



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique des Plasmas

Par :

**M<sup>elle</sup> HAMRA ANISSA**

Sur le thème

---

## **Modélisation des plasmas LIBS générés par les cellules photovoltaïques organiques.**

---

Soutenue publiquement le 10/06/2018 devant le jury composé de :

Pr. LIANI Bachir	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Dr. BEDRANE Zeyneb	MCA à l'Université de Tlemcen	Encadreur
Dr. BENYOUCEF Abdellah	MCB à l'Université de Tlemcen	Examineur

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de Physique, au LPT, à la faculté des sciences de l'université AbouBekr Belkaid Tlemcen.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame **Zeyneb BEDRANE** Maitre de Conférence A à l'Université AbouBekr Belkaid de m'avoir fait le grand honneur d'encadrer ce travail, et lui exprime ma gratitude pour ces conseils, sa patience et sa contribution précieuse qui a permis à l'aboutissement de mon travail.

J'adresse également le plus sincères remerciement à :

Monsieur **Bachir Liani** Pr à l'université AbouBekr Belkaid qui m'a fait l'honneur de présider les jury, ainsi que **Dr. BENYOUCEF Abdellah** Maitre de Conférence B à l'université AbouBekr Belkaid qui a bien voulu assurer la tâche d'examineur de mon travail ,je les remercie donc de m'avoir consacré une partie de leur temps.

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>i</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>v</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Références . . . . .	3
<b>2 Plasma LIBS</b>	<b>5</b>
2.1 Le plasma, 4 <sup>me</sup> état de la matière . . . . .	7
2.2 Types de plasmas : Les plasmas froids . . . . .	8
2.3 Types de plasmas : Les plasmas chauds ou thermique . . . . .	8
2.4 Les plasmas produits aux laboratoires : . . . . .	13
2.5 Définition de la LIBS : . . . . .	14
2.6 Principe de base de la technique : . . . . .	15
2.7 Analyse qualitative et quantitative : . . . . .	16
2.8 Matériel et montage : . . . . .	16
2.9 L'ablation laser au plasma : . . . . .	19
2.10 les champs d'applications de la LIBS : . . . . .	20
2.11 Les avantages et les limites de la technique LIBS : . . . . .	21
2.12 Références . . . . .	23
<b>3 Caractérisation de dispositifs photovoltaïques organiques à l'aide de fs-LIBS</b>	<b>25</b>
3.1 Technique d'analyse de la composition des échantillons et du profilage en profondeur [1] : . . . . .	26

3.2	La caractérisation des cellules solaires photovoltaïques organiques OPV	
	[1] : . . . . .	26
3.3	L'objectif principal[1] : . . . . .	29
3.4	Résultats des différentes expériences [1] : . . . . .	30
3.5	Les polymères organiques utilisés [1] : . . . . .	34
3.6	Récapitulatif des résultats et informations de données spectrales des expériences [1] : . . . . .	34
3.7	Références . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Modélisation des plasmas LIBS générés par les cellules photovoltaïques organiques</b>	<b>39</b>
4.1	Introduction . . . . .	40
4.2	Partie 1 : Diagnostic en température et en densité du plasma LIBS . . . . .	40
4.3	Partie 2 : Modélisation du plasma LIBS organique . . . . .	44
4.4	Références . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>49</b>
5.1	Références . . . . .	50

# Liste des figures

2.1	Les états de la matière [1] . . . . .	7
2.2	Une lampe à plasma [2] . . . . .	8
2.3	Le Soleil, l'étoile la plus proche de la Terre [5] . . . . .	9
2.4	la nébuleuse de l'Aigle par le télescope spatial Hubble [6] . . . . .	10
2.5	Éclair nuage-sol près de Dardilly ) [8] . . . . .	11
2.6	Aurore boréale en Alaska [10] . . . . .	11
2.7	vent solaire [13] . . . . .	12
2.8	Schéma de l'impact du laser sur la cible entraînant la création du plasma [21] . . . . .	16
2.9	Schéma du montage de la spectroscopie sur plasma induit par laser [22]	17
2.10	Étapes successives de formation/désexcitation d'un plasma LIBS et du- rées caractéristiques [25] . . . . .	19
3.1	Schéma de la cellule solaire OPV.(a)découpe laser sur la cellule solaire. (b)les couches Différentes de la cellule solaire et leurs épaisseurs respec- tives [1] . . . . .	27
3.2	Disposition schématique du montage expérimental [1] . . . . .	28
3.3	Spectres LIBS avec des ablations laser successive pour l'échantillon 1 [1]	30
3.4	Spectres LIBS avec des ablations laser successives pour l'échantillon 2 [1]	31
3.5	des spectres LIBS avec des ablations laser successive pour l'échantillon 3 [1] . . . . .	32
3.6	Spectres LIBS avec des ablations laser successive pour l'échantillon 4 [1]	33
4.1	Profil élargi par effet Starck de la raie d'indium émise à 410.17 nm à l'air ambient. L'abandence ionique est donnée entre parenthèse [5] . . . .	42

---

4.2	Profils élargis par effet Starck des raies d'aluminium émises à 394.40 nm et 396.15 à l'air ambiant. L'abondance ionique est donnée entre parenthèse [5] . . . . .	42
4.3	Spectre Saha/LTE pour le carbone à $T_e = 1$ eV et $N_e = 10^{+17}$ cm <sup>-3</sup> , l'abondance ionique est donnée entre parenthèse [5] . . . . .	45
4.4	Spectre Saha/LTE pour l'oxygène à $T_e = 1$ eV et $N_e = 10^{+17}$ cm <sup>-3</sup> , l'abondance ionique est donnée entre parenthèse [5] . . . . .	45
4.5	Spectre Saha/LTE pour l'hydrogène à $T_e = 1$ eV et $N_e = 10^{+17}$ cm <sup>-3</sup> , l'abondance ionique est donnée entre parenthèse [5] [5] . . . . .	46

# Liste des tableaux

3.1	Informations de données spectrales pour les éléments observés (longueur d'ondes de ligne d'émission, probabilité de transition) [1] . . . . .	35
4.1	Longueurs d'ondes, probabilités radiatives, énergies des niveaux supérieurs et inférieurs et leurs configurations pour l'aluminium [5]. . . . .	44
4.2	Longueurs d'ondes, probabilités radiatives, énergies des niveaux supérieurs et inférieurs et leurs configurations pour les éléments constituant la couche organique de la cellule photovoltaïque [5]. . . . .	46



# Chapitre 1

## Introduction

La spectroscopie sur plasma induit par laser que l'on appelle également LIBS (pour Laser- Induced breakdown Spectroscopy) devient de plus en plus populaire. Cette technique, qualifiée de "future super star" [1] intéresse aujourd'hui un grand nombre de chercheurs et d'industriels et commence à s'approprier un large panel d'applications [2]. Une mise en œuvre associant un laser à un spectromètre permet, en seulement quelques minutes, d'obtenir le spectre d'émission atomique d'un échantillon qu'il soit solide, liquide ou même gazeux sans avoir à le préparer. On peut ainsi remonter à sa composition élémentaire [2]. En analysant le spectre rayonné par le plasma, il est possible de déterminer la composition chimique de la surface ablatée, chaque élément chimique possédant une "signature" spectrale bien connue. La seule condition à la faisabilité est que l'énergie apportée par le laser soit supérieure au seuil d'ablation du matériau, ce qui sera pratiquement toujours le cas même pour les matériaux réfractaires [3].

La spectroscopie LIBS s'applique aujourd'hui à l'analyse d'alliages métalliques [4], d'échantillons environnementaux, de matériaux archéologiques, pour des applications spatiales [5] ou encore de produits pharmaceutiques [6]. Instrument portable, analyseur en ligne [7] ou encore sous microscope [8], le système LIBS peut prendre différentes formes adaptables à toutes les situations industrielles, de terrain ou de laboratoire. Il n'y a donc aucun doute aujourd'hui sur l'intérêt d'une telle technique [2].

Pour les cellules photovoltaïques, L'analyse du silicium par LIBS a fait l'objet de

nombreux travaux. La dynamique d'expansion d'un plasma de silicium a été étudiée par *Mao et al.* [9], ils ont utilisé un système à double impulsion laser et se sont concentrés sur les propriétés physiques (température, densité électronique, pression) du plasma d'une part et sur le cratère d'ablation d'autre part. *D. Romero et J.J. Laserna* [10] ont investigué la capacité de la LIBS pour l'analyse de surface et en profondeur des wafers de silicium de qualité photovoltaïque. *D. Romero et al.* [11] ont utilisé la LIBS comme méthode d'analyse multiélémentaire du silicium. Ils ont effectué la détection de plusieurs impuretés métalliques (cuivre, aluminium, calcium) [3].

Dans ce travail de mémoire on s'intéresse à une étude expérimentale qui a récemment été publiée dans *Applied Surface Science* [12]. Les auteurs ont utilisé la spectroscopie LIBS comme outil pour caractériser des dispositifs photovoltaïques organiques. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un laser à 40 femtosecondes Ti : Sapphire à très faible énergie d'impulsion (<10 micro-joule) pour assurer un profilage en profondeur des couches très minces des cellules. Les impulsions laser successives produisent des spectres d'émission de plasma dont les lignes reflètent les constituants élémentaires clés de chaque couche dans la structure des cellules solaires organiques.

Les auteurs ont arrivé à distinguer plusieurs raies émises par les différentes fines couches qui constituent la cellule photovoltaïque mais ils n'ont pu détecter aucune raie issue de la couche organique. Le but de notre travail est de faire une modélisation du plasma LIBS issu de la couche organique de la cellule photovoltaïque. Pour cela il faudrait, tout d'abord, faire un diagnostic en température et en densité du plasma LIBS à partir des raies observés expérimentalement. Par la suite procéder à une étude qualitative de la couche organique en modélisant le spectre LIBS théorique.

Ce manuscrit de mémoire s'articule autour de quatre chapitres de la manière suivante : après une introduction générale, le premier chapitre est consacré à la description de la spectroscopie LIBS, son historique sa naissance, le principe physique de cette technique, l'instrumentation, le champ d'application, ses avantages et ses limites. Dans le second chapitre nous présentons les cellules photovoltaïques organiques, l'intérêt de mettre la matière organique dans les panneaux photovoltaïques, le principe de fonctionnement de ces cellules et la manière de leur fabrication. Le troisième chapitre est consacré exclusivement au travail expérimental [12] sur lequel est basée notre étude

théorique. Le dernier chapitre est dédié à la modélisation des plasmas LIBS générés par les cellules photovoltaïques organiques. Pour la détermination de la densité du plasma LIBS nous avons choisis deux éléments inorganiques présents dans la constitution de la cellule photovoltaïque qui sont l'aluminium et l'indium. La température du plasma, quand à elle, est déduite à partir des intensités relatives de deux raies d'aluminium. Dans ce travail, nous avons assumé que le plasma LIBS est en équilibre thermodynamique local. Enfin nous terminons le manuscrit par une conclusion et des perspectives.

## 1.1 Références

- [1] T. Correll E. Gibb B. W. Smith J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin and N. Omenetto. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars : special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, libs, a future super star. *J. Anal. At. Spectrom*, 2004. [1](#)
- [2] Ismael Amina. *Une évaluation des performances analytiques de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)*. PhD thesis, Université Bordeaux1, 2011. [1](#)
- [3] Rafik BENRABBAH. *Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2015. [1](#), [2](#)
- [4] A. Brysch M. Kraushaar I. Mönch L. Peter R. Noll, H. Bette and V. Sturm. Laser-induced breakdown spectrometry – applications for production control and quality assurance in the steel industry. *Spectrochim. Acta Part B*, 2001. [1](#)
- [5] O. De Pascale G. S. Senesi R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio and A. De Giacomo. Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental, cultural heritage and space applications : A review of methods and results. *Sensors*, 2010. [1](#)
- [6] M. Sabsabi L. St-Onge, E. Kwong and E. B. Vadas. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 2002. [1](#)

- [7] F.J. Fortes and J.J. Laserna. The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer : No limits on the horizon. *Spectrochim. Acta Part B*, 2010. 1
- [8] J.-L. Lacour A. Rivoallan D. Menut, P. Fichet and P. Mauchien. Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique : A powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples. *Appl. Opt.*, 2010. 1
- [9] S.-B. Wen X. Mao, X. Zeng and R. E. Russo. Time-resolved plasma properties for double pulsed laser-induced breakdown spectroscopy of silicon,. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 2005. 2
- [10] D. Romero and J. J. Laserna. Surface and tomographic distribution of carbon impurities in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998. 2
- [11] J. M. F. Romero D. Romero and J. J. Romero. Distribution of metal impurities in silicon wafers using imaging-mode multi-elemental laser-induced breakdown spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998. 2
- [12] S.P. Banerjee et al. Characterization of organic photovoltaic devices using femtosecond laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Surface Science*, 418 :542–547, 2017. 2

# Chapitre 2

## Plasma LIBS

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Le plasma, 4<sup>me</sup> état de la matière</b>	<b>7</b>
<b>2.2</b>	<b>Types de plasmas : Les plasmas froids</b>	<b>8</b>
<b>2.3</b>	<b>Types de plasmas : Les plasmas chauds ou thermique</b>	<b>8</b>
2.3.1	Les étoiles :	9
2.3.2	Les nébuleuses gazeuses :	9
2.3.3	Les foudres :	10
2.3.4	Les aurores boréales :	11
2.3.5	Ionosphère :	12
2.3.6	Le vent solaire :	12
2.3.7	Plasma astrophysique :	12
<b>2.4</b>	<b>Les plasmas produits aux laboratoires :</b>	<b>13</b>
2.4.1	Décharge électrique :	13
2.4.2	Propulsion électrique :	13
2.4.3	La fusion nucléaire :	13
2.4.4	Interaction Laser matière :	14
<b>2.5</b>	<b>Définition de la LIBS :</b>	<b>14</b>
<b>2.6</b>	<b>Principe de base de la technique :</b>	<b>15</b>
<b>2.7</b>	<b>Analyse qualitative et quantitative :</b>	<b>16</b>
<b>2.8</b>	<b>Matériel et montage :</b>	<b>16</b>
2.8.1	Le laser :	17

2.8.2	Le spectromètre : . . . . .	18
2.8.3	Le détecteur : . . . . .	18
2.8.4	Collecte et traitement des données : . . . . .	18
<b>2.9</b>	<b>L'ablation laser au plasma : . . . . .</b>	<b>19</b>
<b>2.10</b>	<b>les champs d'applications de la LIBS : . . . . .</b>	<b>20</b>
2.10.1	<i>In situ</i> : . . . . .	20
<b>2.11</b>	<b>Les avantages et les limites de la technique LIBS : . . . . .</b>	<b>21</b>
2.11.1	Les avantages : . . . . .	21
2.11.2	Les limites : . . . . .	22
<b>2.12</b>	<b>Références . . . . .</b>	<b>23</b>

---

## 2.1 Le plasma, 4<sup>me</sup> état de la matière

Solide, liquide, et gaz ne sont pas les seuls états de la matière, il y'a aussi... le plasma ! Et c'est le plus abondant dans l'univers.

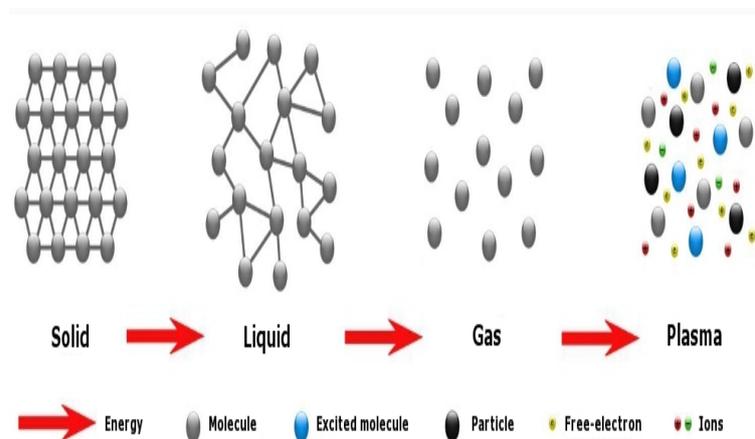


FIGURE 2.1 – Les états de la matières [1]

A des températures particulièrement hautes, les liaisons atomiques des molécules de gaz se rompent, les atomes s'ionisent, les électrons leur sont arrachés. Lorsque la proportion d'électrons libres est supérieure à celle des molécules neutres, le gaz, isolant, se fluidifie et forme alors un plasma conducteur d'électricité. les plasmas sont toutefois très répandus à travers l'univers, représentant près de 99% de la matière visible : étoiles, nébuleuses, ...

Très peu répandu sur Terre, puisque très peu propice à la vie, on observe cependant des manifestations maîtrisées de plasma dans des objets de la vie quotidienne : téléviseurs, tubes à néon, boules ionisantes qui eurent un grand succès décoratif dans les années 90 [2].

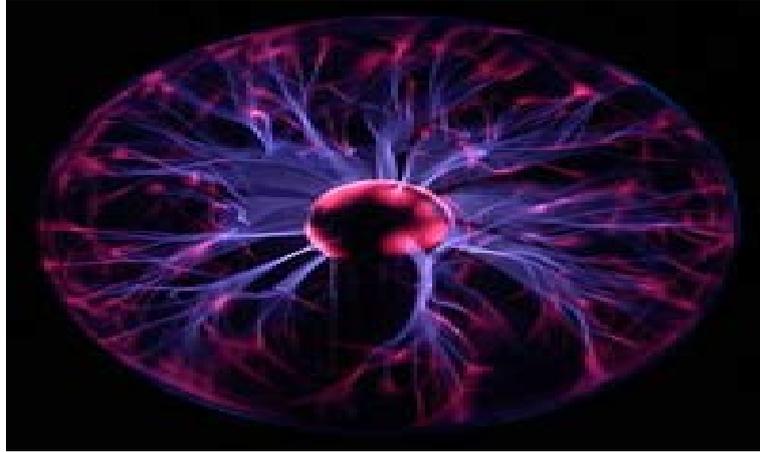


FIGURE 2.2 – Une lampe à plasma [2]

## 2.2 Types de plasmas : Les plasmas froids

Le plasma dans la nature (étoiles, éclairs) est habituellement relié avec des hautes températures. C'est aussi le cas des plasma produits par décharge dans un gaz où la haute température est causée par le passage d'une intensité de courant élevée. Si un gaz est ionisé sous l'action d'une radiation électromagnétique HF, le plasma obtenu est froid, la température ne va que très légèrement augmenter. Dans le cas où le plasma est obtenu par excitation HF (40 kHz-13, 56 MHz), il y a une différence entre la température des ions et celle des électrons. Étant en mesure de suivre la fréquence élevée du champ, les électrons présentent une température élevée, tandis que les ions beaucoup plus lourds restent immobiles (froids) [3].

## 2.3 Types de plasmas : Les plasmas chauds ou thermique

Les électrons, mais aussi les ions sont assez énergétiques pour influencer le comportement du plasma. Dans les plasmas chauds, les ions sont chauds et donc plus réactifs. Ce genre de plasmas demandent plus d'énergie pour leur création, et les installations qui les produisent sont donc moins nombreuses (car plus coûteuses...) et moins accessibles. Le savoir-faire qui s'est développé est essentiellement théorique, donc plus fondamental [4].

Les plasmas passent presque inaperçus dans notre environnement proche, étant donné leurs conditions d'apparition très éloignées des conditions de température et de pression de l'atmosphère terrestre. On peut distinguer deux types de plasmas : les plasmas naturels et les plasmas artificiels (produits aux laboratoires) [4].

### 2.3.1 Les étoiles :

Le sens premier du mot "étoile" est celui d'un point lumineux dans le ciel nocturne. En astronomie, la signification scientifique plus restreinte d'étoile est celle d'un corps céleste plasmatique qui rayonne sa propre lumière par réactions de fusion nucléaire, ou des corps qui ont été dans cet état à un stade de leur cycle de vie, comme les étoiles à neutrons. Cela signifie qu'elles doivent posséder une masse minimale pour que les conditions de température et de pression au sein de la région centrale — le cœur — permettent l'amorce et le maintien de ces réactions nucléaires. Le Soleil est une étoile assez typique dont la masse, de l'ordre de  $2 \times 10^{30}$  kg, est représentative de celle des autres étoiles [5].

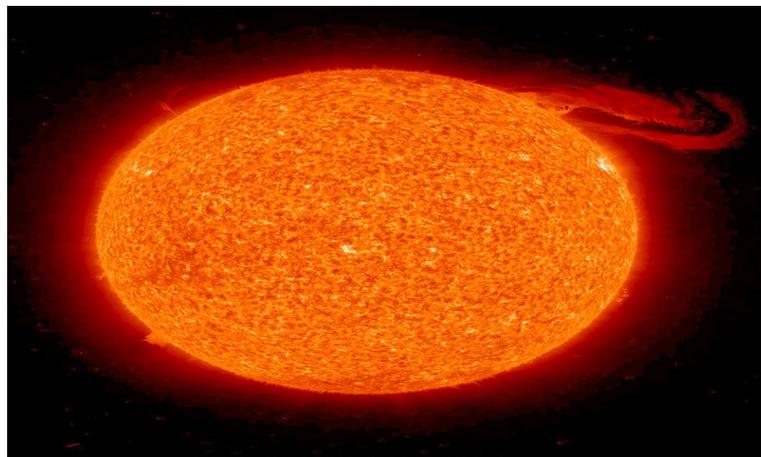


FIGURE 2.3 – Le Soleil, l'étoile la plus proche de la Terre [5]

### 2.3.2 Les nébuleuses gazeuses :

Une nébuleuse (du latin nebula, nuage) désigne, en astronomie, un objet céleste composé de gaz raréfié, ionisé ou de poussières interstellaires. Avant les années 1920, le terme désignait tout objet du ciel d'aspect diffus. Étudiées par des astrophysiciens

spécialisés dans l'étude du milieu interstellaire, les nébuleuses jouent un rôle clé dans la formation des étoile [6].



FIGURE 2.4 – la nébuleuse de l'Aigle par le télescope spatial Hubble [6]

### 2.3.3 Les foudres :

La foudre est un phénomène naturel de décharge électrostatique disruptive qui peut se produire lorsqu'une grande quantité d'électricité statique s'est accumulée dans des zones de nuages d'orage, dans ces nuages, entre eux ou entre de tels nuages et le sol (la terre ou la mer). La différence de potentiel électrique (électrostatique) entre les deux zones peut atteindre 10 à 20 millions de volts et pour qu'apparaisse la foudre un plasma est produit dans l'air sur le parcours de la décharge, causant les deux phénomènes observés : l'éclair d'une part, qui se propage très rapidement, et d'autre part le tonnerre, qui résulte d'une dilatation explosive de l'air échauffé par l'éclair, et se propage relativement lentement (à la vitesse du son dans l'air, qui dépend de sa température) [7].



FIGURE 2.5 – Éclair nuage-sol près de Dardilly ) [8]

### 2.3.4 Les aurores boréales :

Une aurore polaire (également appelée aurore boréale dans l'hémisphère nord et aurore australe dans l'hémisphère sud) est un phénomène lumineux caractérisé par des voiles extrêmement colorés dans le ciel nocturne, le vert étant prédominant. Provoquées par l'interaction entre les particules chargées du vent solaire et la haute atmosphère, les aurores se produisent principalement dans les régions proches des pôles magnétiques, dans une zone annulaire justement appelée "zone aurorale" (entre 65 et 75° de latitude). En cas d'activité magnétique solaire intense, l'arc auroral s'étend et commence à envahir des zones beaucoup plus proches de l'équateur [9].



FIGURE 2.6 – Aurore boréale en Alaska [10]

### 2.3.5 Ionosphère :

L'ionosphère est l'atmosphère supérieure d'une planète, appelée ainsi en référence à son état de conductibilité électrique qui est caractérisé par une ionisation partielle des gaz. En ce qui concerne l'atmosphère neutre on distingue trois régions, à savoir la mésosphère, la thermosphère et l'exosphère [11].

### 2.3.6 Le vent solaire :

Le vent solaire est un flux de plasma constitué essentiellement d'ions et d'électrons qui sont éjectés de la haute atmosphère du Soleil. Ce flux varie en vitesse et en température au cours du temps en fonction de l'activité solaire. Pour les étoiles autres que le Soleil, on parle généralement de vent stellaire. Une sonde a tenté de recueillir des poussières issues du vent solaire, mais la récupération des échantillons s'est avérée délicate à la suite de l'écrasement sur la terre de la capsule les contenant [12].



FIGURE 2.7 – vent solaire [13]

### 2.3.7 Plasma astrophysique :

Un plasma astrophysique est un gaz ionisé dont les propriétés physiques sont étudiées en tant que filière de l'astrophysique. On croit qu'une grande partie de la matière baryonique se compose de plasma, un état de matière où les atomes et les molécules sont si chauds qu'ils deviennent ionisés en se morcelant en ions (de charge positive) et électrons (de charge négative). Parce que les particules sont chargées, elles sont fortement

influencées par les champs électriques et magnétiques. Tous les plasmas astrophysiques connus sont influencés par les champs aimantés. Puisque le nombre de charges portées par les électrons et celui de celles portées par les ions dans les plasmas sont égaux, ces derniers sont dans l'ensemble électriquement neutres et donc les champs électriques jouent un moindre rôle dynamique. Parce que les plasmas sont très conducteurs, tout déséquilibre de charge se neutralise vite [14].

## 2.4 Les plasmas produits aux laboratoires :

### 2.4.1 Décharge électrique :

Si on établit une tension suffisante entre deux électrodes placées dans un gaz, il se produit une décharge électrique (passage d'un courant électrique). Les manifestations de cette décharge varient avec la pression du gaz (Loi de *Paschen*). L'étude de ce phénomène relève de la physique des plasmas. Au XIX<sup>e</sup> siècle, les expériences sur les décharges électriques dans les gaz raréfiés ont conduit à la découverte de l'électron et des rayons X. Dans ce cas, on parle aussi fréquemment de l'arc électrique [15].

### 2.4.2 Propulsion électrique :

La propulsion électrique dans le domaine spatial est un type de propulsion à réaction dans lequel l'électricité est utilisée comme source d'énergie pour accélérer un fluide.

### 2.4.3 La fusion nucléaire :

- Fusion par confinement magnétique : est une méthode utilisée pour porter une quantité de combustible aux conditions de température et de pression désirées pour la fusion nucléaire. De puissants champs électromagnétiques sont employés pour atteindre ces conditions. Le combustible doit au préalable être converti en plasma, celui-ci se laisse ensuite influencer par les champs magnétiques. Il s'agit de la méthode utilisée dans les Tokamaks, Le Stellarator et Les machines à Piège

à Miroirs Magnétiques.[16]

- Fusion par confinement inertiel : est une méthode utilisée pour porter une quantité de combustible aux conditions de température et de pression désirées pour la fusion nucléaire. Le confinement du combustible de fusion est réalisé à l'aide de forces inertielles [17].

#### 2.4.4 Interaction Laser matière :

L'accélération laser-plasma est un thème de recherche visant à développer des sources de particules ayant des propriétés inédites. Néanmoins, les champs accélérateurs dans ces structures radiofréquences est limité à des valeurs de l'ordre de 50 MV/m. Pour atteindre des énergies plus élevées, on utilise l'interaction d'un laser avec la matière en focalisant un laser de puissance sur une cible. Il est possible de créer des faisceaux de particules aux propriétés particulièrement originales (brièveté, énergie, émittance, charge). Lors de cette interaction du faisceau laser avec la matière, des champs électriques extrêmes sont produits. Atteignant des valeurs crêtes de l'ordre du TV/m, soit plus de 10000 fois plus intenses que les champs électriques produits dans les structures RF (radiofréquence) des accélérateurs. Les particules initialement au repos, quittent la cible en subissant une accélération fulgurante, de l'ordre de  $10^{22}$  g (g=accélération de la pesanteur terrestre). Ces nouvelles sources ouvrent la voie à de nombreuses applications : médicale, nucléaire, chimie et biologie. Elles devraient de plus permettre d'étudier des phénomènes nouveaux sur des échelles de temps ultra-courtes (100 fs) [18].

### 2.5 Définition de la LIBS :

LIBS signifie *laser-induced breakdown spectroscopy*, ou spectroscopie d'émission optique de plasma créée par laser. Il s'agit d'une technique d'analyse chimique élémentaire entièrement optique, rapide, et ne nécessitant aucun contact. L'analyse consiste à focaliser une impulsion laser à la surface d'un échantillon. La densité surfacique de puissance très élevée conduit à la fusion, puis à la vaporisation et à l'ionisation de la matière. L'ablation laser est suivie par la formation d'un plasma constitué d'électrons libres,

d'atomes et d'ions excités. Ce plasma se refroidit au cours du temps, les atomes et les ions émettent en se désexcitant des photons dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément chimique. La lumière émise par le plasma est alors collectée et analysée par un spectromètre [19].

## 2.6 Principe de base de la technique :

L'analyse par LIBS repose sur l'interaction d'une impulsion laser de quelques nanosecondes (l'analyse est également possible avec des lasers picoseconde et femtosecondes) avec le matériau à analyser .

C'est l'énergie des photons du rayonnement laser (de l'ordre de quelques dizaines de mJ) qui arrive sur la surface de cet échantillon qui provoque un brutal échauffement de la matière (figure 2.9, étape 1).

En effet, cette focalisation fait monter la densité surfacique d'énergie à un niveau très élevé (comme lorsqu'on concentre la lumière du soleil en un point avec une loupe). Lorsque l'énergie, par unité de surface délivrée par le laser, aussi appelée fluence, est supérieure au seuil d'ablation du matériau, celui-ci est vaporisé au niveau du point d'impact (focal) du laser (figure 2.9, étape 2).

La vapeur absorbe une partie du rayonnement laser, elle s'échauffe et est en partie ionisée. La vaporisation entraîne la formation d'un plasma contenant des électrons, des atomes et des ions dans un état excité, ainsi que l'éjection de la matière de la surface du matériau (figure 2.9, étape 3).

Ce micro-plasma est formé presque immédiatement, c'est-à-dire alors que l'impulsion laser n'est pas terminée. Ainsi, la fin de l'impulsion permet de vaporiser les particules éjectées lors du processus d'ablation, mais aussi d'exciter optiquement les espèces atomiques et ioniques contenues dans le plasma créé lors de l'impulsion. Cela émet alors un rayonnement (figure 2.9, étape 4).

La température de ce micro-plasma peut atteindre quelques dizaines de milliers de degrés Celsius. Les atomes et les ions éjectés puis portés dans des niveaux d'énergie

excités émettent, en se désexcitant, un spectre constitué de raies atomiques [20].

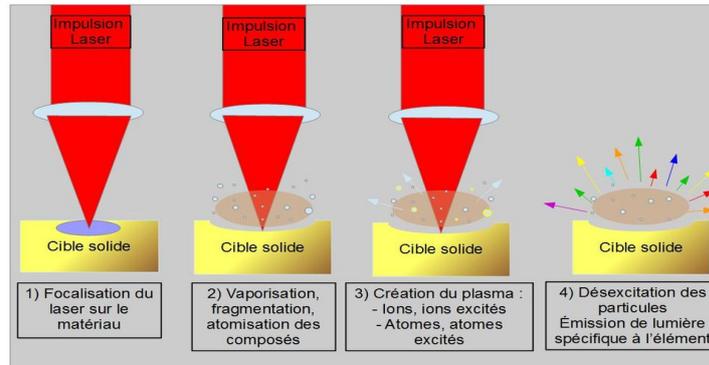


FIGURE 2.8 – Schéma de l’impact du laser sur la cible entraînant la création du plasma [21]

## 2.7 Analyse qualitative et quantitative :

Les raies d’émission détectées permettent d’identifier les éléments présents dans l’échantillon (analyse qualitative). Leur intensité peut également être mesurée et comparée à celle mesurée pour une gamme d’échantillons de concentration connue, afin de mesurer la composition élémentaire de l’échantillon (analyse quantitative). Enfin, le spectre global peut être utilisé pour déterminer la nature de l’échantillon, généralement à l’aide des méthodes d’analyse multivariées (reconnaissance de matériaux) [19].

## 2.8 Matériel et montage :

Le montage LIBS constitue 3 parties essentiels :

- a. Un source laser (laser impulsionnel).
- b. Un système optique .
- c. Un dispositif de détection et d’analyse de la lumière du plasma.

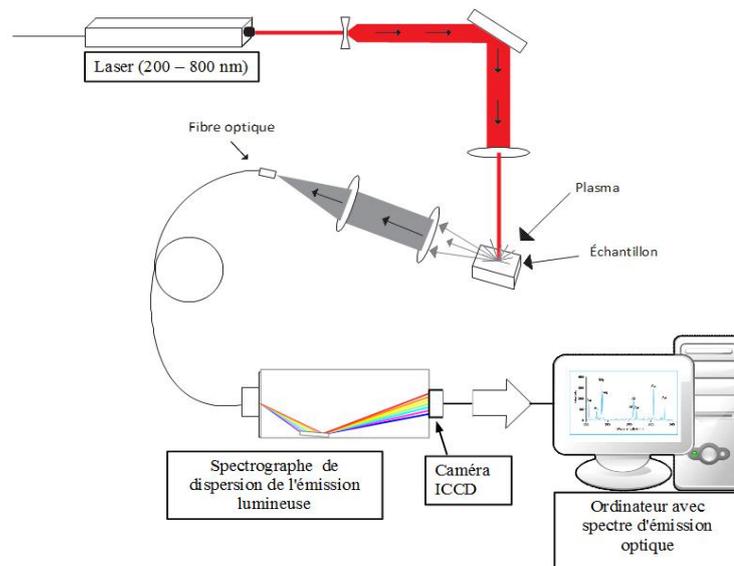


FIGURE 2.9 – Schéma du montage de la spectroscopie sur plasma induit par laser [22]

### 2.8.1 Le laser :

Il y a plusieurs types de lasers, qu'il est possible de regrouper grâce à sa méthode d'amplification, le domaine de longueur d'onde ou l'utilisation de ces lasers.

Dans notre sujet (la LIBS) la partie laser de montage est une partie très importante parce que c'est lui qui a le rôle principale de la création du plasma. Donc il est évident que tous ses paramètres ont une incidence sur le signal LIBS analysé.

Le laser se caractérise par sa longueur d'onde, son énergie, son taux de répétition (fréquence de tirs) et sa durée d'impulsion. Ces paramètres doivent permettre de générer une fluence suffisante pour ablater l'échantillon[23]. Les lasers à solide Nd :YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet) sont les sources les plus utilisées dans cette technique utilisées en mode déclenché " Q-switché " pompé par lampes flash ou par diodes, grâce à sa taille qui peut être facilement réduite, leur facilité d'utilisation, un coût raisonnable, et leur faible encombrement. Ils se caractérisent par des longueurs d'ondes de 1064, 532, 355 ou 266 nm avec des durées d'impulsions de 5 à 20 ns pour des taux de répétition de l'ordre de 1 à 100 Hz.

### 2.8.2 Le spectromètre :

Le spectromètre ou le spectrographe est un dispositif qui cadre la lumière émise par le plasma. Il existe différentes systèmes de sélection comme *Littrow*, *Paschen-Runge*, *Echelle* et *Czerny-Turner*. Le spectrographe de *Czerny-Turner* est le plus courant en LIBS. Ce spectrographe est composé d'une fente d'entrée, deux miroirs et un réseau de diffraction. La lumière vient à travers la fente et atteint le premier miroir qui aligne la lumière et la dirige sur la grille. La Lumière est réfléchié avec des angles différents selon sa longueur d'onde. Le second miroir concentre la lumière sur le plan focal où le détecteur est placé.

Le spectrographe *Echelle* utilise un réseau de diffraction, placé à un angle élevé-, produisant une grande dispersion dans une gamme de petite longueur d'onde à chaque commande. Comme les ordres sont mélangés dans l'espace, un prisme est utilisé pour les séparer. les ordres sont empilés verticalement sur le plan focal.

### 2.8.3 Le détecteur :

Différents types de détecteurs sont utilisés dans les LIBS, en fonction de la demande. Pour mesurer l'intensité lumineuse sans décomposition spectrale, le tube photomultiplicateur(PMT)ou avalanche photodiode(APD) peut être utilisé. En revanche, pour l'information spatiale unidimensionnelle, le chercheur peut combiner un spectrographe et un tableau photodiode (PDA) ou un tableau de la photodiode intensifiée (IPDA) pour les mesures de résolution temporelle. S'il y a des informations spatiales bidimensionnelles,les dispositifs plus courants sont des dispositifs de couplage de charge (CCD)et CCD intensifié (ICCD). Un détecteur CCD fournit moins signal de fond, bien que ICCD améliore le rapport signal-bruit et est mieux pour la détection temporelle.

### 2.8.4 Collecte et traitement des données :

Le rayonnement est collecté grâce à une fibre optique reliée à un spectromètre couplé à un détecteur. Ceux-ci permettent d'enregistrer des spectres de raies dans la gamme de longueur d'onde du proche ultraviolet (UV) au proche infrarouge (IR) en passant

par le visible (200-800 nm).

A partir de l'enregistrement des spectres par la caméra ICCD le traitement des données est effectué donc les spectres sont traités. Après tout ça, l'ordinateur affiche l'intensité en fonction de la longueur d'onde.

## 2.9 L'ablation laser au plasma :

L'ablation d'un échantillon et la formation d'un plasma passe par plusieurs phénomènes physiques que l'on présente dans la figure 2.10. Ceci est dû à l'interaction du faisceau laser avec la matière vaporisée, provoquant son chauffage pendant la phase initiale de l'expansion [24]. Il y a 4 étapes essentielles dans la durée de la formation du plasma :

- a) l'absorption du rayonnement laser par l'échantillon.
- b) l'ablation de l'échantillon.
- c) l'excitation du plasma.
- d) la désexcitation du plasma et son refroidissement.

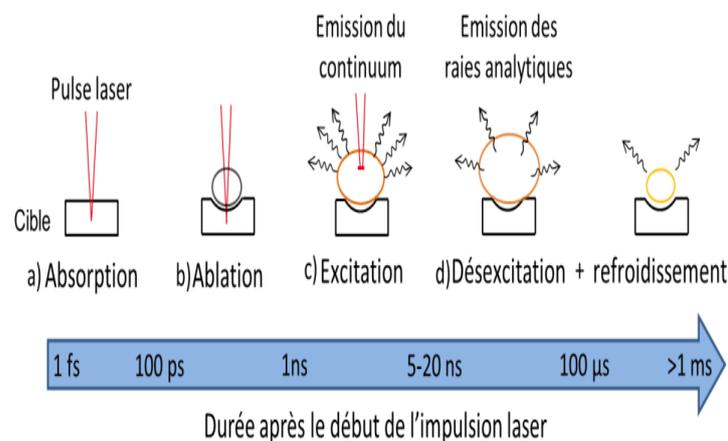


FIGURE 2.10 – Étapes successives de formation/désexcitation d'un plasma LIBS et durées caractéristiques [25]

## 2.10 les champs d'applications de la LIBS :

### 2.10.1 *In situ* :

*In situ* est une locution latine qui signifie sur place. Elle est utilisée, en général, pour désigner une opération ou un phénomène observé sur place, à l'endroit où il se déroule (sans le prélever ni le déplacer) [26]. Les applications sont essentiellement centrées sur :

#### **L'industrie de la métallurgie, de l'extraction minière, de la chimie :**

Il peut s'agir de contrôler en ligne la fabrication d'alliages (en analysant directement en ligne la composition du bain de métal ou de verre fondu), de trier des matériaux (déchets d'aluminium, rebuts et scories, produits miniers), ou de suivre en ligne des procédés industriels chimiques ou pétrochimiques.

#### **L'industrie du charbon :**

Un moteur important du développement de systèmes LIBS d'analyse en ligne, notamment en Chine, afin de mesurer la composition ou la teneur en cendres de la matière première et de pouvoir contrôler la combustion [27].

#### **La protection du patrimoine :**

Dans le cadre du patrimoine culturel, il peut être intéressant de connaître la composition des échantillons étudiés pour des applications à des objets métalliques, des vitraux, des minéraux ou des céramiques. Les objectifs de l'analyse par LIBS peuvent être divers : analyse de pigments à la surface d'une œuvre, suivi de nettoyage d'œuvres par laser (des vernis oxydés ou des couches polluantes sont érodés par le laser et éliminés, mais la surface de l'œuvre doit être préservée) ou analyse stratigraphique d'échantillons multicouches. Cet effet sur le matériau reste acceptable, pourvu que la focalisation du faisceau sur l'échantillon n'entraîne pas un cratère visible à l'œil nu (un cratère de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre est considéré comme une trace tolérable). Dans le cas de la dé-

termination des pigments pour les peintures murales et les polychromies, la position des raies d'émission et leur intensité relative est suffisante pour identifier le pigment, l'information recherchée restant qualitative .

### **Analyses environnementales :**

En ce qui concerne les applications environnementales de la LIBS, citons en premier lieu les travaux de l'armée américaine sur ce sujet, qui a réalisé un appareil portable pour mesurer la concentration de plomb dans les sols avec une limite de détection inférieure à 20 ppm , ainsi qu'un système LIBS permettant de détecter *in situ* le plomb et le chrome au-delà de 100 ppm, et ce, jusqu'à plusieurs dizaines de mètres de profondeur [20].

Des chercheurs allemands du *Fraunhofer Institut d'Aachen* ont expérimenté une combinaison entre la LIBS et la fluorescence induite par laser pour l'analyse des sols, et obtenu des limites de détection inférieures au ppm pour certains métaux . Les effets de matrice dans les sols ont également été étudiés , ainsi que l'influence de la spéciation du plomb et du baryum [20]. Une équipe espagnole s'intéresse à la mesure de la distance de plusieurs éléments dans des échantillons de sols, de roches et de fragments de murs provenant de sites industriels [20].

Enfin, citons les travaux du *CEA* (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) associé au *CNES* (Centre National d'Etudes Spatiales) de France et au *Los Alamos National Laboratory (Etats-Unis)* sur le développement de l'appareil compact qui a été embarqué dans *Curiosity*, le véhicule que la *NASA* a envoyé sur *Mars* pour identifier, à distance, les roches martiennes [20].

## **2.11 Les avantages et les limites de la technique LIBS :**

### **2.11.1 Les avantages :**

La technologie LIBS se distingue des autres technologies d'analyses spectroscopiques par sa mise en œuvre facile, sa transportabilité, mais aussi par [19] :

- La possibilité d’analyser des échantillons sous forme solide, liquide ou gazeux.
- La détection de la majorité des éléments chimiques en une seule analyse.
- Une analyse multi-élémentaire qualitative et quantitative rapide.
- Une analyse peu destructive (quantité inférieure au microgramme).
- La mesure rapide et analyse en temps réel.
- L’analyse sans contact (accès optique).
- Pas de préparation d’échantillons.
- Le travail à distance.

### 2.11.2 Les limites :

Comme toute les techniques, la LIBS possède des points faible et négatifs tels que :

- L’auto-absorption veut dire que les photons émis sont réabsorbés dans le plasma, ce qui entraîne un creusement au centre de la raie et on dit que la raie d’émission est auto-inversée. L’auto-absorption cause la sous-estimation des intensités et peut donc perturber la linéarité des courbe d’étalonnage en particulier pour les fortes concentrations. De même, utiliser des raies d’émission auto-absorbées pour la construction des droites de Boltzmann en analyse quantitative sans étalonnage peut entraîner une sous-estimation de la pente et donc une erreur sur la température du plasma [28].
- Les effets matrice est le fait que le signal d’un élément ne soit pas le même dans deux échantillons de matrices différentes alors qu’il est présent à la même concentration [28].

## 2.12 Références

- [1] les 4 principaux états de la matière. <http://chakralimentation.centerblog.net/>. 2017. [iii](#), [7](#)
- [2] Le plasma 4ème état de la matière. <http://www.le-saviez-vous.fr/>. 2004. [iii](#), [7](#), [8](#)
- [3] Plasma Froid. [www.plasma.com/](http://www.plasma.com/). 2016. [8](#)
- [4] Physique des plasmas. <https://fr.wikipedia.org/>. 2018. [8](#), [9](#)
- [5] Étoile. <https://fr.wikipedia.org/>. 2018. [iii](#), [9](#)
- [6] Nébuleuse. <https://fr.wikipedia.org/>. 2018. [iii](#), [10](#)
- [7] Foudre. <https://fr.wikipedia.org/>. 2018. [10](#)
- [8] Alinak. <https://commons.wikimedia.org/>. 2016. [iii](#), [11](#)
- [9] Aurore polaire. <https://fr.wikipedia.org/>. 2018. [11](#)
- [10] Fichier :Polarlicht 2.jpg. <https://fr.wikipedia.org/>. 2007. [iii](#), [11](#)
- [11] Ionosphère. <https://fr.wikipedia.org/>. 2018. [12](#)
- [12] Vent solaire. <https://fr.wikipedia.org/>. 2018. [12](#)
- [13] [www.images-1/vent-solaire.jpg/view](http://www.images-1/vent-solaire.jpg/view). 2006. [iii](#), [12](#)
- [14] Astrophysique. <https://fr.wikipedia.org/>. 2018. [13](#)
- [15] Décharge électrique. <https://fr.wikipedia.org/>. 2016. [13](#)
- [16] Fusion par confinement magnétique. <https://fr.wikipedia.org/>. 2015. [14](#)
- [17] Fusion par confinement inertiel. <https://fr.wikipedia.org/>. 2016. [14](#)
- [18] Accélération laser plasma. <https://fr.wikipedia.org/>. 2018. [14](#)
- [19] Laser Induced Breakdown Spectroscopy. [www.libs-france.com](http://www.libs-france.com). 2017. [15](#), [16](#), [21](#)
- [20] Spectroscopie sur plasma induit par laser. [fr.wikipedia.org/](http://fr.wikipedia.org/). 2017. [16](#), [21](#)

- [21] Fanny.bachelier. [https://commons.wikimedia.org/impact du laser sur la cible entraînant la création du plasma](https://commons.wikimedia.org/impact%20du%20laser%20sur%20la%20cible%20entra%C3%ACnant%20la%20cr%C3%A9ation%20du%20plasma). 2016. [iii](#), [16](#)
- [22] :Fanny.bachelier. [https://commons.wikimedia.org/schéma du montage libs](https://commons.wikimedia.org/sch%C3%A9ma%20du%20montage%20libs). 2016. [iii](#), [17](#)
- [23] Liste des types de laser. [https://fr.wikipedia.org/wiki/liste des types de laser](https://fr.wikipedia.org/wiki/liste%20des%20types%20de%20laser). 2018. [17](#)
- [24] Menni Meriem. Diagnostic en température et en densité d'un plasma libs. Master's thesis, Université de tlemcen, 2016. [19](#)
- [25] Loïc PATATUT. Développement d'un dispositif de libs pour l'analyse quantitative en ligne des procédés de purification du silicium fondu. Master's thesis, UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES, 2006. [iii](#), [19](#)
- [26] In situ. [https://fr.wikipedia.org/wiki/in situ](https://fr.wikipedia.org/wiki/in%20situ). 2018. [20](#)
- [27] Nicolas TILLY. La libs : Les applications d'un laser d'analyse,des systÈmes nucléaires À l'exploration spatiale. *cea*, 2014. [20](#)
- [28] Ismael Amina. *Une évaluation des performances analytiques de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)*. PhD thesis, Université Bordeaux1, 2011. [22](#)
- [29] Propulsion électrique (spatial). <https://fr.wikipedia.org/wiki/>. 2018.

# Chapitre 3

## Caractérisation de dispositifs photovoltaïques organiques à l'aide de fs-LIBS

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Technique d'analyse de la composition des échantillons et du profilage en profondeur [1] :</b>	<b>26</b>
<b>3.2</b>	<b>La caractérisation des cellules solaires photovoltaïques organiques OPV [1] :</b>	<b>26</b>
3.2.1	Le montage expérimental :	27
3.2.2	Les échantillons cibles :	29
<b>3.3</b>	<b>L'objectif principal[1] :</b>	<b>29</b>
<b>3.4</b>	<b>Résultats des différentes expériences [1] :</b>	<b>30</b>
<b>3.5</b>	<b>Les polymères organiques utilisés [1] :</b>	<b>34</b>
<b>3.6</b>	<b>Récapitulatif des résultats et informations de données spectrales des expériences [1] :</b>	<b>34</b>
<b>3.7</b>	<b>Références</b>	<b>35</b>

---

### 3.1 Technique d'analyse de la composition des échantillons et du profilage en profondeur [1] :

La distribution de la matière ou l'analyse de la composition et le profilage en profondeur des échantillons multicouches comme les cellules solaires sont caractérisées par plusieurs techniques comme les *SIMS* (Ions Secondaires Spectrométrie de masse), *XPS* (Spectroscopie de Photoémission), *EDS* (Spectroscopie de Rayons X Dispersive en Energie), *GD-MS* (Glow Discharge Mass Spectrometry) etc.

Mais ces techniques sont difficiles à appliquer spécifiquement dans un environnement industriel pour mesures *in-situ* et en direct. La spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) est un outil d'analyse quantitative qui identifie la composition élémentaire d'un matériau cible sans contact. La LIBS est donc une technique d'analyse de surface très puissante utilisée pour des applications diverses notamment dans le but de connaître la composition des différentes couches constituant une cellule solaire OPV. L'identification serait possible au cours de gravure de laser sur les couches.

les mesures de profilage en profondeur où les informations spectrales obtenues de l'ablation laser à différentes profondeurs à l'aide de la LIBS afin d'identifier la composition du matériel est une application importante de LIBS [2],[3].

### 3.2 La caractérisation des cellules solaires photovoltaïques organiques OPV [1] :

Le schéma de la cellule solaire OPV est représenté sur la figure 3.1. Les cellules solaires organiques sont faites au dessus d'une ultra-barrière de feuille en plastique enduite . Des couches transparentes d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) qui agissent comme des électrodes sont déposés sur la couche barrière de nitrure de silicium (SiN). Des couches minces organiques et des couches d'électrodes inverses sont déposées par la suite.

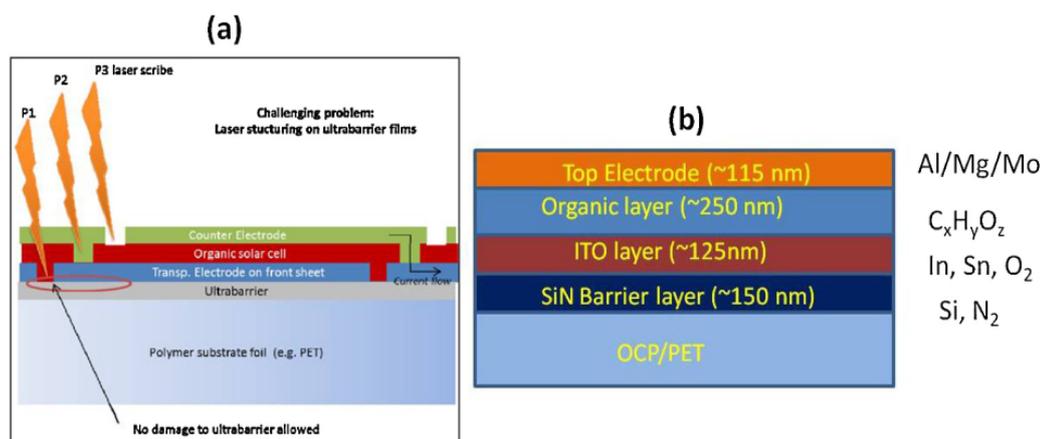


FIGURE 3.1 – Schéma de la cellule solaire OPV.(a)découpe laser sur la cellule solaire. (b)les couches Différentes de la cellule solaire et leurs épaisseurs respectives [1]

L'épaisseur respective des différentes couches est représentée sur la figure 3.1,(b). La couche en ITO a été déposée par un processus de pulvérisation et la tolérance de l'épaisseur de la couche était de  $\pm 10$  nm. La couche photosensible organique a été déposée à l'aide du processus de pulvérisation avec une tolérance de  $\pm 20$  nm et les couches d'électrodes supérieures ont été déposées par pulvérisation cathodique avec une tolérance de  $\pm 5$  nm selon les normes de fabrication. Trois processus de traçage sont nécessaires pendant la procédure de dépôt de cellules solaires organiques pour l'obtention de contacts entre différentes couches.

La Fig. 3.1 (a) montre les différentes couches P1 (structure de l'électrode inférieure), P2 (structure du système de couche organique) et P3 (structure de l'électrode supérieure). Le traitement au laser est une technique rapide et sans contact. Ainsi, il est avantageux par rapport à la gravure ou processus de traçage mécanique [1].

### 3.2.1 Le montage expérimental :

Le montage expérimental pour cette expérience est montré dans la figure 3.2.

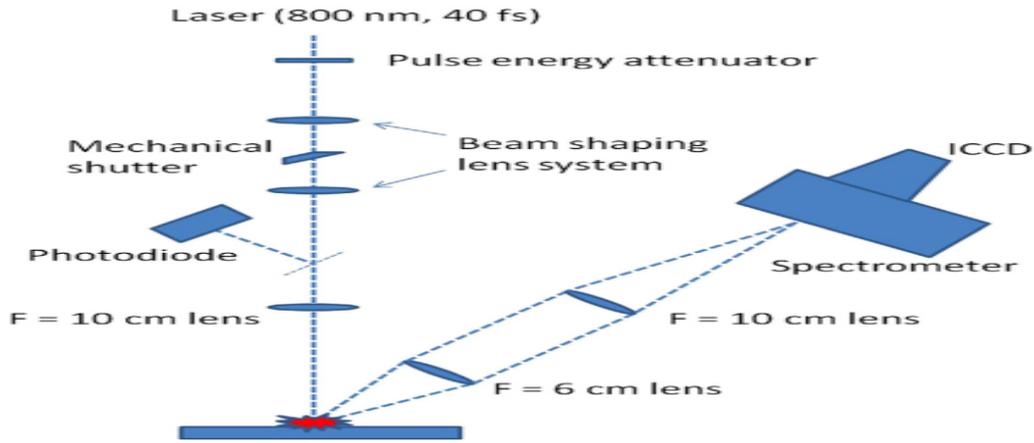


FIGURE 3.2 – Disposition schématique du montage expérimental [1]

Pour cette étude [1], les auteurs ont utilisé une source laser 40 fs (FWHM) à 800 nm. Un atténuateur d'énergie d'impulsion laser a été incorporé pour contrôler l'énergie d'impulsion laser de sortie en fonction de la fluence d'énergie nécessaire à la surface cible. Deux lentilles ont été introduites pour la mise en forme du faisceau afin de produire un diamètre de faisceau de 8 mm à l'entrée de la lentille de focalisation en quartz d'une distance focale de 10 cm. La distribution spatiale du faisceau était de nature gaussienne. Un obturateur mécanique a été introduit pour permettre la sélection d'impulsions laser sur l'échantillon cible lorsque le laser fonctionnait à 1 kHz en continu. L'énergie délivrée à l'échantillon était surveillée en utilisant une photodiode pendant les expériences. L'émission de plasma LIBS était recueillie par une lentille en quartz de longueur focale 6 cm (diamètre 2 pouces) et imagée sur la fente d'entrée d'un spectromètre *Czerny-Turner* avec une autre lentille en quartz de focale de 10 cm.

Un réseau avec 1200 lignes/mm et 400  $\mu\text{m}$  de largeur de la fente d'entrée sur le spectromètre a été utilisé pour les expériences. Les spectres ont été enregistrés en utilisant une caméra CCD intensifiée à déclenchement rapide (Andor iStar ICCD). Les cibles ont été montées sur un étage de microposition qui s'est déplacé perpendiculairement (X-Y) à l'axe du laser (Z).

Le temps de retard de la porte par rapport à l'impulsion laser a été fixé à 40 ns et la largeur de la porte à 2  $\mu\text{s}$  pour s'assurer que toute l'émission de plasma induite par laser a été recueillie [1].

### 3.2.2 Les échantillons cibles :

Les auteurs [1] ont utilisé quatre échantillons cibles différents pour ce travail conformément aux conditions de découpe laser P1, P2 et P3. Pour P1 (pour l'échantillon S1) contient seulement la couche ITO transparente au-dessus de la barrière couverte de substrat PET. Pour P2 (pour l'échantillon S2) la couche organique a été ajoutée au-dessus de l'échantillon 1. Les échantillons S3 et S4 sont les mêmes comme S2, mais en plus avec 2 électrodes supérieures différentes (S3 avec une électrode supérieure en Al et S4 avec une électrode supérieure transparente en Mg/Mo).

Trois ensembles d'orientation de réseau pour l'acquisition de données à différents régimes spectraux ont été acquis pour cette expérience afin de couvrir un large domaine spectral. Les différentes orientations du réseau spectres avec des fenêtres de données à 240-315 nm, 280-355 nm et 375-450 nm. Les gammes spectrales 240-315 nm et 375-450 nm suffisent à caractériser le OPV puisque tous les éléments de les couches semi-conductrices ont des lignes d'émission intenses dans ces deux gammes.

De plus, l'émission d'un plasma d'ablation à partir d'un seul tir laser était faible pour produire de bons spectres d'émission de résolution. Afin d'améliorer le rapport signal / bruit et de minimiser l'effet de la variation de l'énergie des impulsions laser, chacun des spectres présentés dans [1] est une moyenne de cinq spectres laser à un tir enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales.

Après chaque ablation laser, une zone cible claire a été sélectionnée loin du point du cratère ablaté précédent, afin d'empêcher toute interférence du matériau redéposé. Enfin, toutes les expériences ont été réalisées à l'air ambiant [1].

### 3.3 L'objectif principal[1] :

L'objectif principal de l'étude présenté dans [1] était de distinguer les différentes couches de la cellule solaire pendant le découpe. Donc, les spectres LIBS multiples ont été enregistrés après avoir appliqué plusieurs impulsions laser au même emplacement de la cellule. Néanmoins, l'énergie de l'impulsion devait être aussi basse que possible

pour empêcher l'ablation de deux couches avec une seule impulsion et en même temps elle devait être assez suffisante pour fournir l'émission atomique exigée de la matière enlevé. Ainsi, le seuil d'énergie d'impulsion pour identifier les signatures spectrales des différentes couches a été déterminée à être  $7 \mu\text{J}$ . Cette énergie correspond à l'énergie fluence de  $0.5 \text{ J/cm}^2$  approximativement en tenant compte que la taille du diamètre de tache mesurée était autour de  $40 \mu\text{m}$ . Cette valeur de fluence a été utilisée pour toutes les expériences rapportées dans [1].

### 3.4 Résultats des différentes expériences [1] :

Dans la première expérience, l'objectif était de savoir si c'est possible retirer la couche ITO supérieure sans toucher la couche ultrabarière pendant le profilage en profondeur LIBS. les auteurs [1] ont travaillé avec l'échantillon 1 dans le but de détecter la couche barrière (SiN) après l'enlèvement de la couche d'ITO lors de l'ablation laser successive. Une fenêtre spectrale de 240-315 nm a été choisie pour acquérir l'information spectrale des couches ITO et SiN [1]. Les données spectrales LIBS ont été enregistré pour plusieurs impulsions laser consécutives et montrées dans la figure 3.3 [1].

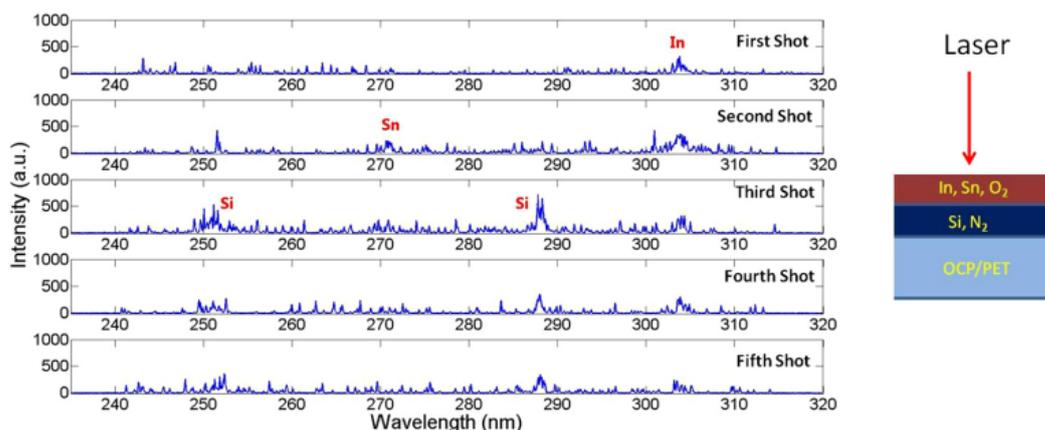


FIGURE 3.3 – Spectres LIBS avec des ablations laser successive pour l'échantillon 1 [1]

Le premier tir sur l'échantillon cible montre une raie d'indium à 303,93 nm qui représente la couche d'ITO. Le deuxième tir sur le même emplacement affiche une raie Sn à 270,65 nm. Les raies de silicium autour de 251 nm ont commencé à être visible dans le deuxième tir, mais ils étaient proéminents dans le troisième tir seulement. Une

intense raie de silicium à 288,15 nm apparaît également dans le troisième tir. Cela montre que seulement la couche ITO supérieure a été enlevée dans le premier tir et aucun dommage n'est attendu sur la couche barrière de SiN qui était l'un des motifs premiers de cette expérience [1].

Ensuite, la même procédure d'ablation laser consécutive pour l'étude de profilage en profondeur a été effectuée sur l'échantillon 2 qui contient une couche organique sur le dessus de la cellule [1]. La détection efficace de matières organiques en utilisant LIBS est un processus difficile car le carbone a une faible émission atomique due à la haute énergie des états excités et aux faibles probabilités d'émission. Une fenêtre spectrale de 240-315 nm, a d'abord été choisie, pour voir la ligne de carbone à 247,85 nm et la ligne d'indium à 303,93 nm lors des ablations laser successives. Mais la ligne de carbone n'était pas visible dans le spectre LIBS qui pourrait être due à la fluence de faible énergie appliquée pour l'ablation qui produit une basse température de plasma et ne convient pas pour détecter la ligne de carbone [1]. Ensuite, fenêtre spectrale de 375-450 nm a été choisie pour acquérir les signaux de bande CN qui sont générés par les réactions chimiques de l'échantillon organique avec l'air ambiant autour de 388 nm. Cette fenêtre spectrale pourrait également accueillir la ligne atomique de l'indium à 410,17 nm. La figure 3.4 montre les données spectrales pour des différents tirs laser sur l'échantillon 2 [1].

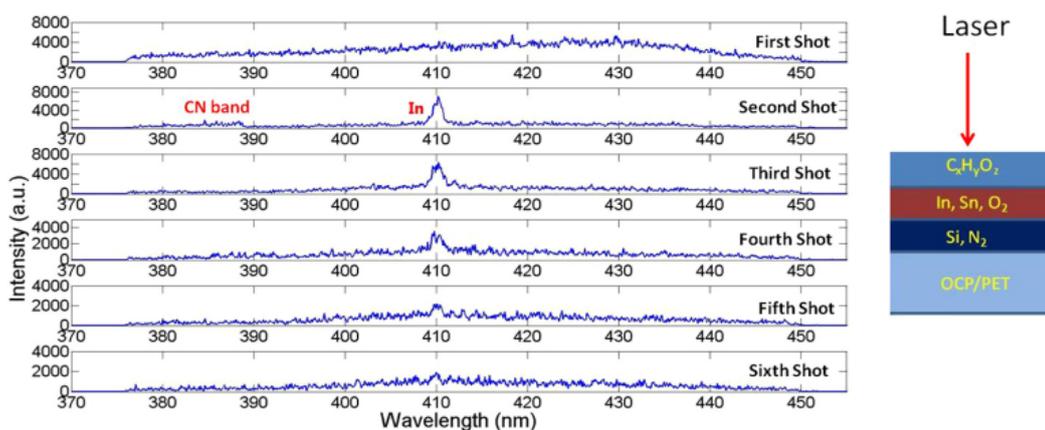


FIGURE 3.4 – Spectres LIBS avec des ablations laser successives pour l'échantillon 2 [1]

Dans le cas de l'ablation au laser P3, deux échantillons différents (échantillon 3 et échantillon 4) ont été testés. L'échantillon 3 a une couche supérieure opaque qui consiste

en grande partie en Al et donc la surface est très réfléchissante.

Puisque l'aluminium a une forte signature spectrale à 394,40 nm et 396,15 nm, une fenêtre spectrale de 375-450 nm qui incorpore les raies Al, les raies organique et les raies d'In, a été choisie. La figure 3.5 montre le comportement spectral de l'échantillon 3 [1].

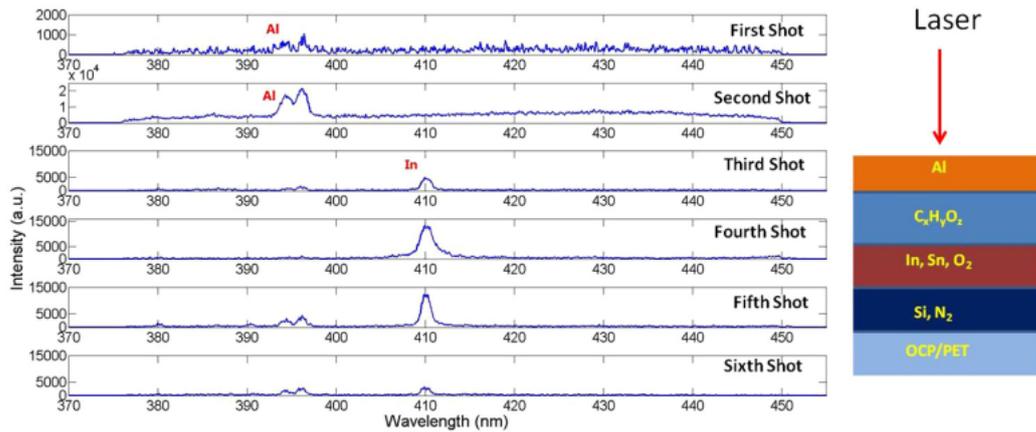


FIGURE 3.5 – des spectres LIBS avec des ablations laser successive pour l'échantillon 3 [1]

Il est bien clair que dans le premier tir, l'intensité spectrale des raies d'Al à 394 nm et 396 nm est très faible (seulement 400 comptes ou plus) et ne se distingue guère du signal du fond. Dès le second tir l'intensité spectrale des raies d'Al augmente de plusieurs fois (environ 20 000 comptes). Ici, nous pouvons voir clairement les raies d'Al, mais nous ne voyons pas l'émission de la ligne d'indium à 410 nm. Au troisième tir, une intense d'indium est visible et qui augmente plus au quatrième tir [1].

La surface polie d'aluminium est très réfléchissante et ainsi on attend à ce que l'absorption d'énergie d'impulsion laser au premier tir soit pauvre. Seulement un petit pourcentage de l'énergie d'impulsion laser incident pourrait être absorbée sur le sommet de la surface polie d'Al et crée un faible plasma. Une explication possible du signal d'émission faible au premier tir de laser pourrait être liée à la haute réflectance de la surface d'aluminium. Donc la première impulsion laser a modifié la morphologie superficielle qui, à son tour, a créé une surface inégale capable de haute absorption d'énergie et le deuxième tir de laser a créé des pics d'émission intenses d'Al [1].

*Amoruso et al.* ont rapporté des investigations expérimentales et théoriques d'abla-

tion laser femtoseconde d'aluminium et leurs valeurs rapportées de seuil d'ablation était approximativement  $100 \text{ mJ/cm}^2$  [4]. Aussi, ils ont observé une forte augmentation du taux d'ablation au laser pour des fluences au-dessus de  $500 \text{ mJ/cm}^2$ . L'autre possibilité d'observer le signal bas à la première impulsion pourrait être due à la présence d'une couche d'oxyde à la surface d'aluminium.

*Kim et al.* ont examiné le seuil d'ablation d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) avec l'utilisation d'une source laser de 185 fs, 785 nm et dans les conditions atmosphériques normales et le seuil d'ablation d'un seul tir a été mesurée pour être  $5.62 \text{ J/cm}^2$ . Cette énergie de fluence est plus grande que la fluence appliqué dans [1] et explique évidemment la faible ablation au premier tir en présence d'une couche mince d'oxyde sur le barrière.

Dans la dernière série d'expériences les auteurs [1] ont travaillé avec l'échantillon 4 qui a une couche supérieure de transparente Mg / Mo. La figure 3.6 montre les spectres de l'échantillon pour des ablations consécutives [1].

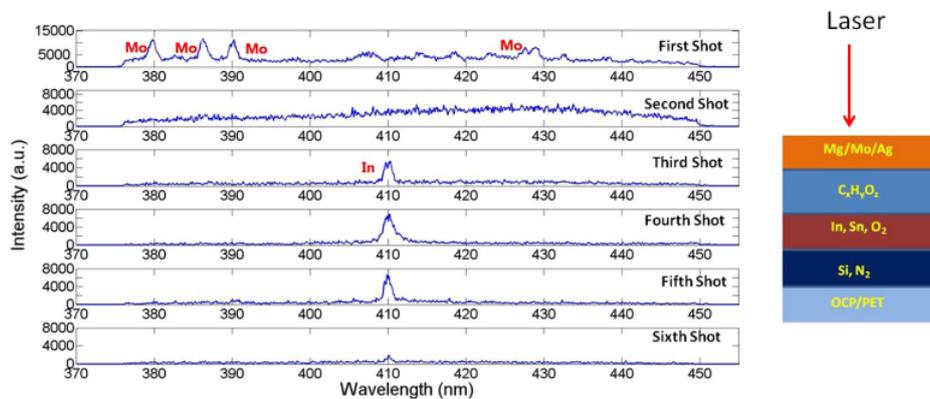


FIGURE 3.6 – Spectres LIBS avec des ablations laser successive pour l'échantillon 4 [1]

Le premier tir sur l'échantillon montre de forts signaux de Mo à 379,82 nm, 386,41 nm et 390,29 nm. Les raies Mo disparaissent dans le second tir où nous voyons un large continuum [1]. Cette large bande de continuum était visible dans cette fenêtre spectrale chaque fois que nous atteignons la couche organique. Nous avons vu cela pour l'échantillon 2 dans le premier tir comme montré sur la figure 3.4 et nous avons également vu cela pour l'échantillon 3 dans le deuxième tir montré sur la figure 3.5 [1].

Le troisième tir de la figure 3.6 montre l'apparition de la raie In à 410,17 nm semblable à celle observée sur la figure 3.5 [1].

### **3.5 Les polymères organiques utilisés [1] :**

Les polymères organiques utilisés dans les OPV comme PPV (p-phenylenevinylene) et phthalocyanines ont des coefficients d'absorption bas dans le NIR (proche infra-rouge) [5],[6], et donc les impulsions laser fs utilisées dans les expériences présentes sont surtout transmis par eux et absorbés seulement par la couche métallique qui est placée ci-dessous. Donc le processus d'ablation a lieu sur la surface de la couche métallique et la formation du plasma est supprimée par la présence de la couche organique supérieure. En conséquence l'émission atomique est faible ou même absente qui explique le manque des raies atomiques dans les spectres des couches organiques.

En outre, la température accrue du matériel dans la zone absorbante produit un large continuum d'émission de radiation thermique qui est détectée dans les spectres de couche organiques. Néanmoins, pour confirmer ce processus une nouvelle investigation est nécessaire sur l'ablation des couches organiques d'épaisseur de l'ordre de quelque nanomètres [1].

### **3.6 Récapitulatif des résultats et informations de données spectrales des expériences [1] :**

Le tableau 3.1 récapitule les informations de données spectrales pour les éléments observés dans cette expérience LIBS [1]. Les longueurs d'ondes d'émission et leurs probabilités de transition sont données.

TABLEAU 3.1 – Informations de données spectrales pour les éléments observés (longueur d'ondes de ligne d'émission, probabilité de transition) [1]

Matériau	Longueur d'onde(nm)	probabilité de transition( $S^{-1}$ )
Indium	303,93	1,11e+08
Indium	410.17	5.0e+07
Silicium	288.15	2.17e+08
Aluminium	394.40	4.99e+07
Aluminium	396.15	9.85e+07
Molybdène	379.82	6.9e+07
Molybdène	386.41	6.24e+07
Molybdène	379.82	6.17e+07

### 3.7 Références

- [1] S.P. Banerjee et al. Characterization of organic photovoltaic devices using femtosecond laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Surface Science*, 418 :542–547, 2017. [i](#), [ii](#), [iii](#), [v](#), [25](#), [26](#), [27](#), [28](#), [29](#), [30](#), [31](#), [32](#), [33](#), [34](#), [35](#)
- [2] : D.R. Anderson. C.W. McLeod. T. English. A.T. Smith. Depth profile studies using laser-induced plasma emission spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 1995. [26](#)
- [3] : L.M. Cabalín. A. González. V. Lazic. J. Laserna. Deep ablation and depth profiling by laser-induced breakdown spectroscopy (libs) employing multi-pulse laser excitation : application to galvanized steel. *Applied Spectroscopy*, 2011. [26](#)
- [4] : S. Amoruso. R. Bruzzese. M. Vitiello. Experimental and theoretical investigations of femtosecond laser ablation of aluminum in vacuum. *J. Appl.Phys*, 2006. [33](#)
- [5] : T.M. Cardozo. A.J.A. Aquino. M. Barbatti. J.I. Borges. H. Lischka. Absorption and fluorescence spectra of poly(p-phenylenevinylene)(ppv) oligomers : an abinitio simulation. *J. Phys. Chem*, 2015. [34](#)
- [6] : B.H. Schechtman. W. Spicer. Near infrared to vacuum ultraviolet absorption spectra and the optical constants of phthalocyanine and porphyrin films. *Mol. Spectrosc*, 1970. [34](#)
- [7] : Y. Talmi. H.P. Seiper. L.M. Bankenberg. Laser microprobe elemental determinations with an optical multichannel detector system. *Analytica Chimica Acta*,

1981.

- [8] : J.M. Vadillo. J.J. Laserna. Depth-resolved analysis of multilayered samples by laser-induced breakdown spectrometry. *Anal. At. Spectrom*, 1997.
- [9] : J.M. Vadillo. C.C. García. S. Palanco. J.J. Laserna. Nanometric range depth-resolved analysis of coated-steels using laserinduced breakdown spectrometry with a 308 nm collimated beam. *Anal. At. Spectrom*, 1998.
- [10] : C.C. García. M. Corral. J.M. Vadillo. J.J. Laserna. Angle-resolved laser-induced breakdown spectrometry for depth profiling of coated materials. *Applied Spectroscopy*, 2000.
- [11] : D.G. Papazoglou. V. Papadakisa. D. Anglos. In situ interferometric depth and topography monitoring in libs elemental profiling of multi-layer structures. *J. Anal. At. Spectrom*, 2004.
- [12] : T.A. Labutin. V.N. Lednev. A.A. Ilyincd. A.M. Popova. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom*, 2016.
- [13] : V. Margetic. M. Bolshov. A. Stockhaus. K. Niemax. R. Hergenröder. Depth profiling of multi-layer samples using femtosecond laser ablation. *J. Anal. At. Spectrom*, 2001.
- [14] : H.V. Bergmann. M.A. Harith. A.H. Galmed. A.K. Kassem. A study of using femtosecond libs in analyzing metallic thin film semiconductor interface. *Appl. Phys*, 2011.
- [15] : A.D. Bonisa. B.D. Filippo. A. Galasso. A. Santagata. A. Smaldone. R. Teghila. Comparison of the performances of nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopy for depth profiling of an artificially corroded bronze. *Appl. Surf. Sci*, 2014.
- [16] : V. Zorba. J. Syzdek. X. Mao. R.E. Russo. R. Kosteki. Ultrafast laser induced breakdown spectroscopy of electrode/electrolyte interfaces. *Appl. Phys. Lett*, 2012.
- [17] : S.P. Banerjee. Z. Chen. I. Utkin. R. Fedosejevs. : Detection of buried layers in silicon devices using libs during hole drilling with femtosecond laser pulses. *Appl.*

*Phys*, 2013.

- [18] : H. Hou. L. Cheng. T. Richardson. G. Chen. M. Doeff. R. Zheng. R. Russoad. V.Zorba. Three-dimensional elemental imaging of li-ion solid-state electrolytes using fs-laser induced breakdown spectroscopy (libs). *J. Anal. At. Spectrom*, 2015.
- [19] : M. Hidalgo. F. Martín. J.J. Laserna. Laser-induced breakdown spectrometry of titanium dioxide antireflection coatings in photovoltaic cells. *Anal.Chem*, 1996.
- [20] : S.H. Lee. H.S. Shim. C.K. Kim. J.H. Yoo. R.E. Russo. S. Jeong. Analysis of the absorption layer of cigs solar cell by laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Opt*, 2012.
- [21] : J.-H. In. C.-K. Kim. S.-H. Lee. J.-H. Choi. S. Jeong. Rapid quantitative analysis of elemental composition and depth profile of cu(in.ga)se<sub>2</sub> thin solar cell film using laser-induced breakdown spectroscopy. *Thin Solid Films*, 2015.
- [22] : J. Hermann. M. Benfarah. G. Coustillier. S. Bruneau. E. Axente. J.-F. Guillemoles. M. Sentis. P. Alloncle. T. Itina. Selective ablation of thin films with short and ultrashort laser pulses. *Appl. Surf. Sci*, 2006.
- [23] : A.A. Bol'shakov. J.H. Yoo. J.J. González. C. Liu. R.E. Russo. Direct real-time determination of compositional profiles in structured materials using laser ablation instruments : Libs and la-icp-ms, in : Applied industrial optics :spectroscopy. *Imaging and Metrology (Proceedings) OSA*, 2012.
- [24] : D. Diego-Vallejo. D. Ashkenasi. A. Lemke. H.J. Eichler. Selective ablation of copper-indium-diselenide solar cells monitored by laser-induced breakdown spectroscopy and classification methods. *Spectrochim. Acta*, 2013.
- [25] : S.H. Kim. I.-B. Sohn. S. Jeong. Ablation characteristics of aluminum oxide and nitride ceramics during femtosecond laser micromachining. *Appl. Surf. Sci*, 2009.



# Chapitre 4

## Modélisation des plasmas LIBS générés par les cellules photovoltaïques organiques

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>40</b>
<b>4.2</b>	<b>Partie 1 : Diagnostic en température et en densité du plasma LIBS</b>	<b>40</b>
4.2.1	Diagnostic en densité	40
4.2.2	Diagnostic en température	43
<b>4.3</b>	<b>Partie 2 : Modélisation du plasma LIBS organique</b>	<b>44</b>
<b>4.4</b>	<b>Références</b>	<b>46</b>

---

## 4.1 Introduction

Dans ce travail de mémoire on s'intéresse à une l'étude expérimentale qui a récemment été publiée dans Applied Surface Science [1] où les détails de l'article ont été présentés intégralement dans le chapitre 3. Comme nous l'avons présenté, les auteurs ont utilisé la spectroscopie LIBS comme outil pour caractériser des dispositifs photovoltaïques organiques. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un laser à 40 femtosecondes Ti : Sapphire à très faible énergie d'impulsion (<10 micro-joule) pour assurer un profilage en profondeur des couches très minces des cellules. Les impulsions laser successives produisent des spectres d'émission de plasma dont les lignes reflètent les constituants élémentaires clés de chaque couche dans la structure des cellules solaires organiques. Les auteurs ont arrivés à distingué plusieurs raies émises par les différentes fines couches qui constituent la cellule photovoltaïque et qui sont tabulés dans le tableau 3.1. Par contre, expérimentalement, ils n'ont pas pu détecter aucune raie issue de la couche organique.

Le but de notre travail est de faire une modélisation du plasma LIBS issu de la couche organique de la cellule photovoltaïque. Pour cela le travail sera divisé en deux parties : dans une première étape on fera un diagnostic en température et en densité du plasma LIBS à partir des raies inorganiques observés expérimentalement et tabulé dans 3.1. Ensuite, une fois la température et la densité du plasma LIBS déterminées on fera une étude qualitative de la couche organique en modélisant le spectre LIBS théorique.

## 4.2 Partie 1 : Diagnostic en température et en densité du plasma LIBS

### 4.2.1 Diagnostic en densité

La densité électronique du plasma LIBS peut être déterminée à partir de la largeur à mi hauteur (FWHM : The full width at half maximum ) de la raie élargie par effet Stark, notée  $\Delta\lambda_{1/2}$  . La FWHM pour des raies émises par des atomes neutres est donnée par [2] :

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) + 3.5\alpha\left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4}[1 - 0.75 \times N_D^{-1/3}] \times \omega \times \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (4.1)$$

où  $\omega$  est l'impact électronique,  $\alpha$  le paramètre d'élargissement,  $n_e$  est la densité électronique en  $\text{cm}^{-3}$ ,  $N_D$  est le nombre de particules dans la sphère de Debye. Le premier terme à droite de cette équation représente la contribution de l'élargissement électronique alors que le second terme est la correction de l'élargissement ionique.

L'expression de  $N_D$  est donnée par [2-4] :

$$N_D = 1.72 \times 10^{19} \left[ \frac{T_e^{3/2}(\text{eV})}{n_e^{1/2}(\text{cm}^{-3})} \right] \quad (4.2)$$

Nous remarquons alors que la contribution du second terme dans l'expression du FWHM est petit. On peut alors écrire :

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2 \times \omega \times \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (4.3)$$

La détermination de la densité électronique par cette méthode est indépendante qu'on a un équilibre thermodynamique local (ETL) ou pas.

Pour la détermination de la densité du plasma LIBS nous avons choisis deux éléments de l'échantillon 3 qui sont l'aluminium et qui correspond à la fine couche posée sur la couche organique de la cellule photovoltaïque et l'indium qui correspond à la couche au dessous la couche organique figure 3.5.

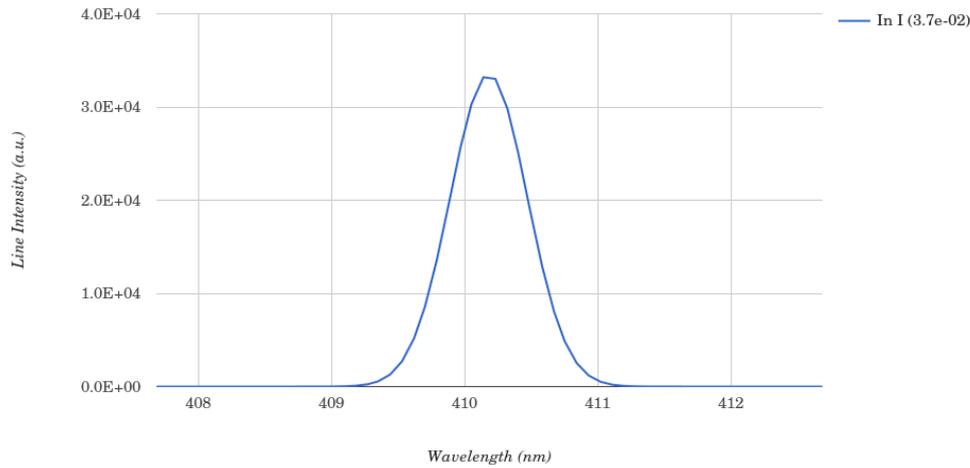


FIGURE 4.1 – Profil élargi par effet Stark de la raie d'indium émise à 410.17 nm à l'air ambiant. L'abondance ionique est donnée entre parenthèse [5]

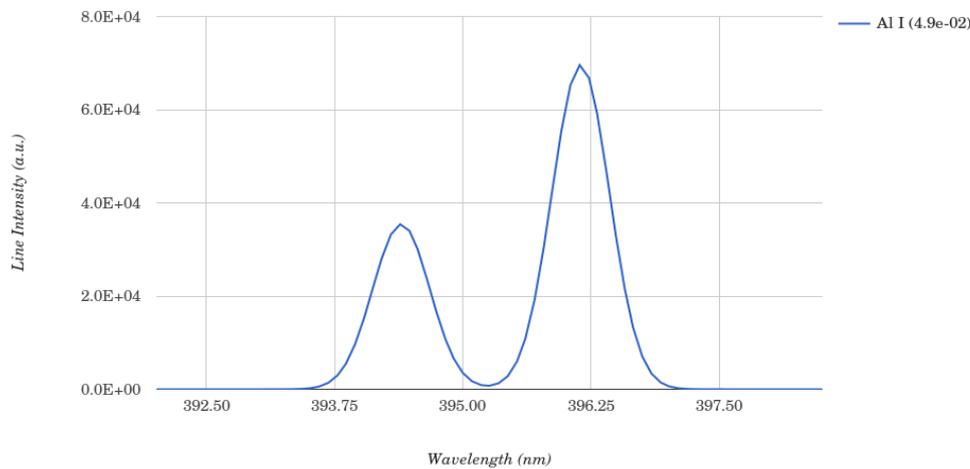


FIGURE 4.2 – Profils élargis par effet Stark des raies d'aluminium émises à 394.40 nm et 396.15 à l'air ambiant. L'abondance ionique est donnée entre parenthèse [5]

Pour le plasma LIBS d'aluminium nous avons obtenu une densité électronique de  $8.73 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , tandis que pour l'indium nous avons trouvé une densité de  $2.14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Donc pour notre modélisation nous considérerons un plasma LIBS dont la densité électronique est de l'ordre de  $n_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

## 4.2.2 Diagnostic en température

La température du plasma est déduite des intensités des raies spectrales obtenues par spectroscopie d'émission. Parmi les méthodes qui existent dans la littérature, nous avons choisi celle des émissivités relatives. Elle met en jeu deux raies d'une même espèce, atomique ou ionique.

Pour la suite des calculs nous avons assumé que le plasma LIBS est en équilibre thermodynamique local. Dans ces conditions le rapport des émissivités de deux raies de longueur d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  est donné par l'expression suivante :

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\lambda_2 A_1 g_1}{\lambda_1 A_2 g_2} \exp\left[-\frac{E_1 - E_2}{K_B T}\right] \quad (4.4)$$

Avec  $E_1$ ,  $E_2$  et  $g_1$ ,  $g_2$  sont, respectivement, les énergies et les poids statistiques des niveaux émetteurs.  $A_1$  et  $A_2$  représentent les probabilités de transitions radiatives.

On déduit alors l'expression de la température :

$$T = \frac{E_2 - E_1}{K_B} \times \frac{1}{\ln\left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \times \frac{\lambda_2 A_1 g_1}{\lambda_1 A_2 g_2}\right)} \quad (4.5)$$

Nous avons tenu compte dans notre étude l'élargissement des raies d'émission par effet Stark ce qui donne un profil Lorentzien aux raies qui est caractérisé par l'expression suivante :

$$P^L(\lambda) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta \lambda_{1/2}}{\delta \lambda_{1/2}^2 + \Delta \lambda^2} \quad (4.6)$$

$\delta \lambda_{1/2}$  Étant la largeur à mi-hauteur.

Le coefficient d'émission spectrale d'une raie s'écrit :

$$\epsilon_{ji}(T) = \frac{hc}{4\pi \lambda_{ji}} A_{ji} n_j(T) P_{ji}(\lambda, T) \quad (4.7)$$

Avec  $n_j$  la densité du niveau émetteur de l'atome,  $A_{ji}$  la probabilité de transition

spontanée et le  $P_{ji}$  profil normalisé de la raie vérifiant pour une température  $T$  donnée :

$$\int_0^{+\infty} P_{ji}(\lambda) d\lambda = 1 \quad (4.8)$$

En remplaçant l'équation 4.7 dans l'équation 4.5 on obtient l'expression de la température du plasma en fonction du profil de la raie :

$$T = \frac{E_2 - E_1}{K_B} \times \frac{1}{\ln\left(\frac{g_1}{g_2} \times \frac{n_2 P_{\lambda_2}}{n_1 P_{\lambda_1}}\right)} \quad (4.9)$$

La température du plasma a été déterminée à partir du rapport d'intensité des raies d'aluminium dont les caractéristiques extraites du NIST [5] et sont regroupées dans le tableau suivant :

TABLEAU 4.1 – Longueurs d'ondes, probabilités radiatives, énergies des niveaux supérieurs et inférieurs et leurs configurations pour l'aluminium [5].

$\lambda_{ji}(nm)$	$A_{ji} s^{-1}$	$E_i (cm^{-1})$	$E_j (cm^{-1})$	configuration $E_i$	configuration $E_j$
394.40	4.99e+07	0.00	25 347.756	$3s^2 3p^2 P_{1/2}$	$3s^2 4s^2 S_{1/2}$
396.15	9.85e+07	112.061	25 347.756	$3s^2 3p^2 P_{3/2}$	$3s^2 4s^2 S_{1/2}$

Les populations des niveaux emetteurs ont été déterminées en supposant que le plasma optiquement mince et en équilibre thermodynamique local.

Pour la densité électronique  $n_e = 10^{17} cm^{-3}$  nous avons obtenue une température égale à 0.96 eV.

### 4.3 Partie 2 : Modélisation du plasma LIBS organique

Dans cette partie on se propose de faire une étude qualitative du plasma LIBS émis par la couche organique de la cellule photovoltaïque composée du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène comme montré dans la figure 3.1.

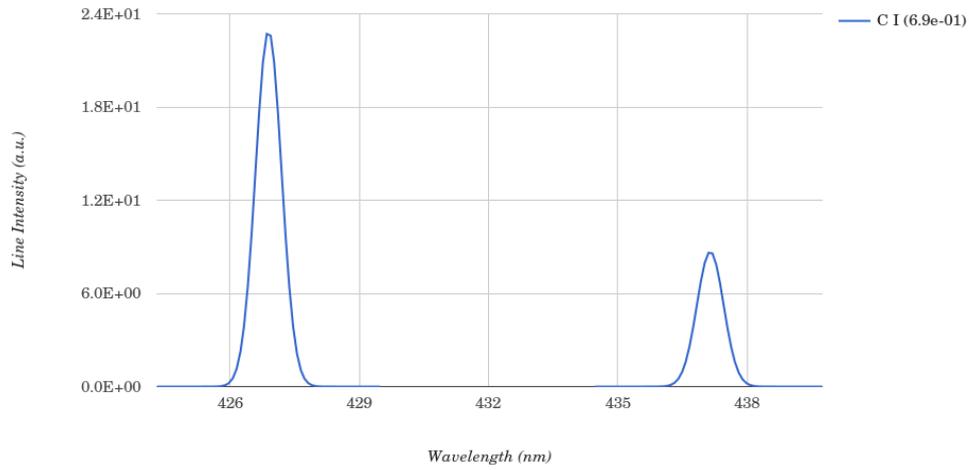


FIGURE 4.3 – Spectre Saha/LTE pour le carbone à  $T_e = 1$  eV et  $N_e = 10^{+17}$   $\text{cm}^{-3}$ , l'abondance ionique est donnée entre parenthèse [5]

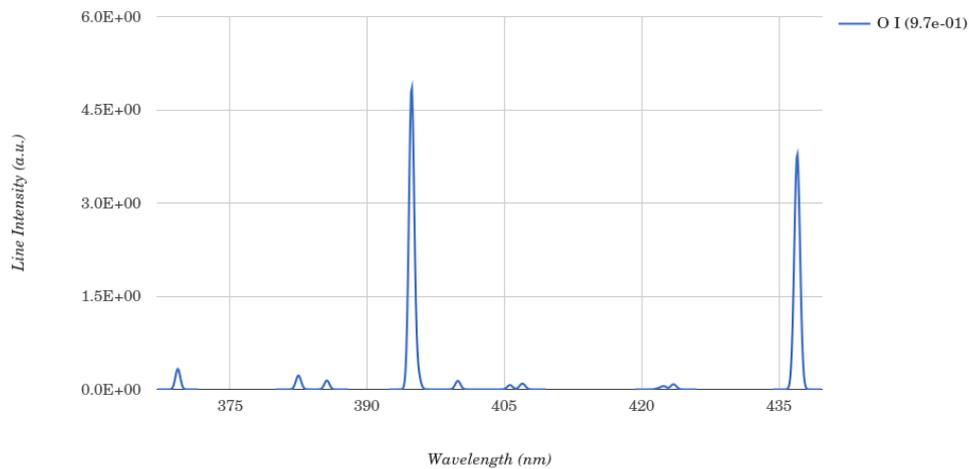


FIGURE 4.4 – Spectre Saha/LTE pour l'oxygène à  $T_e = 1$  eV et  $N_e = 10^{+17}$   $\text{cm}^{-3}$ , l'abondance ionique est donnée entre parenthèse [5]

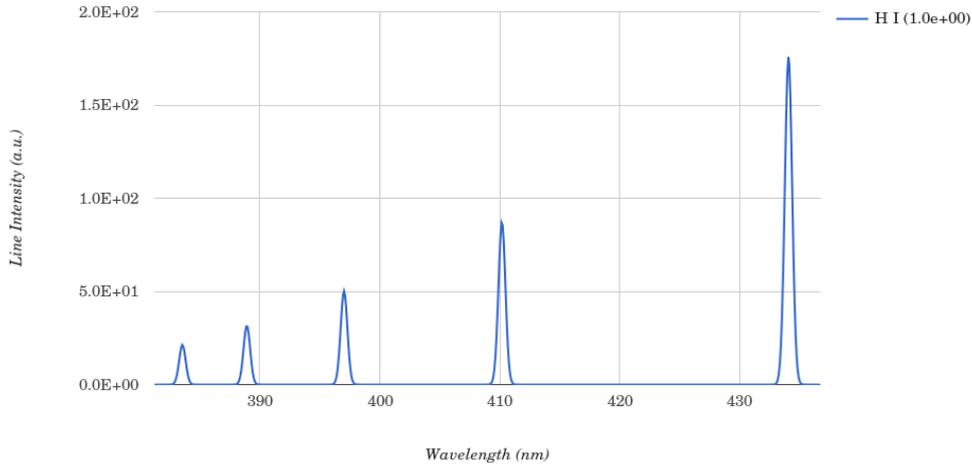


FIGURE 4.5 – Spectre Saha/LTE pour l’hydrogène à  $T_e = 1 \text{ eV}$  et  $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , l’abondance ionique est donnée entre parenthèse [5] [5]

Les figures 4.3, 4.4 et 4.5 montrent que dans la gamme de la résolution spectrale de l’expérience 350 nm et 450 nm nous avons pu générer des spectres d’émission théorique correspondant à la couche organique de la cellule photovoltaïque de la figure 3.1. les caractéristiques des raies les plus intenses sont présentées dans le tableau suivant :

TABLEAU 4.2 – Longueurs d’ondes, probabilités radiatives, énergies des niveaux supérieurs et inférieurs et leurs configurations pour les éléments constituant la couche organique de la cellule photovoltaïque [5].

l’élément	$\lambda_{ji}(nm)$	$A_{ji} \text{ s}^{-1}$	$E_i \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$E_j \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	configuration $E_i$	configuration $E_j$
Carbone	426.90	2.1e+06	61 981.83	85 399.83	$2s^2 2p 3s \ ^1P_1$	$3s^2 2p 5p \ ^1D_2$
Hydrogène	434.04	9.42e+06	82 259.28	105 291.659	$2p \ ^2P_{3/2}$	$5d; \ ^2D_{5/2}$
Oxygène	394.8	4.91e+05	73 768.20	99 094.83	$2s^2 2p^3 3s \ ^5S_2$	$3s^2 2p^3 4p \ ^5P_3$

## 4.4 Références

- [1] S.P. Banerjee et al. Characterization of organic photovoltaic devices using femtosecond laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Surface Science*, 418 :542–547, 2017. 40
- [2] G. Bekefi. *Principles of Laser Plasmas*. 1976. 40, 41

- [3] G. Abdellatif and H. Imam. *Spectrochimica Acta Part B*, 57 :1155–1165, 2002.
- [4] Q.L. Ying et al. *Cell.*, 115(3) :281–292, 2003. [41](#)
- [5] National Institute of Standards and Technology agency. "nist atomic spectra database". *Disponible sur : <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>*, [En ligne]. [iii](#), [iv](#), [v](#), [42](#), [44](#), [45](#), [46](#)



# Chapitre 5

## Conclusion

Dans ce mémoire nous nous sommes intéressé à l'intérêt qu'apporte la technique LIBS quand à la caractérisation des différentes couches constituant les cellules photovoltaïques organiques. Nous avons porté un intérêt particulier à l'étude expérimentale publiée dans Applied Surface Science [1] où les auteurs ont utilisé la spectroscopie LIBS comme outil pour caractériser des dispositifs photovoltaïques organiques. Les auteurs ont arrivé à distinguer plusieurs raies émises par des éléments inorganiques présents dans les différentes fines couches de la cellule photovoltaïque mais ils n'ont pu détecter aucune raie issue de la couche organique. Le but de notre travail était de faire une modélisation du plasma LIBS issu de la couche organique de la cellule photovoltaïque.

Pour la détermination de la densité du plasma LIBS nous avons choisis deux éléments inorganiques présents dans la constitution de la cellule photovoltaïque qui sont l'aluminium et l'indium. La température du plasma était déduite à partir des intensités relatives des deux raies spectrales issues de l'aluminium. Nous avons assumé que le plasma LIBS est en équilibre thermodynamique local. La modélisation de la couche organique de la cellule photovoltaïque composée du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène nous a permis de générer des spectres d'émission théorique correspondant à ces trois éléments dans la même gamme de la résolution spectrale de l'expérience à savoir 350 nm et 450 nm.

Ces spectres peuvent être utilisés pour la détermination de la concentration de chaque élément dans la couche organique mais surtout pour déterminer la profondeur de pro-

filage du laser et le cratère de l'ablation.

## 5.1 Références

- [1] S.P. Banerjee et al. Characterization of organic photovoltaic devices using femtosecond laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Surface Science*, 418 :542–547, 2017. [49](#)