



HAL
open science

Elargissement du domaine de transmission des structures multicouches diélectrique/métal/diélectrique via l'utilisation d'une double couche de métal cuivre /argent.

Christian Bernède, Linda Cattin, Mustapha Morsli, Tahar Abachi

► To cite this version:

Christian Bernède, Linda Cattin, Mustapha Morsli, Tahar Abachi. Elargissement du domaine de transmission des structures multicouches diélectrique/métal/diélectrique via l'utilisation d'une double couche de métal cuivre /argent.. *Technology Letters*, 2014, 1 (5), pp.5-12. hal-03350373

HAL Id: hal-03350373

<https://hal.univ-angers.fr/hal-03350373>

Submitted on 21 Sep 2021

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

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

Elargissement du domaine de transmission des structures multicouches diélectrique/métal/diélectrique via l'utilisation d'une double couche de métal cuivre/argent

(Widening of the transmission range of the multilayer structures dielectric / metal / dielectric through use of a double layer of metal copper / silver)

Jean Christian Bernède¹, Linda Cattin², Mustapha Morsli³, Tahar Abachi⁴.

¹Université de Nantes, MOLTECH-Anjou, UMR 6200, 2 Rue de la Houssinière, BP 92208, F-44322.

²Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR 6502, 2 Rue de la Houssinière, BP 32229, F-44322.

³Université de Nantes, Dpt de Physique, 2 Rue de la Houssinière, BP 92208, F-44322.

⁴ENS Kouba, Alger, Algérie.

Résumé : Des études de plus en plus nombreuses, montrent que les propriétés optiques et électriques des structures multicouches diélectrique/métal/diélectrique sont telles que ces structures s'imposent comme l'une des solutions pouvant permettre de s'affranchir de l'ITO dans les composants optoélectroniques. Cependant du point de vue optique, leur domaine de transmission est relativement étroit. Dans le présent manuscrit, nous montrons qu'en utilisant deux métaux il est possible d'élargir ce domaine. Ainsi, la courbe de transmission des structures ZnS/Cu/Ag/ZnS tend vers celle du ZnO pour le proche infrarouge. Après optimisation des vitesses de dépôt de chaque matériau, nous montrons, que pour des couches dont les épaisseurs sont 50 nm pour ZnS, 3 nm pour Cu et 9 nm pour Ag, la résistance carrée de structures est de 5-7 Ω /carré, ceci pour une transmission maximale de 92% pour une longueur d'onde de 550 nm. De plus la transmission moyenne entre 300 et 1000 nm est de 85 % contre 55 % pour une structure ne contenant qu'une couche d'argent., ceci entraîne une amélioration du facteur de mérite dont la valeur passe de $\Phi_M = 4.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour Ag seul à $\Phi_M = 35.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour une couche double Cu/Ag.

(Abstract: It is known that the optical and electrical properties of the multilayer structures dielectric/metal/dielectric allow substituting them to ITO in optoelectronic devices. Nevertheless, their range of high transmission is quite narrow. We show that, using two

metals, it is possible to widen this transmission range. Thus, the transmission curve of the structures ZnS/Cu/Ag/ZnS tends towards that of ZnO in the near infrared. After optimization of the deposition rates of the constituents, we show that with layers thick of 50 nm for ZnS, 3 nm for Cu and 9 nm for Ag, the sheet resistance is 5-7 Ω /sq, while the maximum transmission is 92% at $\lambda = 550$ nm. Moreover, the averaged transmission between 300 nm and 1000 nm is 85%, while it is only 55% when only silver is used. The figure of merit between 300 nm and 1000 nm is $\Phi_M = 35.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ with Cu/Ag and $4.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ with Ag alone.)

Resumen: Es conocido que las propiedades ópticas y eléctricas de las estructuras multicapas dieléctrico/metal:dieléctrico permiten de utilizar estas estructuras que se pueden utilizar en lugar del ITO en los componentes optoelectrónicos. Sin embargo, el ancho del área de transmisión es bastante estrecho. Aquí nos muestran que es posible ampliar este área utilizando dos metales. Así, la curva de transmisión de las estructuras ZnS/Cu/Ag/ZnS tiende hacia la de ZnO del lado del infrarrojo cercano. Después de la optimización de las velocidades de deposición de los constituyentes, hemos obtenido resistencias cuadradas de 5-7 Ω /sq y transmisión máxima de 92% con $\lambda = 550$ nm con las estructuras ZnS (50 nm)/Cu (3 nm)/Ag (9 nm)/ZnS (50 nm). Además, la transmisión media entre 300 nm y 1000 nm es de 85 % contra 55 % para una estructura que contiene una sola capa de plata. El factor de merite es $\Phi_M = 35.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ con Cu/Ag y $4.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ con Ag solo.

Mots Clefs : Electrode transparente; Electrode exempte d'indium; Structures diélectrique/Métal/Diélectrique; Double couche métallique Cuivre Argent.

1. Introduction

Dans les années à venir les besoins en surface d'électrodes transparentes conductrices vont considérablement augmenter. De nos jours, l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est le plus utilisé. De part la difficulté d'extraire l'indium, de sa rareté et des propriétés mécaniques de l'ITO incompatibles avec les substrats flexibles, il est nécessaire de rechercher des produits innovants de substitution, au moins, dans un premier temps, comme complément pour des applications spécifiques.

Cette électrode doit répondre à des critères spécifiques telles qu'une transmission optique et une conductivité élevées, un travail d'extraction facilement modulable, ses éléments constitutifs doivent être abondants et neutres du point de vue environnemental et la technique utilisée pour sa déposition doit être aussi douce que possible, ceci à température ambiante.

Ainsi, pour remplir ce cahier des charges et afin de palier les inconvénients de l'ITO, nous nous proposons de substituer à l'ITO une électrode originale dont la structure est obtenue à partir d'une technologie ne nécessitant pas de traitement haute température ni de procédé agressif et qui soit compatible avec l'utilisation d'un substrat plastique flexible.

Une des solutions possibles consiste en l'utilisation de structures oxyde/métal/oxyde (O/M/O) en couches minces superposées qui permettent d'allier la conductivité des métaux et les propriétés optiques des diélectriques, ceci pour des rapports d'épaisseurs optimisés [1]. De fait, si l'on utilise une couche métallique simple, l'évolution de la conductivité électrique et celle de la transmission optique de cette couche sont opposées. Ainsi, pour conduire la couche métallique doit être suffisamment épaisse pour atteindre le seuil de percolation et alors elle réfléchit la lumière, ou elle est moins épaisse pour transmettre la lumière et dans

ce cas elle sera discontinuée et isolante. D'où l'idée d'utiliser des structures multicouches O/M/O qui peuvent supprimer la réflectivité élevée de la couche métallique et être sélectivement transparentes, ceci du fait de l'association d'un diélectrique d'indice de réfraction élevé à un métal de faible indice de réfraction et de coefficient d'extinction élevé. Les études expérimentales ont confirmé que ces structures permettaient d'obtenir une résistance carrée meilleure que celle de l'ITO. Par contre, si leur transmission maximum est proche de 90%, leur domaine de transmission est relativement étroit [1, 2]. La longueur d'onde correspondant au maximum de transmission, dite fréquence plasmon, dépend du métal. Ainsi, quand on substitue à l'argent [3] le cuivre [4], il y a translation vers le rouge du spectre de transmission des structures. Dans le présent travail nous sommes appuyés sur ces différences de propriétés de l'argent et du cuivre pour élargir le spectre de transmission en réalisant des structures multicouches Diélectrique/Cuivre/Argent/Diélectrique. Les résultats expérimentaux montrent que si le maximum de transmission reste le même la largeur du domaine de transmission est significativement augmentée et tend vers celui du ZnO alors que la résistance carrée n'est pas affectée.

2. Techniques de réalisation et de caractérisation des structures

Le diélectrique utilisé pour la réalisation des structures est le ZnS. Celui-ci a été choisi pour son indice de réfraction élevé (2.35) et pour ses propriétés de surface qui permettent une croissance des couches de cuivre et d'argent très homogènes [5]. Dans des travaux antérieurs, nous avons montré, que, si du fait de son efficacité comme couche tampon dans les cellules photovoltaïques organiques [6], le diélectrique choisi est le MoO₃, si de très bonnes performances sont obtenues avec

Ag, il n'en est pas de même avec le Cu. En effet celui-ci diffuse massivement dans l'oxyde [4]. Ceci fait que nous avons choisi le ZnS comme diélectrique.

Par soucis de compatibilité avec les matériaux organiques, les couches minces intervenant dans ces structures ont été déposées par évaporation simple sur substrat à température ambiante. Ainsi ces structures pourront être utilisées aussi bien comme électrode supérieure que comme électrode inférieure des composants optoélectroniques organiques.

Les dépôts ont été réalisés de la façon suivante, après nettoyage, à l'aide d'un savon spécifique des substrats de verre, ceux-ci sont abondamment rincés à l'eau distillée puis placés dans une étuve à 90°C pendant 10 min. Ils sont ensuite placés dans l'enceinte à vide. Celle-ci contient les trois creusets nécessaires au dépôt séquentiel ZnS/Cu/Ag/ZnS, sans rupture du vide. A noter qu'un cache permet de protéger les substrats pendant le préchauffage des creusets et de parfaitement maîtriser l'épaisseur de chaque feuillet déposé. L'épaisseur des couches et leur vitesse de dépôt sont estimées à l'aide d'une balance à quartz piézoélectrique. Pour connaître avec précision les épaisseurs déposées, une calibration a été effectuée par visualisation de la section des structures à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le dépôt est effectué sous un vide de 10⁻⁴ Pa.

La topographie de la surface et la visualisation des sections transversales des structures ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champ (SEM, JEOLF-7600).

Les mesures optiques ont été réalisées à température ambiante entre 300 et 1200 nm en utilisant un spectromètre Perkin Elmer.

Le type de porteur de charge majoritaire a été vérifié par la technique dite de la

« pointe chaude ». Un fil de constantan de type n est utilisé comme échantillon de référence.

La technique des quatre pointes a été utilisée pour mesurer la conductivité électrique de l'échantillon.

3. Résultats expérimentaux et discussion

Dans un premier temps nous avons cherché à déterminer les conditions optimales de déposition du ZnS. Du fait de la grande expérience acquise par le laboratoire concernant les conditions de dépôt des couches d'argent [3], nous avons choisi d'utiliser une couche d'argent épaisse de 11 nm déposée à une vitesse de 0.3 nm/s entre les deux couches de ZnS. Après une première approche bibliographique [7, 8], nous décidâmes d'utiliser des couches de ZnS de même épaisseur soit 50 nm. De ce fait, le paramètre d'étude retenu fut l'influence de la vitesse de dépôt du ZnS sur les propriétés optiques et électriques des structures multicouches ZnS/Ag/ZnS. Dans un premier temps, par analogie avec la vitesse optimale de dépôt de l'argent, les couches de ZnS ont été déposées à 0.3 nm/s. Hélas, les structures ZnS (50 nm)/Ag (11 nm)/ ZnS (50 nm) présentaient des caractéristiques tout à fait décevantes, outre le fait qu'elles étaient peu transparentes, avec un maximum de transmission de seulement 70%, elles étaient isolantes. Ceci nous a conduit à tester des vitesses de dépôt inférieures. La vitesse retenue fut 0.15 nm/s car si les propriétés optiques et électriques des structures s'amélioraient au fur et à mesure de la diminution de la vitesse de dépôt du ZnS elles plafonnaient à partir de cette vitesse. La courbe de transmission des structures ainsi optimisées est présentée figure 1 alors que leur résistance carré est de l'ordre de 5 à 10 ohm/carré. Notons que la valeur de la fréquence, pour laquelle la transmission est maximale, est de 525 nm.

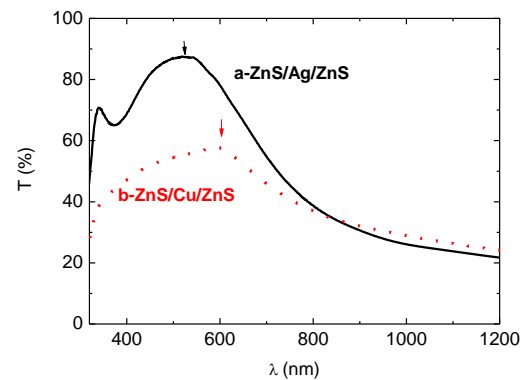


Figure 1 : Courbe de transmission des structures ZnS (50 nm)/Ag (11 nm)/ ZnS (50 nm) (a) et ZnS (50 nm)/Cu (18 nm)/ ZnS (50 nm) (b).

Figure 1 : Transmission curves of the structures ZnS (50 nm)/Ag (11 nm)/ ZnS (50 nm) (a) et ZnS (50 nm)/Cu (18 nm)/ ZnS (50 nm) (b).

Si à l'argent on substitue le Cu, l'épaisseur de la couche métallique permettant d'obtenir une structure conductrice est supérieure à celle nécessaire dans le cas de l'argent. La couche métallique doit être épaisse de 18 nm pour présenter une résistance carré acceptable (50 ohm/carré). Comme le montre la figure 1b, pour une telle épaisseur la transmission de la lumière dans le visible est relativement faible. Cependant il faut noter que le maximum de transmission correspond à une longueur d'onde de 600 nm, ce qui confirme que la substitution du cuivre à l'argent dans les structures ZnS/M/ZnS entraîne un déplacement vers le rouge de leur spectre de transmission.

Afin de bénéficier de ce phénomène pour élargir le domaine de transmission des structures sans pénaliser leur maximum de transmission et de conductivité nous avons décidé de travailler avec des rapports d'épaisseur de couches tels que : Ag/Cu > 1. Sachant que pour ce type de structure il est nécessaire de déposer une couche métallique épaisse de 11-12 nm pour qu'elle percole, nous avons fait varier les épaisseurs des couches d'argent et de

cuivre tout en veillant à ce que l'épaisseur totale soit de cet ordre de grandeur. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 2. On peut y voir que, pour une épaisseur de la couche d'argent de 9 nm, la transmission des structures augmente avec l'épaisseur de la couche de cuivre jusqu'à ce que celle-ci atteigne 3 nm. Au-delà il y a diminution de la transmission. De même, si l'on modifie l'épaisseur de la couche d'argent en gardant celle de cuivre égale à 3 nm, il y a dégradation de la transmission des structures.

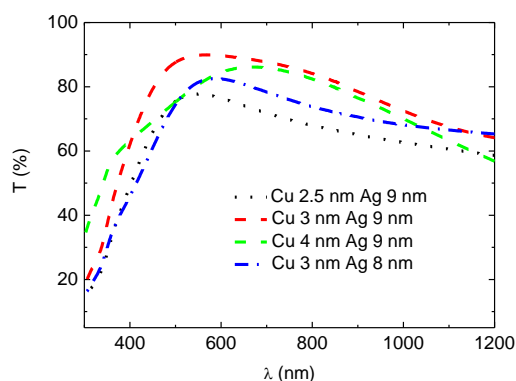


Figure 2: Variation de la courbe de transmission des structures ZnS/Cu/Ag/ZnS pour diverses épaisseurs des couches métalliques.

Figure 2: Variation of the transmission curve of structures ZnS / Cu / Ag / ZnS for various thicknesses of the metal layers.

A noter que pour ces épaisseurs, Cu = 3 nm et Ag = 9 nm, les propriétés optiques et électriques des structures atteignent leur optimum simultanément. En effet leur résistance carrée est de l'ordre de 5 à 7 ohm/carré. De plus, les mesures montrent que les structures sont de type-n.

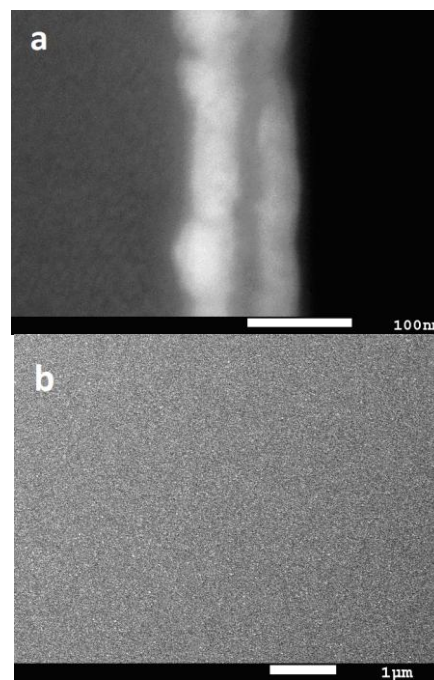


Figure 3 : Visualisation de la section (a) et de la surface (b) d'une structure ZnS (50 nm)/Cu (3nm)/ Ag (9 nm)/ ZnS (50 nm).

Figure 3: View of the section (a) and of the surface (b) of a structure ZnS (50 nm)/Cu (3nm)/ Ag (9 nm)/ ZnS (50 nm).

La visualisation, figure 3a, de la section d'une structure ZnS (50 nm)/Cu (3nm)/ Ag (9 nm)/ ZnS (50 nm) par microscopie à balayage en mode électrons rétrodiffusés, montre que la couche métallique insérée entre les deux couches de ZnS est continue, ce qui confirme qu'il y a bien percolation lors du changement d'état de la conductivité des structures d'isolant à conducteur. La figure 3b montre que la surface des structures est très homogène. La figure 4, obtenue à l'aide d'un grandissement très supérieur, permet de confirmer l'homogénéité de la surface des couches, ce qui est très favorable à leur utilisation comme électrode dans des composants organiques.

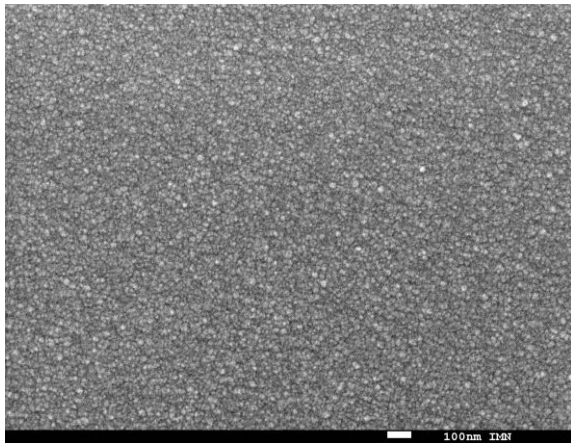


Figure 4: Visualisation, à l'aide d'un grandissement élevé, de la surface d'une structure

ZnS (50 nm)/Cu (3nm)/ Ag (9 nm)/ ZnS (50 nm).

Figure 4: Visualization using a high magnification, of the surface of a structure ZnS (50 nm)/Cu (3nm)/ Ag (9 nm)/ ZnS (50 nm).

La figure 5 montre que l'utilisation d'une double couche métallique dans les structures ZnS/M/ZnS élargit considérablement leur spectre de transmission dans le visible et ceci, comme nous l'avons vu sans porter préjudice à leurs propriétés électriques. De plus, vers l'infrarouge, la courbe se rapproche de celle des oxydes transparents conducteurs, ici le ZnO. Concrètement, pour des couches dont les épaisseurs sont optimales, soit 50 nm pour ZnS, 3 nm pour Cu et 9 nm pour Ag, la transmission maximale est de 92% pour une longueur d'onde de 550 nm, ceci pour une résistance carrée de structures de 5-7 Ω /carré. De plus la transmission moyenne entre 300 et 700 nm est de 91% contre 84% pour une structure ne contenant qu'une couche de métal. Cet effet est encore plus spectaculaire si l'on prend en compte la transmission moyenne entre 300 nm et 1000 nm, on a alors une valeur de 85 % avec les deux métaux et 55 % pour l'argent seul.

Si l'on retient, pour évaluer les performances globales des structures, la définition d'un facteur de mérite tel que :

$$\Phi_M = T^{10}/\text{carré}$$

On a, entre 300 et 1000 nm, $\Phi_M = 35.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour une couche double Cu/Ag et $4.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour Ag seul.

Tout ceci fait que ce type de structures pourra être utilisé comme électrode dans les composants optoelectroniques organiques, ceci quelques soient le domaine d'absorption du matériau organique.

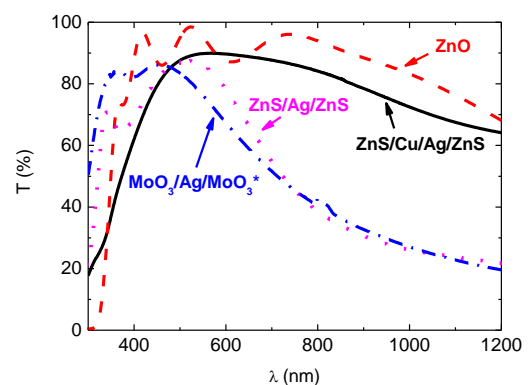


Figure 5 : Différentes structures optimisées : ZnS (50 nm)/Cu (3 nm)/Ag(9 nm)/ZnS (50 nm) ; ZnO (150 nm) ; ZnS (50 nm)/Ag (12 nm)/ZnS (50 nm) ; MoO₃ (25 nm)/Ag (13 nm)/MoO₃ (35 nm), * [3].

Figure 5 : Different optimized structures: : ZnS (50 nm)/Cu (3 nm)/Ag(9 nm)/ZnS (50 nm) ; ZnO (150 nm) ; ZnS (50 nm)/Ag (12 nm)/ZnS (50 nm) ; MoO₃ (25 nm)/Ag (13 nm)/MoO₃ (35 nm), * [3].

4. Conclusion

Le domaine de transmission optique des structures ZnS/M/ZnS dépend de la nature du métal M. Ainsi le maximum de transmission dans le cas où le métal est l'argent est obtenu pour $\lambda = 525$ nm, alors qu'il est de $\lambda = 600$ nm lorsque le cuivre est utilisé. Ceci implique un glissement vers le rouge du domaine de transmission des structures lorsque Cu est substitué à

Ag. Nous montrons qu'il est possible d'utiliser cette translation pour élargir le spectre de transmission des structures multicouches. Ainsi, après optimisation des conditions de dépôt des différentes couches, les structures ZnS/Cu/Ag/ZnS présentent un domaine de transmission significativement élargi. Le calcul de la transmission moyenne entre 300 nm et 1000 nm, montre un élargissement du domaine de transmission de plus de 50 %, passant de 55 % à 85 %. Sachant que la résistance carrée de ces structures est de 5-

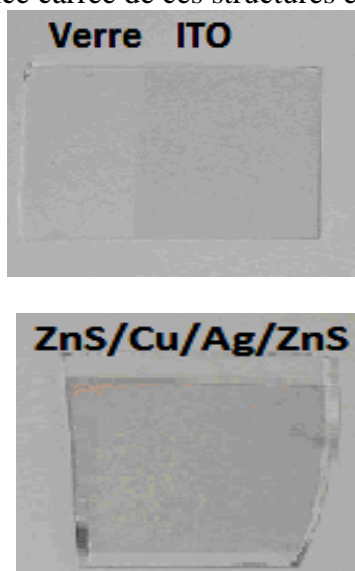


Figure 6 : Photographie d'une couche d'ITO et d'une structure ZnO/Cu/Ag/MoO₃ déposées sur verre.

La figure 6 permet de voir concrètement à quel point les propriétés optiques des structures ZnS/Cu/Ag/ZnS se rapprochent de celles des oxydes transparents conducteurs, ici l'ITO.

7 Ω /carré, leur facteur de mérite entre 300 et 1000 nm, est $\Phi_M = 35.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour une couche double Cu/Ag et $4.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour Ag seul.

(Conclusion) The transmission range of the structures ZnS/M/ZnS depends on the metal M. When the metal is silver, the

transmission is maximum for $\lambda = 525$ nm, while it is $\lambda = 600$ nm when the metal is copper. This difference induces a red shift of the transmission curves, when Cu is substituted to Ag. We show that it is possible to use this property to widen the transmission range of the structures. Thus, after optimization of the different deposition parameters, the averaged transmission of the structures ZnS/Cu/Ag/ZnS, between 300 and 1000 nm, is 85%, while it is only 55% in the case of ZnS/Ag/ZnS structures. Knowing that the sheet resistance of these structures is 5-10 Ω /sq, the figure of merit of these structures is $\Phi_M = 35.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ with Cu/Ag as metal layer and $4.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ with Ag alone.)

Références :

- [1] L. Cattin, J.C. Bernède, M. Morsli, *Toward indium-free optoelectronic devices: Dielectric / Metal / Dielectric alternative conductive transparent electrode in organic photovoltaic cells.* Physica Status Solidi a 210 (2013) 1047-1061.
- [2] C. Guillen and J. Herrero, *TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics,* Thin Solid Films 520 (2011) 1-17.
- [3] L. Cattin, Y.Lare, M.Makha, M.Fleury, F.Chandezon, T.Abachi, M.Morsli, K. Napo, M. Addou, J.C.Bernède, *Effect of the Ag deposition rate on the properties of conductive transparent MoO₃/Ag/MoO₃ multilayers,* Solar Energy Materials & Solar Cells 117 (2013) 103-109.
- [4] I. Pérez Lopéz, L. Cattin, D-T. Nguyen, M. Morsli, J. C. Bernède. *Dielectric / Metal / Dielectric structures using Copper as metal and MoO₃ as dielectric for use as transparent electrode.* Thin Solid Films 520 (2012) 6419-6423.
- [5] S. Lim, D. Han, K. Kim, S. Lee, S. Yoo, *Cu-based multilayer transparent electrodes: a low cost alternative to ITO electrodes in organic solar cells,* Solar

Energy Materials & Solar Cells 101 (2012)
170-175.

[6] Jean Christian Bernède, Linda Cattin, Mustapha Morsli, *About MoO₃ as buffer layer inorganic optoelectronic devices*, Technology Letters Vol.1, No.2 (2014) 5-17.

[7] G. Leftheriotis, P. Yianoulis, D. Patrikios, *Deposition and optical properties of optimized ZnS/Ag/ZnS thin films for energy saving applications*, Thin Solid Films, 306 (1997) 92-99.

[8] X. Liu, X. Cai, J. Qia, J. Mao, N. Jiang, *The design od ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films*, Thin Solid Films 441 (2003) 200-206.

[9] G. Haacke, *New figure of merit for transparent conductors*, Journal of Applied Physics 47 (1976) 4086.