

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 octobre 2012 (26.10.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/143632 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 51/42 (2006.01) *C25D 9/08* (2006.01)
H01G 9/20 (2006.01) *C01G 9/02* (2006.01)

(74) Mandataires : **VUILLERMOZ, Bruno** et al.; Cabinet
Laurent & Charras, Le Contemporain, 50 Chemin de la
Bruyère, F-69574 DARDILLY Cédex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/050600

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
22 mars 2012 (22.03.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1153398 19 avril 2011 (19.04.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX
ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 Rue Le-
blanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BERSON,
Solenn** [FR/FR]; 40 Avenue Pierre Lanfrey, F-73000
Chambery (FR). **GUILLEREZ, Stéphane** [FR/FR]; Le
Puits, F-73610 Lepin Le Lac (FR). **IVANOVA-HRISTO-
VA, Valentina** [BG/FR]; 28 Rue Félix Esclangon, F-
38000 Grenoble (FR). **SANCHEZ, Sylvia** [FR/FR]; 49
Chemin des Bouviers, F-38410 Vaulnaveys Le Haut (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : A 2D CRYSTALLINE FILM BASED ON ZNO INTEGRATION OF ONTO A CONDUCTIVE PLASTIC SUB-
STRATE

(54) Titre : INTEGRATION D'UNE COUCHE 2D CRISTALLINE A BASE DE ZNO SUR UN SUBSTRAT PLASTIQUE
CONDUCTEUR

(57) Abstract : The invention relates to a process for fabricating, on a conductive plastic substrate, a 2D crystalline film based on optionally-doped zinc oxide (ZnO), which process is characterized as follows: the 2D film is produced by electrodeposition; the electrodeposition is carried out at a temperature of between 55°C and 65°C; and the electrodeposition is carried out in the presence of oxygen, using a solution comprising: a source of zinc in a concentration of between 2.5 mM and 7 mM; and a supporting electrolyte in a concentration of between 0.06 M and 0.4 M.

(57) Abrégé : L'invention vise un procédé de réalisation, sur un substrat plastique conducteur, d'une couche 2D cristalline à base d'oxyde de zinc (ZnO), éventuellement dopé, qui se caractérise comme suit : la couche 2D est réalisée par dépôt électrochimique; - le dépôt électrochimique est réalisé à une température comprise entre 55 °C et 65°C; le dépôt électrochimique est réalisé en présence d'oxygène, à l'aide d'une solution comprenant : • une source de zinc, à une concentration comprise entre 2,5 mM et 7 mM; et • un électrolyte de support, à une concentration comprise entre 0,06 M et 0,4 M.



WO 2012/143632 A1

INTEGRATION D'UNE COUCHE 2D CRISTALLINE A BASE DE ZNO SUR UN SUBSTRAT PLASTIQUE CONDUCTEUR

DOMAINE TECHNIQUE

5

La présente invention s'inscrit dans la recherche d'architectures et de couches constitutives de dispositifs photovoltaïques permettant d'améliorer les rendements et la stabilité des dispositifs actuels.

10 Plus précisément, l'invention concerne le dépôt, par voie électrochimique, d'oxyde transparent semi-conducteur (n et p), en particulier d'oxyde de zinc (ZnO), sur un substrat plastique recouvert d'un matériau conducteur.

15 Ce dépôt peut alors être intégré dans un dispositif optoélectronique, tel qu'une diode électroluminescente organique (OLED pour l'acronyme anglo-saxon « *Organic Light-Emitting Diode* »), une diode électroluminescente à polymère (PLED pour l'acronyme anglo-saxon « *Polymer Light-Emitting Diode* ») flexible, un dispositif photovoltaïque (PV) flexible, ou un OPD (« *Organic Photo Detector* ») flexible.

20 **ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE**

Les cellules photovoltaïques (PV) organiques sont des dispositifs capables de convertir l'énergie solaire en énergie électrique grâce à l'utilisation de matériaux semi-conducteurs, pour produire un effet photovoltaïque. Les matériaux actifs, ainsi que les architectures de ces dispositifs, sont encore en évolution afin de répondre aux critères de performances et de durée de vie permettant d'élargir le champ d'application de ces technologies.

30 Pour rappel, les structures classique et inverse des cellules PV organiques sont schématisées à la figure 1A et à la figure 1B, respectivement. De manière classique, un substrat **1** est recouvert des couches successives suivantes :

- une couche conductrice **2** faisant fonction de première électrode ;
- une couche **3** semi-conductrice p ;
- une couche active **4** ;
- 35 - une couche **5** semi-conductrice n ; et
- une couche conductrice **6** faisant fonction de seconde électrode.

Dans une structure inverse, l'empilement a la séquence suivante :

- substrat **1** ;
- une couche conductrice **6** faisant fonction de première électrode ;
- une couche **5** semi-conductrice n ;
- 5 - une couche active **4** ;
- une couche **3** semi-conductrice p ;
- une couche conductrice **2** faisant fonction de seconde électrode.

10 L'utilisation d'oxydes métalliques en tant que semi-conducteurs **3, 5** pour jouer l'interface entre la couche active **4** et l'électrode **2, 6**, est bien connue. En particulier, l'oxyde de zinc (ZnO) est connu pour son utilisation en tant que couche n (**5**).

Ainsi et pour des applications photovoltaïques, le document *Hames et al.* (Solar Energy 84 (2010) 426-43) décrit le dépôt de fils de ZnO élaborés sur une couche 2D de ZnO, par voie électrochimique, sur un substrat en verre recouvert d'une couche de ITO (anglicisme pour « *Indium-Tin-Oxide* » ou oxyde d'indium dopé à l'étain). Après recuit à 100°C pour la couche 2D, puis à 200°C pour la couche 2D + 3D, il est rapporté des rendements de conversion de 2,44 %. Plus précisément, ce document décrit différentes structures à base de ZnO élaborées sur un substrat verre conducteur : une couche 2D, des fils de ZnO constituant une structure 3D, ou une combinaison des deux, à savoir des fils de ZnO élaborés sur une couche 2D de ZnO. Cette combinaison apparaît comme la plus prometteuse avec un rendement de conversion de 2,44 %. L'obtention de ces structures nécessite toutefois au final un recuit, à 200°C pour la structure complète.

25 En revanche et dans le contexte des cellules PV, aucune antériorité n'a décrit la réalisation de couches de ZnO 2D ou de structures 3D par voie électrochimique sur des substrats plastiques. Or, ce type de substrats a un avenir prometteur.

30 Par ailleurs et dans un contexte plus général, il n'a jamais été rapporté l'intégration de couches de ZnO cristallines planes (2D), préparées par voie électrochimique. Seule l'obtention de tapis de fil de ZnO (et donc de structures ZnO 3D) a été décrite en rapport avec la technique de dépôt par voie électrochimique.

35 La présente invention s'inscrit donc dans la recherche de solutions techniques permettant de réaliser des couches 2D par exemple en ZnO, sur des substrats en plastique, dans le but notamment de les intégrer dans des dispositifs photovoltaïques.

OBJET DE L'INVENTION

La présente invention propose, pour la première fois, un moyen de réaliser une couche 2D cristalline à base de ZnO, sur un substrat plastique conducteur. Le procédé selon
5 l'invention met en œuvre la technique du dépôt électrochimique, qui présente l'avantage d'être relativement simple et peu coûteuse.

Certes, le document *Hames et al.*, avait déjà rapporté la possibilité d'utiliser cette technique de dépôt pour obtenir une couche 2D de ZnO sur un substrat en verre recouvert d'une couche conductrice. Toutefois, la nécessité d'un recuit à température élevée (au moins 100°C), pour une technique donnant en outre des résultats peu satisfaisants (rendement de conversion de 1,64 %), aurait dissuadé l'homme du métier de mettre en œuvre cette technique pour réaliser des dépôts de couches 2D en oxydes métalliques sur des substrats en plastique, se détériorant à la chaleur.

15 De manière distincte par rapport à l'art antérieur, le procédé selon l'invention se caractérise donc par l'absence de toute étape de recuit, recuit généralement réalisé à une température supérieure ou égale à 100 °C, voire à 200 °C. En d'autres termes, le procédé se déroule à basse température, avantageusement inférieure à 100 °C.

20 Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de réalisation, sur un substrat plastique conducteur, d'une couche 2D cristalline à base d'oxyde de zinc (ZnO), éventuellement dopé, selon lequel :

- la couche 2D est réalisée par dépôt électrochimique ;
- 25 - le dépôt électrochimique est réalisé à une température comprise entre 55°C et 65°C ;
- le dépôt électrochimique est réalisé en présence d'oxygène, à l'aide d'une solution comprenant une source de zinc à une concentration comprise entre 2,5 mM et 7 mM, et un électrolyte de support à une concentration comprise entre 0,06 M et 0,4 M.

30 Dans le cadre de l'invention, on appelle une couche 2D, une couche continue à la surface du substrat.

De manière privilégiée, le procédé selon l'invention permet d'obtenir une couche 2D cristalline, qui se distingue à la fois d'une couche 2D amorphe mais aussi des structures 3D, notamment nanofils.

Dans le cas du ZnO, sa forme cristalline est caractérisée par la présence, détectable par diffraction des rayons X, d'au moins l'un des deux pics (002) et (101), avantageusement les 2. Préférentiellement, l'intensité du pic (002), et éventuellement celle du pic (101), est supérieure ou égale à 1,2, voire 1,5 fois celle du bruit de fond.

5

Par ailleurs et de manière avantageuse pour mieux distinguer une couche 2D cristalline selon l'invention des structures 3D, le ratio entre les intensités du pic (002) et du pic (101) ($I(002)/I(101)$) est inférieur ou égal à 3,5, avantageusement inférieur ou égal à 3.

10 En outre et de manière avantageuse, la couche 2D cristalline obtenue dans le cadre de l'invention présente une rugosité de surface, mesurée par AFM (pour « *Atomic Force Microscope* ») $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, inférieure ou égale à 15 nm, avantageusement inférieure ou égale à 10 nm.

15 Selon un autre caractéristique, cette couche présente avantageusement une épaisseur uniforme, par exemple dont les variations ne dépassent pas 10% de l'épaisseur, et constitue donc une couche plane et homogène. Dans le cadre de l'invention, l'épaisseur de la couche est avantageusement comprise entre 15 nanomètres et 400 nanomètres. En d'autres termes, la couche 2D obtenue à l'aide du procédé selon l'invention se
20 caractérise par l'absence notamment de nanoparticules, de billes, de bâtonnets, ou de fils, caractéristiques des structures 3D.

Par ailleurs, l'épaisseur faible des couches 2D obtenues, liée à une charge faible de dépôt, se traduit par une augmentation de la conduction et de la stabilité.

25

De manière encore plus avantageuse, la couche 2D réalisée dans le cadre de l'invention est transparente pour le spectre solaire, avec une transmittance avantageusement supérieure à 80%. Cette qualité est liée à la faible épaisseur de la couche et à son homogénéité et résulte donc du procédé mis en œuvre dans le cadre de la présente
30 invention.

Comme mentionnée, la couche 2D est réalisée à base d'oxyde métallique, voire uniquement faite d'oxyde métallique pur ou en mélange. Par ailleurs, cette couche contient avantageusement de l'oxyde métallique cristallin. On parle ici de matériau
35 cristallin lorsque la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction est inférieure à 3.

De manière avantageuse et notamment pour l'application photovoltaïque, l'oxyde métallique mis en œuvre dans le cadre de l'invention est un semi-conducteur, encore plus avantageusement de l'oxyde de zinc (ZnO). Toutefois, d'autres oxydes métalliques présentant également des propriétés de semi-conducteur peuvent être utilisés. Il peut
5 s'agir d'un OMSCT (acronyme pour Oxyde Métallique Semi-Conducteur Transparent) de type p ou n. Il s'agit par exemple d'un oxyde métallique choisi dans le groupe suivant : oxyde de nickel (NiO) (p), oxyde de cuivre (CuO) (p), Cu₂O (p) ou SnO₂ (n).

Par ailleurs, l'oxyde métallique mis en œuvre peut être conducteur, et pas seulement
10 semi-conducteur. C'est par exemple le cas des oxydes métalliques semi-conducteurs dopés, tels que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO dopé Al ou AZO).

Avantageusement, l'invention vise donc un procédé de réalisation d'une couche 2D cristalline à base d'oxyde de zinc (ZnO), éventuellement dopé. Selon un mode de
15 réalisation privilégié, la couche 2D est constituée de ZnO, éventuellement dopé, par exemple à l'aluminium.

Selon l'invention, le substrat sur lequel est réalisé le dépôt est un substrat plastique, par exemple en PET (polyéthylène téréphtalate), en PEN (polyéthylène naphthalate) ou en
20 polycarbonates. Certains substrats mis en œuvre dans le cadre de l'invention (notamment en PET et PEN) sont en outre flexibles.

Selon l'invention, le substrat est également conducteur. En particulier dans le cadre des dispositifs photovoltaïques, le substrat est recouvert d'une couche conductrice servant
25 d'électrode, avantageusement réalisé à l'aide d'un TCO (pour l'anglicisme « *Transparent Conductive Oxide* »), par exemple de l'ITO (pour l'anglicisme « *Indium Tin Oxide* » ou « *tin-doped indium oxide* »), du GZO (pour l'anglicisme « *Gallium-doped Zinc Oxide* »), de l'AZO (à base d'aluminium), de l'YZO (à base d'Yttrium), de l'IZO (à base d'indium) ou du FTO (SnO₂:F).

30 Comme illustré à la figure 2, la couche conductrice en ITO, obtenue sur un substrat en PET (Fig. 2B), est plus rugueuse, moins bien cristallisée que sur du verre (Fig. 2A). Malgré cela, le dépôt de l'oxyde métallique à l'aide du procédé selon l'invention permet d'obtenir une couche 2D plane, homogène et cristalline, et cela même en l'absence de
35 recuit.

Le dépôt électrochimique selon l'invention est avantageusement réalisé dans un bain électrolytique classique, avec une source O₂ standard.

5 Plus généralement, le dépôt électrochimique est avantageusement réalisé en présence d'oxygène, par exemple avec des électrolytes saturés en oxygène moléculaire ou en présence d'eau oxygénée (H₂O₂).

10 En outre et comme déjà dit, le dépôt électrochimique est avantageusement réalisé à une température inférieure à 100 °C. A noter que la température du dépôt peut être contrôlée par le contrôle de la température du bain électrolytique.

15 Ainsi, pour un dépôt de ZnO, la température est avantageusement comprise entre 50 °C et 85 °C, préférentiellement comprise entre 55 °C et 65 °C, encore plus avantageusement égale à 60 °C.

De manière classique, le dépôt électrochimique est réalisé à l'aide d'une solution, avantageusement aqueuse, comprenant les électrolytes.

Dans le cadre de l'invention, ladite solution comprend avantageusement :

- 20 - une source de zinc, en particulier d'ions Zn²⁺ ;
- un électrolyte de support, avantageusement adapté à la source de zinc en présence.

25 Parmi les sources de zinc qui peuvent être mises en œuvre, on peut citer : chlorure de zinc (ZnCl₂), sulfate de zinc (ZnSO₄), acétate de zinc (Zn(CH₃COO)₂), perchlorate de zinc (Zn(ClO₄)₂).

30 Parmi les électrolytes de support, on peut citer : chlorure de potassium, de sodium ou de lithium (KCl, NaCl, LiCl), sulfate de potassium ou de sodium (K₂SO₄, Na₂SO₄), acétate de potassium, de sodium ou de lithium (CH₃COOK, CH₃COONa, CH₃COOLi), perchlorate de lithium, de potassium ou de sodium (LiClO₄, KClO₄, NaClO₄).

35 On entend par « électrolyte de support, adapté à la source de zinc en présence », le fait que l'électrolyte de support apporte la même espèce chimique que la source de zinc en présence. A titre d'exemple, on choisira du chlorure de potassium, de sodium ou de lithium si le zinc est apporté sous forme de chlorure de zinc.

Par ailleurs, il a été montré dans le cadre de la présente invention que les concentrations respectives de la source de zinc et de l'électrolyte support étaient importantes pour l'obtention de la couche 2D cristalline :

- 5 Ainsi, la concentration de la source de zinc est avantageusement comprise entre 2,5 mM et 7 mM, encore plus avantageusement comprise entre 4 et 6 mM. Plus précisément, la source de zinc est à une concentration telle que la concentration en Zn^{2+} dans la solution est comprise entre 2,5 mM et 7 mM, encore plus avantageusement entre 4 et 6 mM.
- 10 Par ailleurs, la concentration de l'électrolyte de support est avantageusement comprise entre 0,06 M et 0,4 M, encore plus avantageusement comprise entre 0,07 M et 0,2 M.

Le dépôt de ZnO est en outre avantageusement réalisé à faible charge, entre 0.05 et 0.4 C/cm², préférentiellement entre 0.1 et 0.2 C/cm².

- 15 Comme déjà dit, le procédé visé présente un intérêt tout particulier dans le domaine du photovoltaïque.

- 20 Ainsi et selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque organique sur substrat plastique conducteur, selon lequel le dépôt du semi-conducteur (p ou n) est réalisé à l'aide du procédé décrit ci-dessus. Pour l'essentiel, le dépôt du semi-conducteur (p ou n) servant d'interface entre la couche active et l'électrode est réalisé par voie électrolytique et la réalisation de cette couche semi-conductrice ne nécessite pas de recuit.

- 25 Selon un mode de réalisation particulier, il s'agit d'un procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque organique sur plastique recouvert d'une couche de TCO, selon lequel le dépôt du semi-conducteur (p ou n), avantageusement du ZnO, se fait par dépôt électrochimique, dans les conditions décrites ci-dessus.

- 30 Par ailleurs, la présente invention offre, pour la première fois et grâce au procédé décrit ci-dessus, un dispositif photovoltaïque organique comprenant un substrat plastique conducteur recouvert d'une couche 2D cristalline à base de ZnO, éventuellement dopé.

Il s'avère qu'une telle couche, par exemple en ZnO, est de très bonne qualité cristalline, est relativement plane, homogène voire transparente. Il en résulte de bonnes qualités électriques et une bonne tenue au vieillissement.

- 5 En particulier et comme déjà dit, une couche 2D cristalline selon l'invention se caractérise avantageusement par :
- un ratio entre les intensités du pic (002) et du pic (101) ($I(002)/I(101)$) inférieur ou égal à 3,5, avantageusement inférieur ou égal à 3 ; et/ou
 - une rugosité de surface, mesurée par AFM (pour « *Atomic Force Microscope* ») 2×2
10 μm^2 , inférieure ou égale à 15 nanomètres, avantageusement inférieure ou égale à 10 nanomètres.

Les avantages de la présente invention ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent.

15

LEGENDES DES FIGURES

La figure 1 représente un schéma de la structure classique (A) et inverse (B) de cellules PV organiques.

20

La figure 2 représente des images obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) d'un substrat en verre recouvert d'une couche d'ITO (A) et d'un substrat en PET recouvert d'une couche d'ITO (B).

- 25 La figure 3 représente un schéma d'une cellule électrochimique permettant la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

- La figure 4 représente des images réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) de couches de ZnO obtenues par voie électrochimique sur substrat plastique
30 conducteur à différents taux de charge et différentes températures :

- A/ substrat PET/ITO ; 60 °C et 0,2 C/cm² ;
- B/ substrat PET/ITO ; 60 °C et 0,1 C/cm² ;
- C/ substrat PET/ITO ; 60 °C et 0,6 C/cm² ;
- D/ substrat PEN/GZO ; 60 °C et 0,1 C/cm².

La figure 5 représente des images réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) de couches de ZnO obtenues par voie électrochimique sur substrat verre conducteur à 70°C et à différents taux de charge :

- A/ 0,2 C/cm² ;
- 5 B/ 0,4 C/cm² ;
- C/ 0,6 C/cm².

La figure 6 représente un spectre XRD (X-ray diffraction) d'une couche de ZnO obtenue à 60°C d'un électrolyte de 5.10⁻³ M ZnCl₂ et 0.1 M KCl à potentiel -1.0 vs SCE, déposé sur un substrat PET recouvert d'ITO.

La figure 7 compare le spectre XRD (X-ray diffraction) d'une couche 2D cristalline de ZnO obtenue à l'aide du procédé selon l'invention par rapport à des nanotubes de ZnO ou des couches amorphes de ZnO.

La figure 8 illustre la différence de rugosité entre (A) une couche 2D de ZnO obtenue à l'aide du procédé selon l'invention et (B) une couche 3D de nanofils (AFM 2x2 μm²).

La figure 9 représente des images réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) de couches de ZnO obtenues à différentes concentrations en électrolyte support :

- A/ 5 mM ZnCl₂ + 0,05 M KCl ;
- B/ 5 mM ZnCl₂ + 0,1 M KCl;
- C/ 5 mM ZnCl₂ + 0,5 M KCl.

25 **EXEMPLES DE REALISATION**

Les exemples de réalisation qui suivent, à l'appui des figures annexées, ont pour but d'illustrer l'invention mais ne sont en aucun cas limitatifs. La présente invention va être illustrée plus avant en rapport avec l'oxyde de zinc (ZnO).

30 1/ Electro-dépôt de la couche de ZnO :

L'électro-dépôt de ZnO s'effectue dans une cellule électrochimique standard à trois électrodes, où un fil de Pt est utilisé comme contre-électrode et une électrode calomel saturée (SCE) comme électrode de référence (Fig. 3).

L'électrode de travail est un substrat de plastique PET, couvert d'un oxyde conducteur et transparent d' In_2O_3 et SnO_2 (ITO), avec une résistance carré d'environ $15 \Omega_{\text{carré}}$. La surface active est fixée à $1,7 \text{ cm}^2$.

- 5 Les couches 2D de ZnO sont électro-déposées à potentiel constant de -1 V vs SCE, à partir d'une solution aqueuse contenant 5 mM de ZnCl_2 et $0,1 \text{ M}$ de KCl . Le contrôle de potentiel est assuré avec un potentiostat/galvanostat PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research).
- 10 Toutes les expériences sont effectuées avec des électrolytes saturés avec de l'oxygène moléculaire.

La température du bain peut varier entre 50°C et 85°C . La densité de charge peut également varier entre $0,05 \text{ C.cm}^{-2}$ et $0,8 \text{ C.cm}^{-2}$. La densité de charge est utilisée pour

15 contrôler l'épaisseur du film.

2/ Analyse des couches de ZnO :

La morphologie des couches est étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage S-4100 (Figure 4). La structure cristalline est analysée par un diffractomètre de rayon X brucker D5000, en utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) en mode θ - 2θ .

20

La figure 4 montre des couches 2D obtenues à 60°C et à faibles charges déposées ($0,1$ ou $0,2 \text{ C.cm}^2$).

25

A titre de comparaison, sur la figure 5 à la même échelle, qui correspond à un substrat verre conducteur, il est nécessaire de monter à 70°C et les structures obtenues ne correspondent pas à des couches 2D au sens de l'invention, à savoir planes et

30 homogènes.

Les pics (002) et (101) de la figure 6 montrent que le film déposé à 60°C sur un substrat plastique est bien du ZnO cristallin. Le tableau 1 ci-dessous liste les pics de diffraction correspondant à la signature du ZnO cristallin :

Tableau 1

pic	2 θ (°)	FWHM (°)
ZnO (002)	34.325	0.175
ZnO (101)	36.588	0.120

La figure 7 compare le spectre XRD (X-ray diffraction) d'une couche 2D cristalline de ZnO, obtenue à l'aide du procédé selon l'invention, par rapport à des nanotubes de ZnO ou des couches amorphes de ZnO. Plus précisément, on observe :

- XRD de nanofils de ZnO (3D) : très forte orientation (002), selon l'axe c ;
- XRD d'une couche 2D de ZnO obtenue à l'aide du procédé selon l'invention (T = 60°C) : cristallisée ;
- XRD d'une couche 2D de ZnO à 25 °C : amorphe ;
- XRD d'une référence de ZnO : amorphe.

On constate que l'intensité du pic (002) du ZnO est 3 fois plus importante pour les nanofils (ZnO NWs) que pour la couche 2D électrodéposée à 60°C. Le ratio entre le pic (002) et le pic (101) est $I(002)/I(101) = 6,5$ pour les nanofils et 2,9 pour les couches 2D, soit un ratio 2,2 fois plus important pour les nanofils. La largeur à mi-hauteur du pic (002) est de 0,147 pour les nanofils de ZnO et de 0,175 pour les couches 2D de ZnO. Par ailleurs, les couches préparées à une température inférieure à 50 °C sont amorphes (voir sur la figure la couche à 25 °C). La couche de référence, utilisée dans la technologie actuelle et préparée par voie sol-gel, est également amorphe.

La figure 8 illustre la différence de rugosité entre (A) une couche 2D de ZnO obtenue à l'aide du procédé selon l'invention et (B) une couche 3D de nanofils (AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) :

- RMS couche 2D : 7,2 nm ;
- RMS couche 3D : 27.2 nm.

Dans ce cas précis, il existe un facteur de 3,8 en rugosité entre les couches 2D et 3D, respectivement.

Par ailleurs, il a été mis en évidence l'impact de la concentration en électrolyte de support, en l'occurrence du KCl, à concentration constante de ZnCl_2 (= 5 mM) :

- à 0,05 M de KCl : pas de couche continue de ZnO (Fig. 9A) ;
- à 0,1 M de KCl : couche 2D conforme de ZnO (Fig. 9B) ;
- à 0,5 M de KCl : pas de formation de ZnO (Fig. 9C).

3/ Intégration des dépôts de ZnO dans un dispositif photovoltaïque :

Ces dépôts de ZnO par voie électrochimique sur substrat plastique conducteur ou verre conducteur ont été intégrés dans des dispositifs photovoltaïques organiques. Les résultats obtenus en cellules photovoltaïques apparaissent dans le tableau suivant :

Substrat	T°C	Charge C.cm ²	Qualité ZnO	Voc mV	Jsc mA.cm ⁻²	FF%	PCE%
PET/ITO	60	0.1	Homogène 2D	572	9.7	51.9	2.91
PET/ITO	60	0.2	Homogène 2D	568	9.3	54.5	3.29
PET/ITO	60	0.4	Homogène 2D	565	8.6	51.1	2.61
Verre/ITO	70	0.2	Non homogène 3D	538	9.7	43.2	2.25
Verre/ITO	70	0.4	Non homogène 3D	546	10.1	44.4	2.47

Voc : tension en circuit ouvert

Jsc : densité de courant en court-circuit

10 FF : « *Fill Factor* »

PCE : « *Power Conversion Efficiency* ».

Dans des conditions optimisées, les rendements de conversion obtenus sont de 3,29 % sur PET/ITO, ce qui témoigne de la qualité de la couche de ZnO, à comparer à la référence par « spin coating » de 3.3%.

Dans les mêmes conditions sur verre/ITO, il n'a pas été possible d'obtenir une couche homogène 2D : une certaine augmentation de l'homogénéité a été observée en montant en température et en charge déposée mais sans atteindre la structure d'une couche 2D. Même à plus haute température et avec plus de matière déposée, les résultats sont moins bons sur verre/ITO que sur PET/ITO.

Dans la littérature, on trouve de meilleurs rendements à 3.9 % pour le système verre/ITO/nanofils de ZnO, où la couche mince de ZnO est réalisée par voie humide avec des recuits à 500°C. Aucun résultat sur substrat plastique n'est rapporté.

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation, sur un substrat plastique conducteur, d'une couche 2D cristalline à base d'oxyde de zinc (ZnO), éventuellement dopé, selon lequel :
 - la couche 2D est réalisée par dépôt électrochimique ;
 - 5 - le dépôt électrochimique est réalisé à une température comprise entre 55 °C et 65 °C ;
 - le dépôt électrochimique est réalisé en présence d'oxygène, à l'aide d'une solution comprenant :
 - une source de zinc, à une concentration comprise entre 2,5 mM et 7 mM ;
 - 10 et
 - un électrolyte de support, à une concentration comprise entre 0,06 M et 0,4 M.
- 15 2. Procédé de réalisation d'une couche 2D cristalline selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que le substrat plastique conducteur est un substrat en plastique recouvert d'une couche de TCO.
- 20 3. Procédé de réalisation d'une couche 2D cristalline selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que le dépôt est réalisé à une température égale à 60°C.
- 25 4. Procédé de réalisation d'une couche 2D cristalline selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que la source de zinc est choisie dans le groupe suivant : chlorure de zinc (ZnCl₂), sulfate de zinc (ZnSO₄), acétate de zinc (Zn(CH₃COO)₂), perchlorate de zinc (Zn(ClO₄)₂).
- 30 5. Procédé de réalisation d'une couche 2D cristalline selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que la source de zinc est à une concentration comprise entre 4 et 6 mM.
- 35 6. Procédé de réalisation d'une couche 2D cristalline selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que l'électrolyte de support est choisi dans le groupe suivant : chlorure de potassium, de sodium ou de lithium (KCl, NaCl, LiCl), sulfate de potassium ou de sodium (K₂SO₄, Na₂SO₄), acétate de potassium, de sodium ou de lithium (CH₃COOK, CH₃COONa, CH₃COOLi), perchlorate de lithium, de potassium ou de sodium (LiClO₄, KClO₄, NaClO₄).

7. Procédé de réalisation d'une couche 2D cristalline selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que l'électrolyte de support est à une concentration comprise entre 0,07 M et 0,2 M.
- 5 8. Procédé de réalisation d'une couche 2D cristalline selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que le dépôt électrochimique est réalisé avec un électrolyte saturé en oxygène moléculaire ou en présence d'eau oxygénée.
9. Procédé de réalisation d'une couche 2D cristalline selon l'une des revendications
10 précédentes *caractérisé* en ce que le dépôt est réalisé avec une charge comprise entre 0.05 et 0.4 C/cm², préférentiellement comprise entre 0.1 et 0.2 C/cm².
10. Procédé de fabrication d'un dispositif photovoltaïque organique sur substrat
15 plastique conducteur, selon lequel le dépôt du semi-conducteur (p ou n) est réalisé à l'aide du procédé selon l'une des revendications 1 à 9.
11. Dispositif photovoltaïque organique comprenant un substrat plastique conducteur recouvert d'une couche 2D cristalline à base d'oxyde de zinc (ZnO), éventuellement dopé, susceptible d'être réalisée à l'aide du procédé selon l'une
20 des revendications 1 à 9.
12. Dispositif photovoltaïque organique selon la revendication 11 *caractérisé* en ce que la couche présente :
- un ratio entre les intensités du pic (002) et du pic (101) (I(002)/I(101))
25 inférieur ou égal à 3,5, avantageusement inférieur ou égal à 3 ; et/ou
 - une rugosité de surface, mesurée par AFM (pour « *Atomic Force Microscope* ») 2 x 2 µm², inférieure ou égale à 15 nm, avantageusement inférieure ou égale à 10 nanomètres.
- 30 13. Dispositif photovoltaïque organique selon la revendication 11 ou 12, *caractérisé* en ce que la couche est transparente.



Figure 1

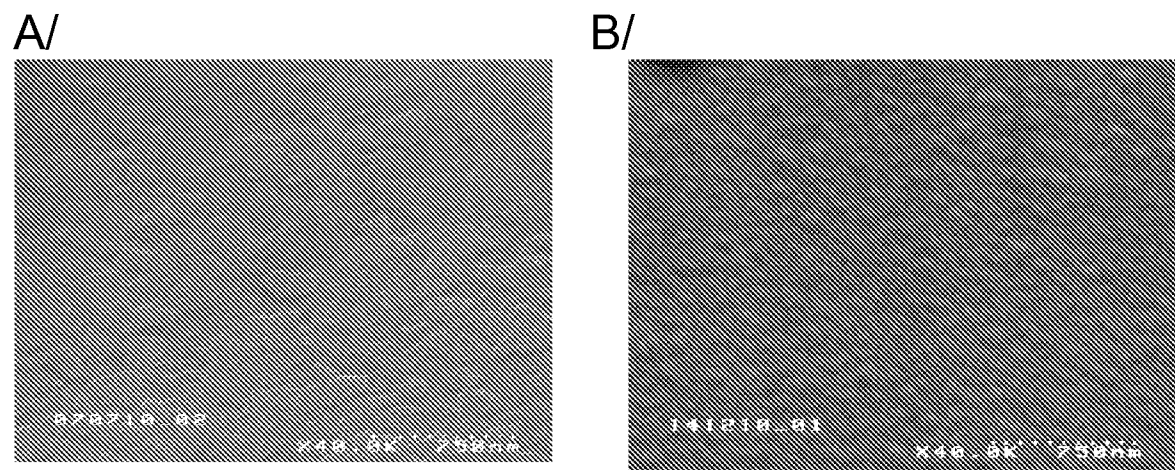


Figure 2

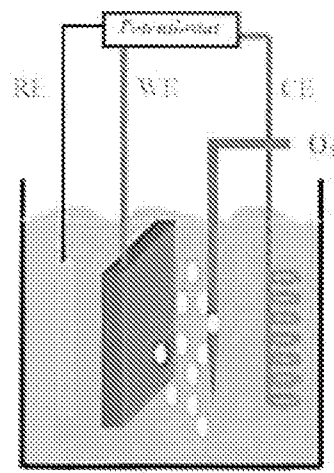
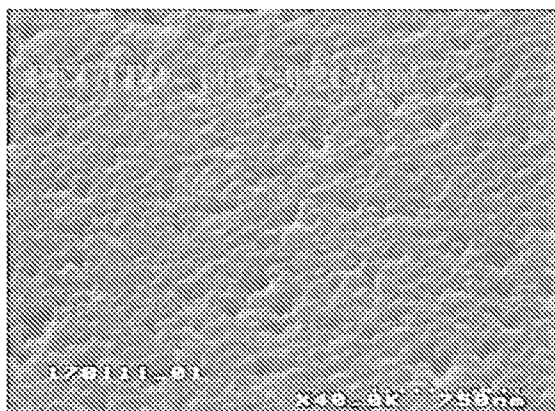


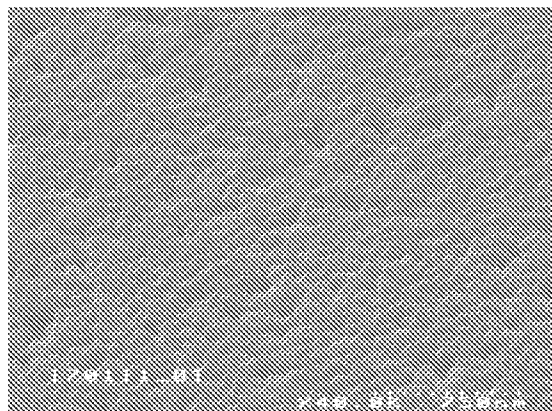
Figure 3

2 / 5

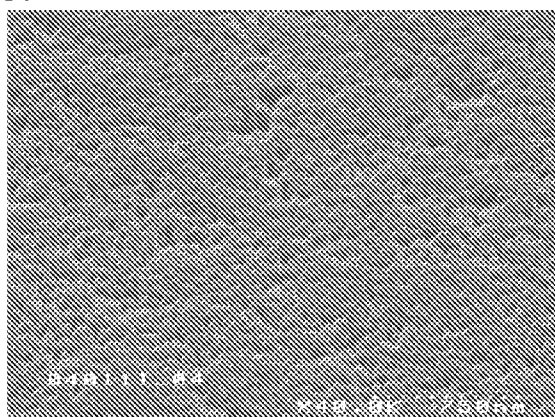
A/



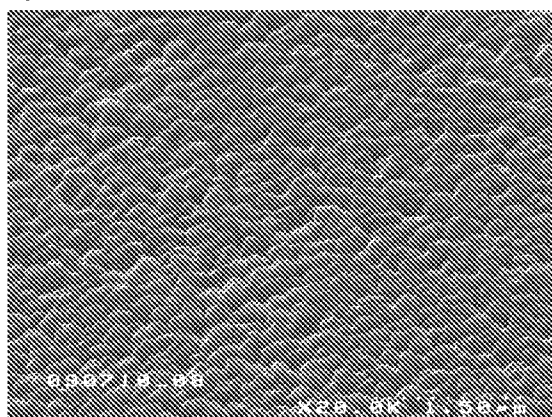
B/



C/



D/



E/

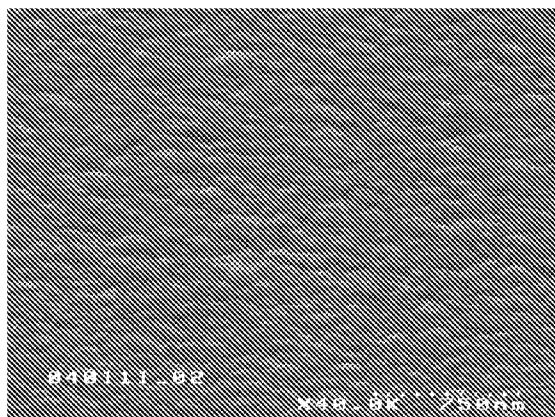
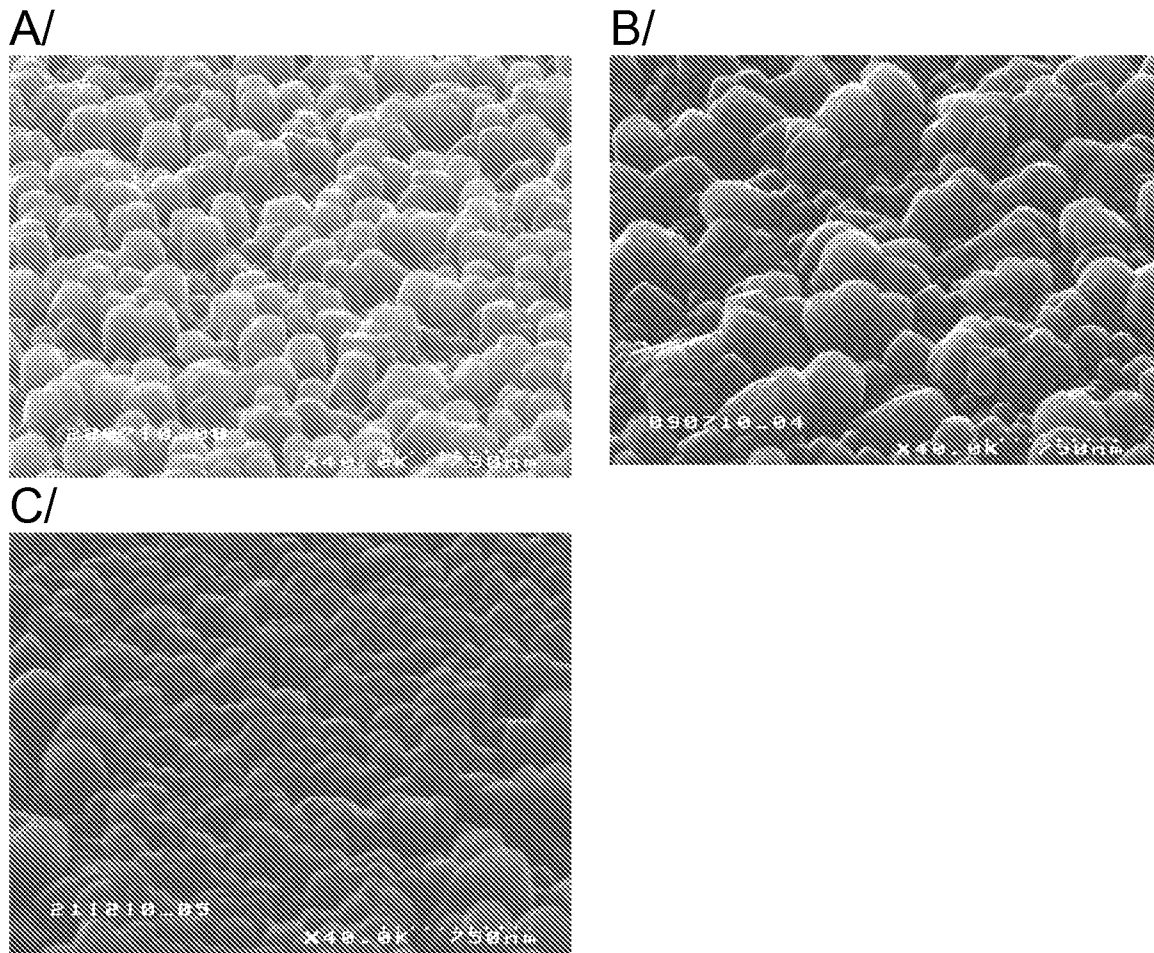
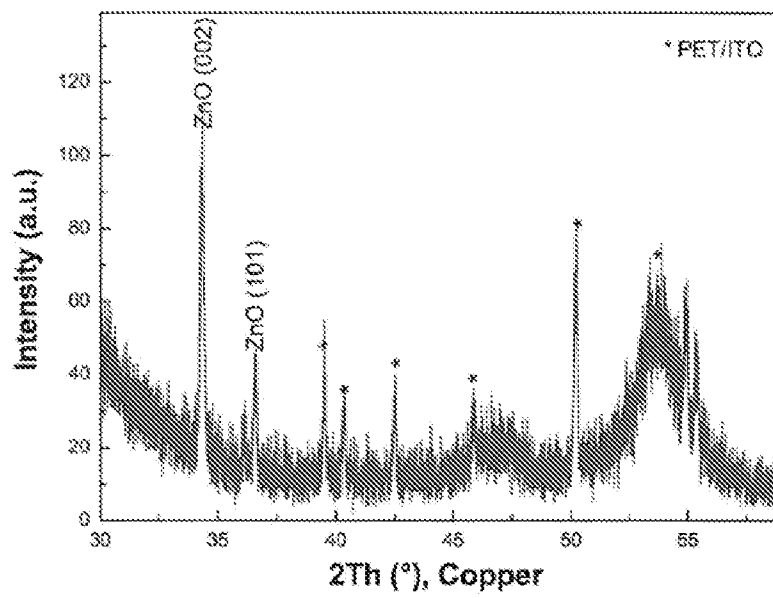


Figure 4

3 / 5

Figure 5Figure 6

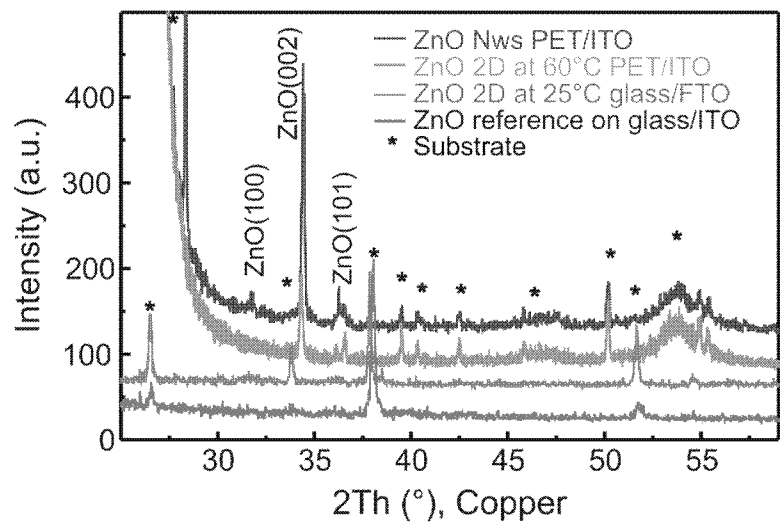


Figure 7

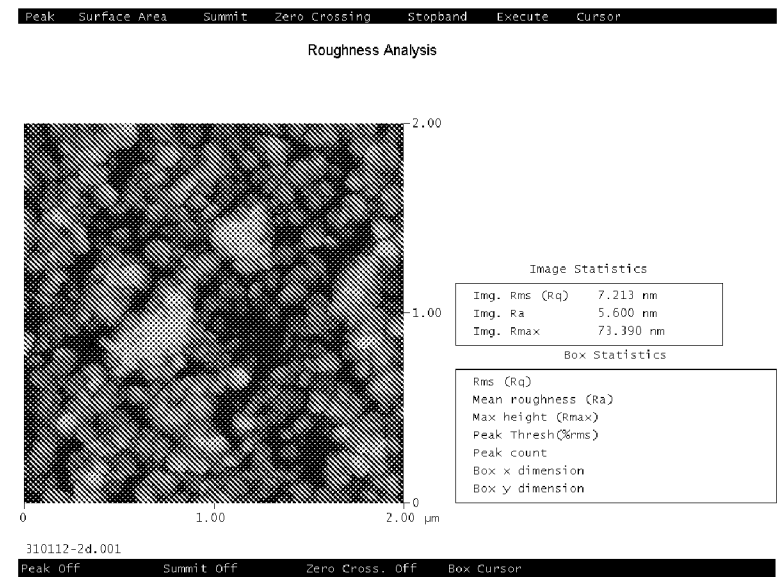


Figure 8A

5 / 5

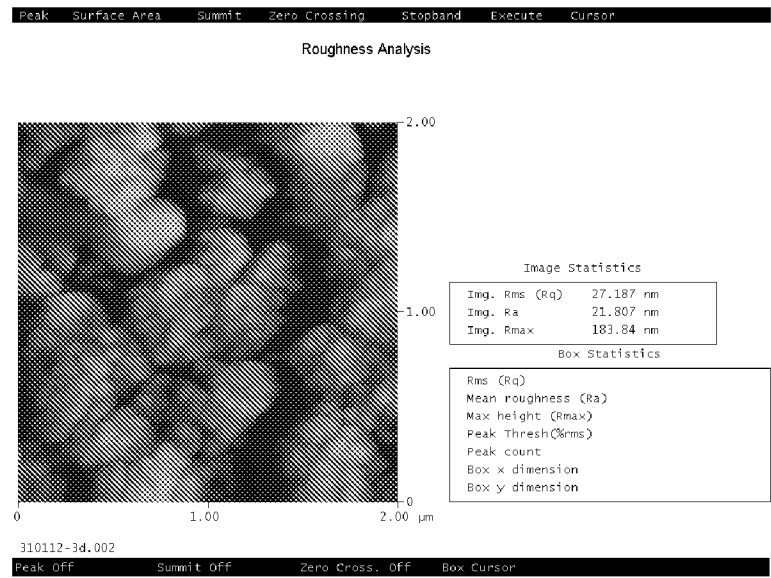


Figure 8B

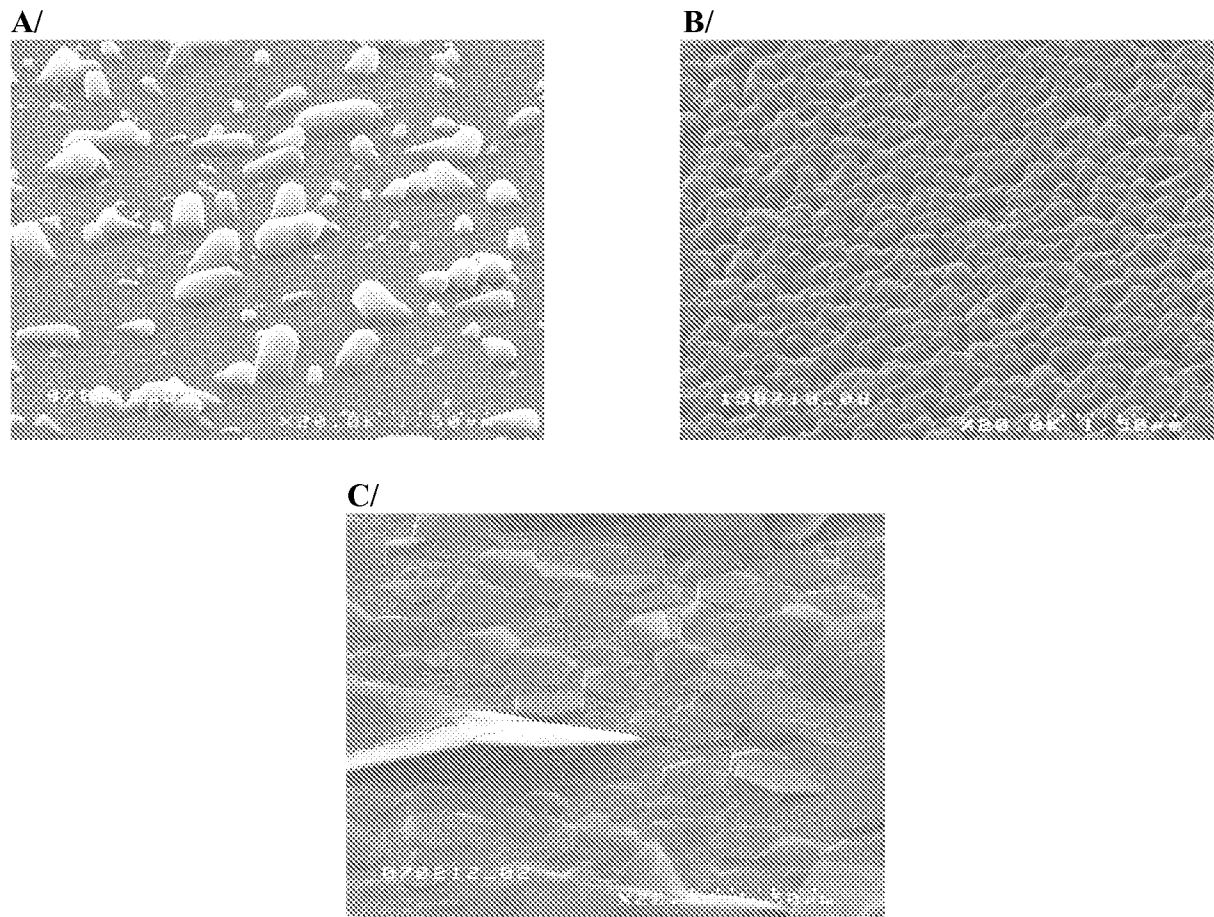


Figure 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/050600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/42 H01G9/20 C25D9/08 C01G9/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L H01G C25D C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	SYLVIA SANCHEZ ET AL: "Toward High-Stability Inverted Polymer Solar Cells with an Electrodeposited ZnO Electron Transporting Layer", ADVANCED ENERGY MATERIALS, vol. 2, no. 5, 5 March 2012 (2012-03-05), pages 541-545, XP55030065, ISSN: 1614-6832, DOI: 10.1002/aenm.201100632 the whole document ----- -/--	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2012

Date of mailing of the international search report

25/06/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Persat, Nathalie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/050600

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YANFENG GAO ET AL: "Morphology Evolution of ZnO Thin Films from Aqueous Solutions and Their Application to Solar Cells", LANGMUIR, vol. 22, no. 8, 1 April 2006 (2006-04-01), pages 3936-3940, XP055011456, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la053042f page 3937; figures 1-2 -----	1-13
A	GAO Y F ET AL: "Electrochemical deposition of ZnO film and its photoluminescence properties", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 286, no. 2, 15 January 2006 (2006-01-15), pages 445-450, XP025156644, ISSN: 0022-0248, DOI: 10.1016/J.JCRYSGRO.2005.10.072 [retrieved on 2006-01-15] page 446 -----	1
A	US 2008/236658 A1 (HANDA TOKUHIKO [JP] ET AL) 2 October 2008 (2008-10-02) paragraphs [0037] - [0051]; figures 1-4 -----	1-13
A	US 2010/200408 A1 (LIU SHENGZHONG [US] ET AL) 12 August 2010 (2010-08-12) paragraphs [0022] - [0050]; figures 1-2 -----	1-13
A	US 2011/030789 A1 (KREBS FREDERIK CHRISTIAN [DK]) 10 February 2011 (2011-02-10) the whole document -----	1-13
A	HAMES Y ET AL: "Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications", SOLAR ENERGY, PERGAMON PRESS. OXFORD, GB, vol. 84, no. 3, 1 March 2010 (2010-03-01), pages 426-431, XP026921555, ISSN: 0038-092X, DOI: 10.1016/J.SOLENER.2009.12.013 [retrieved on 2010-02-10] cited in the application the whole document -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/050600

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2008236658	A1	02-10-2008	CN 101276847 A	01-10-2008
			EP 1978136 A1	08-10-2008
			JP 2008243752 A	09-10-2008
			TW 200905891 A	01-02-2009
			US 2008236658 A1	02-10-2008

US 2010200408	A1	12-08-2010	CN 102388437 A	21-03-2012
			EP 2396811 A2	21-12-2011
			KR 20110127201 A	24-11-2011
			US 2010200408 A1	12-08-2010
			WO 2010093781 A2	19-08-2010

US 2011030789	A1	10-02-2011	EP 2253034 A1	24-11-2010
			US 2011030789 A1	10-02-2011
			WO 2009103705 A1	27-08-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050600

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01L51/42 H01G9/20 C25D9/08 C01G9/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01L H01G C25D C01G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	SYLVIA SANCHEZ ET AL: "Toward High-Stability Inverted Polymer Solar Cells with an Electrodeposited ZnO Electron Transporting Layer", ADVANCED ENERGY MATERIALS, vol. 2, no. 5, 5 mars 2012 (2012-03-05), pages 541-545, XP55030065, ISSN: 1614-6832, DOI: 10.1002/aenm.201100632 le document en entier ----- -/--	1-13
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 juin 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 25/06/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Persat, Nathalie

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	YANFENG GAO ET AL: "Morphology Evolution of ZnO Thin Films from Aqueous Solutions and Their Application to Solar Cells", LANGMUIR, vol. 22, no. 8, 1 avril 2006 (2006-04-01), pages 3936-3940, XP055011456, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la053042f page 3937; figures 1-2 -----	1-13
A	GAO Y F ET AL: "Electrochemical deposition of ZnO film and its photoluminescence properties", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 286, no. 2, 15 janvier 2006 (2006-01-15), pages 445-450, XP025156644, ISSN: 0022-0248, DOI: 10.1016/J.JCRYSGRO.2005.10.072 [extrait le 2006-01-15] page 446 -----	1
A	US 2008/236658 A1 (HANDA TOKUHIKO [JP] ET AL) 2 octobre 2008 (2008-10-02) alinéas [0037] - [0051]; figures 1-4 -----	1-13
A	US 2010/200408 A1 (LIU SHENGZHONG [US] ET AL) 12 août 2010 (2010-08-12) alinéas [0022] - [0050]; figures 1-2 -----	1-13
A	US 2011/030789 A1 (KREBS FREDERIK CHRISTIAN [DK]) 10 février 2011 (2011-02-10) le document en entier -----	1-13
A	HAMES Y ET AL: "Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications", SOLAR ENERGY, PERGAMON PRESS. OXFORD, GB, vol. 84, no. 3, 1 mars 2010 (2010-03-01), pages 426-431, XP026921555, ISSN: 0038-092X, DOI: 10.1016/J.SOLENER.2009.12.013 [extrait le 2010-02-10] cité dans la demande le document en entier -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050600

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008236658 A1	02-10-2008	CN 101276847 A	01-10-2008
		EP 1978136 A1	08-10-2008
		JP 2008243752 A	09-10-2008
		TW 200905891 A	01-02-2009
		US 2008236658 A1	02-10-2008

US 2010200408 A1	12-08-2010	CN 102388437 A	21-03-2012
		EP 2396811 A2	21-12-2011
		KR 20110127201 A	24-11-2011
		US 2010200408 A1	12-08-2010
		WO 2010093781 A2	19-08-2010

US 2011030789 A1	10-02-2011	EP 2253034 A1	24-11-2010
		US 2011030789 A1	10-02-2011
		WO 2009103705 A1	27-08-2009
