe de diverses propriétés importantes des matériaux.

La photo-excitation fait passer les électrons de leur état fondamental à un ensemble admissible d'états excités. Le retour des électrons à leur état fondamental peut s'accompagner d'une émission de lumière (processus radiatif) ou non (processus non radiatif), comme le montre la **Figure 58**. L'énergie de la lumière émise (photoluminescence) se rapporte à la différence des niveaux d'énergie entre les deux états d'électrons impliqués dans la transition entre l'état excité et l'état d'équilibre. La quantité de lumière émise est liée à la contribution relative du processus radiatif. Dans les systèmes à semiconducteurs, la transition radiative la plus courante se situe entre les états de la bande de conduction et de la bande de valence, la différence d'énergie étant appelée bande interdite (ou gap optique) [262].

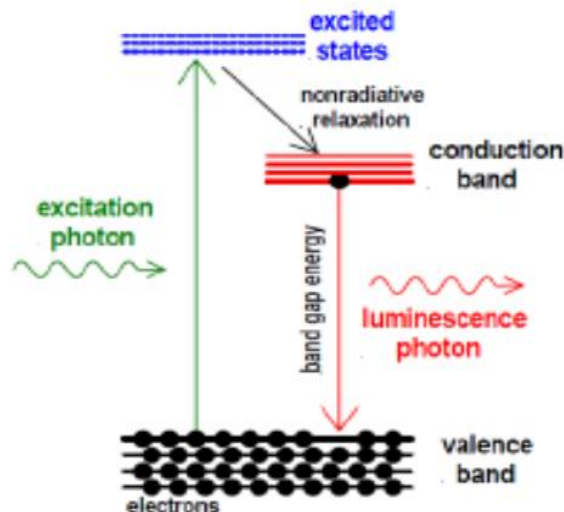


Figure 58 : Processus de photoluminescence [262].

Lors d'une expérience de spectroscopie de PL, l'excitation est assurée par une lumière ayant une énergie plus grande que celle du gap optique. Les échantillons photo excités se composent d'électrons et de trous, qui se détendent vers leurs bords de bande respectifs et se recombinent en émettant de la lumière à l'énergie de la bande interdite. Les transitions radiatives dans les semi-conducteurs peuvent également impliquer des défauts localisés ou d'impuretés, l'analyse du spectre de PL conduit à l'identification de ces défauts ou de ces impuretés spécifiques, et l'amplitude du signal PL permet de déterminer leur concentration. Les taux respectifs de recombinaison radiative et non radiative peuvent être souvent estimés à partir d'une analyse attentive de la variation de température de l'intensité du PL et du PL le temps de décomposition. A des températures plus élevées, des canaux de recombinaison non radiatifs sont activés et l'intensité du PL diminue de façon exponentielle. La photoluminescence est donc un processus de photon-excitation suivie de l'émission de photons et importante pour déterminer la bande interdite, la pureté, la qualité cristalline et les niveaux de défaut d'impureté des matériaux semi-conducteurs [262]. Elle aide également à comprendre la physique sous-jacente du mécanisme de recombinaison [263].

Il existe plusieurs types de spectroscopie de photoluminescence. Dans nos travaux, on va s'intéresser à la PL Stationnaire et résolue en temps. On pourra ainsi obtenir des spectres d'émissions, d'excitation et aussi des spectres temporels témoignant de la durée de vie de l'électron.

Annexe 1.3.3.1 Photoluminescence Stationnaire et résolue en temps

- Photoluminescence stationnaire

La photoluminescence stationnaire permet de caractériser un échantillon en envoyant de la lumière continue sur celui-ci. La source de lumière continue est une lampe à arc au xénon de 150 W sans ozone.

Sur la **Figure 57**, l'échantillon est excité par un flux de photon ϕ de longueur d'onde λ_{exc} . La longueur d'onde λ_{exc} appartient à la partie non nulle du spectre d'absorption de l'échantillon. Cette condition est nécessaire pour assurer le passage des électrons de l'état fondamental à un état excité. Une fois à l'état excité, les électrons subissent une relaxation vibrationnelle (non

radiative relaxation **Figure 58**) puis une désexcitation pour arriver à leur état fondamental. Cette désexcitation peut s'accompagner d'émission de photon à une longueur d'onde λ .

- PL résolue en temps

La PL résolue en temps est une technique qui permet de déterminer la durée de vie d'un exciton dans un matériau. C'est une technique que nous avons utilisée pour observer la variation de la durée de vie d'un exciton dans un matériau.

La PL résolue en temps nécessite l'utilisation d'une excitation discontinue. On utilise généralement un laser pulsé.

La mesure se fait de la manière suivante : Le laser pulsé envoie de lumière pulsée pendant une durée très courte sur l'échantillon. A l'aide d'un photodétecteur, on observe l'évolution de l'intensité de PL après avoir coupé l'excitation.

On peut alors observer des spectres donnant l'intensité de PL en fonction du temps tels que décrits sur la **Figure 59**.

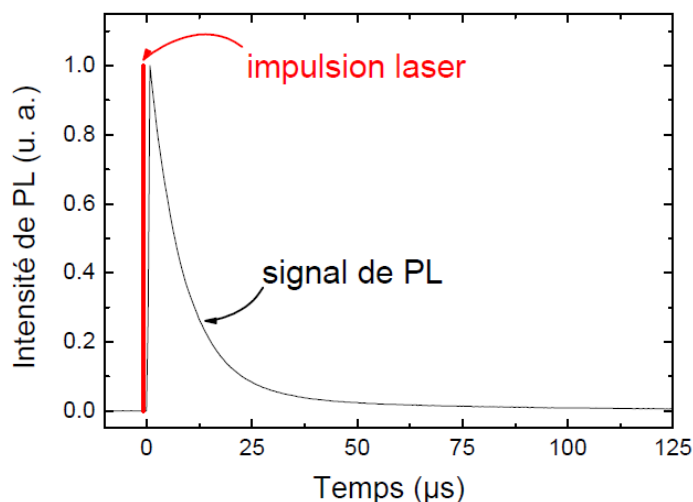


Figure 59 : Intensité de PL résolue en temps (en noir) d'un échantillon étudié après une impulsion laser très courte de 20 ns (représentée en rouge) [261]

Annexe 1.3.4. Mesure du travail de sortie par KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy)

En 1985 G. Binnig, C.F.Quate et C. Gerber ont développé le Microscope à Force Atomique (AFM) à partir du microscope à effet tunnel (STM) [264].

Son principe de fonctionnement est le suivant :

Au bout d'un levier souple aussi appelé cantilever se trouve une pointe d'un apex de taille nanométrique (voir **Figure 60**). En approchant le levier de l'échantillon à analyser, à partir

d'une certaine distance la pointe commence à ressentir les interactions de l'échantillon conduisant à la déformation du levier. Cette déformation est le plus souvent mesurée par un système de détection optique.

Ainsi, en balayant la surface de l'échantillon on arrive à réaliser une image topographique de la surface à petite échelle permettant par la suite de déterminer entre autres la rugosité d'un film.

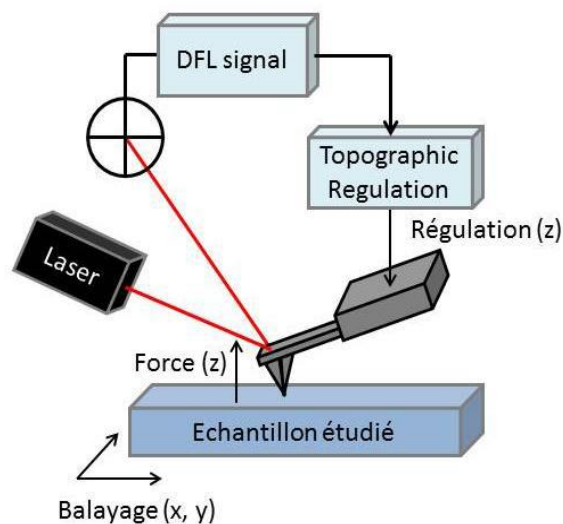


Figure 60 : Principe du fonctionnement d'un AFM. La force appliquée sur le levier est traduite en signal électrique par la mesure de la déflexion sur une photodiode quatre quadrants (qui donne un signal de déflexion du levier « DFL »), ce qui permet de garder la distance pointe/surface constante et d'obtenir ainsi une cartographie de la surface [265].

William Thompson (mieux connu sous le nom de Lord Kelvin), développa à la fin du XIXe siècle une technique de mesure de la différence des potentiels de surface entre deux métaux [266], on appellera plus tard cette technique la sonde de Kelvin. Le KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) est un mode particulier de l'AFM intégrant la sonde de Kelvin. C'est une technique qui permet d'imager le travail de sortie d'un échantillon sachant que le travail de sortie est défini comme étant la différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de Fermi du matériau. L'explication physique reliée à cette mesure est décrite ci-dessous :

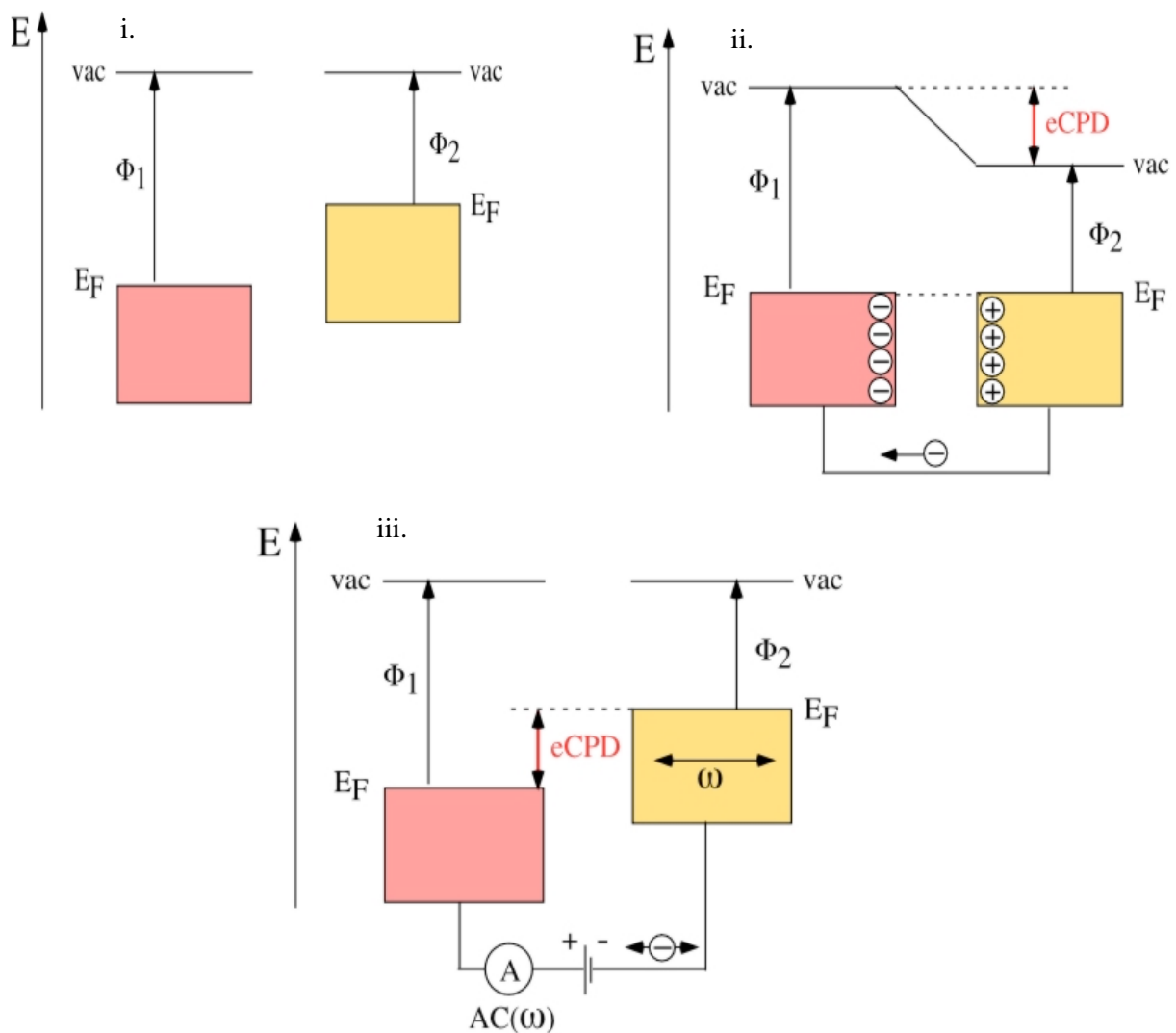


Figure 61 : Procédé de mesure par la sonde kelvin (KP)

La **Figure 61.i.** montre deux métaux à proximité, mais sans contact électrique entre eux. Leurs niveaux de Fermi s'alignent au niveau du vide à des énergies correspondant aux travaux de sortie respectifs Φ . Quand les deux métaux sont reliés par un fil (**Figure 61.ii.**), les électrons passent du métal avec le plus petit travail de sortie vers le métal avec le plus grand travail de sortie. Ainsi le métal avec le plus petit travail de sortie se charge positivement tandis que l'autre se charge négativement. Cela crée un potentiel électrique entre les deux métaux, modifiant leurs états électroniques l'un par rapport à l'autre. Le processus de transfert d'électrons s'arrête une fois que le champ électrique entre eux compense la différence de travail de sortie. Dans cet état d'équilibre, le potentiel associé au champ électrique est exactement égal à la différence de travaux de sorties, c'est-à-dire le CPD (Contact Potential Difference). Dans les instruments pratiques, l'un des métaux (la sonde Kelvin proprement dite) est vibré à une certaine fréquence ω (voir **Figure 61.iii.**). En utilisant un amplificateur à verrouillage, le courant alternatif (ω) généré par l'oscillation (en raison de la distance variable, la quantité de charge nécessaire pour maintenir le champ électrique entre les surfaces varie) est surveillé.

Comme les mesures KP ne peuvent détecter que le CPD, les mesures des travaux de sortie réelles ne sont possibles que par calibrage. En d'autres termes, le KP doit être étalonné par rapport à une surface dont le travail de sortie est connu tel qu'un échantillon d'or (Au). L'utilisation d'un cristal de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) est probablement l'une des meilleures méthodes d'étalonnage. Comme le HOPG est chimiquement très inerte, il ne forme pas de dipôles d'interface significatifs avec des contaminants ambiants typiques (hydrocarbures, eau etc...) présents sur les surfaces. D'où son travail de sortie demeure relativement stable à environ 4,6-4,7 eV [267]. On arrive ainsi à déterminer le travail de sortie de nos électrodes.

Résumé

Les électrodes transparentes sont des éléments clés dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques tels que les LED, les écrans tactiles et les cellules solaires. L'électrode transparente dominant le marché dans ces domaines est basée sur l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Elle contient de l'indium, qui est un élément coûteux, rare, difficile à extraire et surtout en voie de disparition, d'où la nécessité de lui trouver une alternative. Les électrodes à base de nanofils d'argent (AgNWs) constituent l'une des meilleures alternatives en raison de leurs excellentes propriétés électriques, optiques et mécaniques. Dans ce travail, nous montrons que l'intégration des AgNWs entre deux couches de nanoparticules de ZnO (ZnONPs) conduit à des performances optiques et électriques plus élevées. L'intégration de l'électrode ZnONPs /AgNWs/ ZnONPs (ZAZ) dans des cellules solaires organiques à base de PCE12 :ITIC ou PF2 :PC71BM a montré une augmentation de l'absorption de la couche active donc des performances photovoltaïques des cellules solaires. Cette augmentation est due au champ électrique résultant de la résonance plasmonique puisque l'absorption est proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique. La modélisation numérique de l'électrode ZAZ a permis d'émettre des hypothèses expliquant les différents modes de propagation du plasmon généré suite à l'interaction lumière AgNWs. Par spectroscopie de photoluminescence, nous avons également observé une durée de vie plus courte des excitons dans le PF2 en présence de AgNWs. Tous ces processus conduisent à une amélioration des performances photovoltaïques par rapport à la référence à base d'ITO, avec une augmentation supérieure à 20% du photocourant et du rendement global des dispositifs.

Mots-clés : cellules solaires organiques, électrodes transparentes, nanofils d'argent, modélisation, FDTD, plasmon.

Abstract

Transparent electrodes are a key component in the manufacturing of optoelectronic devices such as LEDs, touch screens, and solar cells. The transparent electrode commonly used in this field is based on indium tin oxide (ITO). It contains indium, which is an expensive, rare, difficult to extract and depleting element, hence the need to find an alternative. Silver Nanowires (AgNWs) based electrodes are one of the best alternatives due to their excellent electrical, optical, and mechanical properties. In this work we show that embedding AgNWs between two layers of ZnO nanoparticles (ZnONPs) leads to higher optical and electrical performance. The implementation of ZnONPs /AgNWs/ ZnONPs (ZAZ) electrode in organic solar cells based on PCE12:ITIC or PF2:PC71BM showed an increase in the absorption of the active layer and thus in the photovoltaic performance of the solar cells. This enhancement is due to the electric field resulting from the plasmonic resonance since the absorption is proportional to the square of the electric field amplitude. The numerical modeling of the ZAZ electrode allowed us to put forward hypotheses explaining the different propagation modes of the plasmon generated by the AgNWs light interaction. Through photoluminescence spectroscopy, we also observed a shorter exciton lifetime in PF2 in the presence of AgNWs. All these processes lead to improved photovoltaic performance compared to the ITO-based reference, with more than 20% increase in photocurrent and overall power conversion efficiency.



Keywords: organic solar cells, transparent electrodes, silver nanowires, modeling, FDTD, plasmon.



Issoufou IBRAHIM ZAMKOYE

Doctorant à [xlim](#) [de Janvier 2020 à Décembre 2022]

 32, Avenue Albert Thomas, 87100, Limoges  i.ibrahimzamkoye@gmail.com

 +33669907503

 LinkedIn [Issoufou IBRAHIM ZAMKOYE](#)

Sexe Mâle | Date de naissance 25/05/1995 | Permis de conduire : B | Statut Marital : Célibataire

FORMATION

- 2020... : Doctorat sur la conception de nouvelles électrodes transparente pour les intégrer dans des cellules solaires organiques et flexibles à [xlim](#), FST Limoges.
- 2017 – 2019 : Master en Électronique Hyperfréquence et Photonique [ixeo](#) à la Faculté des Sciences et Techniques, D2E (Diplôme d'Etudiant Entrepreneur) IAE de Limoges, Université de Limoges, France.
- 2016 – 2017 : Double diplomation, Licence en Électronique Hyperfréquence et Photonique [ixeo](#) à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges et Licence en génie électrique à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, Maroc.
- 2014 – 2016 : D.E.U.S.T (Diplôme d' Étude Universitaire en Science et Techniques) en Mathématiques Informatique et Physique (M.I.P) à la FST de Fès, Maroc.
- 2013 – 2014 : BAC en Science Expérimentale (Bac D) avec mention Bien, Complexe Scolaire privé L'eau Vive, Niamey, Niger.

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

- Janvier 2020... : Doctorant à l'Institut de Recherche [xlim](#) : réalisation d'électrode transparentes et flexibles pour des dispositifs récepteurs de lumière, Limoges, France.
- Février-Juin 2019 : Stage à l'Institut de Recherche [xlim](#) sur une interface Organique Innovante pour des dispositifs récepteurs de lumière, Limoges, France.
- Juin-Juillet 2018 : Stage à l'Institut de Recherche [xlim](#) sur la Conception d'une rectenna ZigBee compacte pour réseau de capteurs. Conception, Simulation et Réalisation d'un **prototype fonctionnel** en 6 Semaines. Brive-La-Gaillarde, France.
- Juin - Juillet 2017: Stage à l'Institut de Recherche [xlim](#) sur la Réalisation et caractérisations électriques de couches minces de ZnO pour des applications piézoélectriques. Travail réalisé en **salle Blanche**. Limoges, France.

Informations Complémentaires

Projets :

- Utilisation de cellules solaires dans le domaines du VLC (Visible Light Communications) afin de récupérer simultanément de l'énergie et des données, Avrul (Agence pour la Valorisation de la Recherche Universitaire du Limousin), Limoges, France.
- Design d'un réseau d'antennes VIVALDI pour des applications d'imagerie radar MIMO à l'Institut de Recherche xlim Limoges, France.
- Coque de téléphone convertissant mouvements et vibrations environnants en électricité pour alimenter un téléphone, Université de Limoges, France.
- Récupération d'énergie électrique issue des mouvements d'une roue en utilisant le principe de l'induction électromagnétique, Université de Limoges, France.











Compétences humaines et organisationnelles acquises en tant que :

- Membre du comité d'organisation de Journées d' Échanges des Doctorants autour de l'interdisciplinarité (JEDI), édition 2021 et 2022.
- Président de l'association SigmaDocX qui regroupe les doctorants et permanents de l'institut de R&D xlim sur le mandat de 2020 à 2021.
- Élu Représentant des étudiants au Conseil de Vie et de Formation Universitaire CFVU de l'Université de Limoges de 2018 à 2020.


LANGUES


Français 
Anglais 

LOGICIELS

Lumerical 
FDTD 
COMSOL 
Multiphysics 
MATLAB 
FreeCAD 
Cura 
C++ 
Arduino 
Office 

VALORISATIONS

 Young Researcher Award à la conférence internationale [nanotextology](#) édition 2022 pour la qualité de mes travaux de recherche, Thessalonique, Grèce.

 Prix de la meilleure présentation orale au [WorkshopXLIM](#) édition 2022, Limoges, France.

INTERETS





Liste des publications

Articles :

2022 : I. IBRAHIM ZAMKOYE, J. BOUCLÉ, B. LUCAS, N. LECLERC and S. VEDRAINE, "Silver Nanowire Electrodes Integrated in Organic Solar Cells with Thick Active Layer Based on a Low-Cost Donor Polymer", *Sol. RRL*, (2022), 23, <https://doi.org/10.1002/solr.202200756>

2020 : I. IBRAHIM ZAMKOYE, H. EL GBOURI, R. ANTONY, B. RATIER, J. BOUCLÉ, L. GALMICHE, T. TRIGAUD and P. AUDEBERT, "Characterization and Electronic Properties of Heptazine Layers: Towards Promising Interfacial Materials for Organic Optoelectronics", *Materials*, vol. 13, no 17, Art. no 17, janv. 2020, doi: 10.3390/ma13173826

Conférences :

Oraux :

Juillet 2022 : "33% PCE Enhancement in Organic Solar Cells integrating Silver Nanowire Electrodes", I. IBRAHIM ZAMKOYE, J. BOUCLÉ, N. LECLERC, B. LUCAS and S. VEDRAINE, [NANOTECHNOLOGY](#), Thessalonique, Grèce.

Mai 2022 : "Optimization of Silver nanowire Electrodes for Non-Fullerene Organic Solar Cells: PCE12:ITIC", I. IBRAHIM ZAMKOYE, J. BOUCLÉ, B. LUCAS, and S. VEDRAINE, European Materials Research Society ([EMRS](#)), Virtual.

Mars 2022 : "Development of new transparent electrodes based on metallic nanowires for integration into organic and flexible solar cells", I. IBRAHIM ZAMKOYE, B. LUCAS, and S. VEDRAINE, [WorkshopXLIM](#), Limoges, France.

Septembre 2021 : "Overview on organic solar cells and transparent conductive electrodes", I. IBRAHIM ZAMKOYE, B. LUCAS, and S. VEDRAINE, Nuit Européenne des Chercheurs ([NEC 2021](#)), Limoges, France.

Posters :

Juillet 2022 : "Silver Nanowire Electrodes and Plasmonic Resonance influences on PF2:PC70BM Organic Solar Cells", I. IBRAHIM ZAMKOYE, B. RATIER , J. BOUCLÉ, N. LECLERC, B. LUCAS, and S. VEDRAINE, [ICSM](#), Glasgow, Écosse.

Octobre 2021 : "Silver Nanowire Electrodes in organic solar cells", I. IBRAHIM ZAMKOYE, B. LUCAS, and S. VEDRAINE, Journée [LABEX / Entreprises](#) « Énergie : L'innovation technologique pour une transition énergétique vertueuse », Limoges, France.

Octobre 2020 : "Fabrication, Characterization and Numerical Simulation of Transparent Electrodes Based on Silver Nanowires for Inverted Organic Solar Cells", I. IBRAHIM ZAMKOYE, M. CHALH, B. LUCAS, and S. VEDRAINE, [NanoGe Fall Meeting](#), Virtual.

REFERENTS

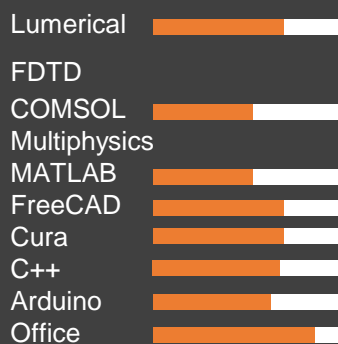
Johann BOUCLÉ – Chef de l'équipe ELITE : johann.boucle@xlim.fr
Bruno LUCAS – Maître de conférence(HDR) : bruno.lucas@xlim.fr
Sylvain VEDRAINE – Maître de conférence : sylvain.vedraine@xlim.fr
Bernard RATIER - Professeur : bernard.ratier@xlim.fr



LANGUES



LOGICIELS



VALORISATIONS

Young Researcher Award à la conférence internationale [nanotextology](#) édition 2022 pour la qualité de mes travaux de recherche, Thessalonique, Grèce.

Prix de la meilleure présentation orale au [WorkshopXLIM](#) édition 2022, Limoges, France.

INTERETS

